

Исследование устойчивости пересыщенных растворов формиата натрия

С.В. Лановецкий

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

Аннотация: Формиат натрия является достаточно востребованным продуктом в ряде областей промышленности. На сегодняшний день не существует самостоятельного производства NaHCOO , так как он синтезируется в процессе производства пентаэритрита и является побочным продуктом данной технологии. Для получения формиата натрия требуемого качества необходима дополнительная технологическая обработка продукта. Известно, что кристаллизационные процессы широко используются в технологии получения веществ реактивной квалификации, и первая стадия политермической кристаллизации в значительной мере оказывает существенное влияние на качество получаемого кристаллического продукта. В статье рассмотрены влияния гидродинамики, скорости охлаждения, температуры насыщения и концентрации пентаэритрита на устойчивость пересыщенных растворов формиата натрия к переохлаждению. Получены математические уравнения, адекватно описывающие выявленные особенности протекания процесса. Найденные зависимости следует учитывать в технологии очистки формиата натрия кристаллизационным методом.

Ключевые слова: формиат натрия, ширина метастабильной зоны, политермическая кристаллизация, пересыщение, примеси пентаэритрита.

Введение

Формиат натрия (NaHCOO) широко используется в качестве противоморозной добавки в технологии получения железобетонных конструкций [1], в кожевенной промышленности как агент в преддубильных операциях [2], в качестве компонента в противогололедных материалах для снижения коррозионного воздействия машин и объектов дорожного строительства [3], а так же в нефтегазодобывающей промышленности [4,5]. Формиат натрия реактивной квалификации нашел свое применение в качестве восстановителя в органическом синтезе [6,7] и как сырьё для производства муравьиной кислоты [8]. Во всех указанных областях к формиату натрия предъявляются различные требования к качественному составу кристаллического продукта, от которых зависят различные сферы его применения.

Получение формиата натрия тесно связано с проблемами его очистки от посторонних примесей [9,10]. Все дело в том, что на сегодняшний день не

существует самостоятельного производства NaHCOO , так как он синтезируется в процессе производства пентаэритрита и является побочным продуктом данной технологии.

В связи с этим, для получения NaHCOO требуемой чистоты необходима дополнительная технологическая обработка продукта.

Процессы кристаллизации широко используются в технологии получения веществ реактивной квалификации [11,12]. Управляя данным процессом, возможно получение высококачественного продукта при минимальных материальных и энергетических затратах.

Формиат натрия, как известно, имеет положительный температурный коэффициент растворимости. Данная особенность этого продукта позволяет выделять его из растворов при помощи политермической кристаллизации.

В процессе охлаждения насыщенного раствора, кристаллическая фаза целевого продукта начинает формироваться только при достижении определенного пересыщения. Условия создания пересыщения, в последующем, оказывают значительное влияние на качественный и количественный состав кристаллизата. Таким образом, на основании вышеизложенного целью работы явилось исследование влияния различных факторов на устойчивость раствора формиата натрия к переохлаждению.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был использован раствор, приготовленный из формиата натрия марки ХЧ.

Процесс изучения ширины метастабильной зоны растворов формиата натрия различных концентраций (42 – 62 мас. %) осуществляли в стеклянном кристаллизаторе с водяной рубашкой объемом 100 мл. Для оценки влияния гидродинамических условий на устойчивость раствора к переохлаждению использовали пропеллерную мешалку WiseStir с цифровым управлением (модель HT50DX). Частота вращения мешалки регулировалась в диапазоне

от 0 до 1000 мин⁻¹. Температуру в кристаллизаторе поддерживали при помощи термостата программного охлаждения фирмы «Medinden» с точностью 0,1°C.

Для оценки устойчивости растворов формиата натрия в экспериментах определяли величину предельного переохлаждения и пересыщения, при которых начинается массовое выпадения кристаллов целевого продукта.

В процессе проведенных исследований получены данные по влиянию гидродинамики перемешивания (в диапазоне от 0 до 600мин⁻¹), скорости охлаждения (0,2÷2,7°C/мин), температуры кристаллизации (15÷100°C), добавок пентаэритрита (0÷0,2 мас.%) и затравки (0÷6 мас.%), на устойчивость раствора формиата натрия к переохлаждению.

Результаты и их обсуждение

Результаты по влиянию гидродинамического воздействия на устойчивость раствора NaHCOO при температуре насыщения ($T_{нас}$) раствора = 80°C, представлены рис. 1.

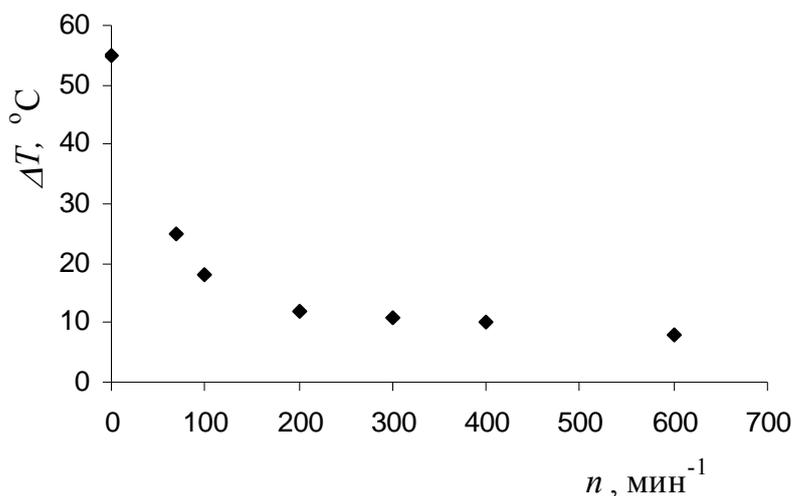


Рис. 1. – Зависимость величины переохлаждения раствора (ΔT) от гидродинамического воздействия

Анализ данных, представленных на рисунке, показал, что рост интенсивности гидродинамического воздействия приводит к

экспоненциальному снижению устойчивости раствора к переохлаждению. Механическая энергия, сообщаемая пересыщенному раствору формиата натрия, увеличивает количество столкновений дозародышевых кластеров, что сопровождается интенсификацией формирования кристаллических кластеров формиата натрия критического размера, растущих далее спонтанно до видимых глазом частиц. Влияние гидродинамического воздействия (n) на устойчивость пересыщенных растворов (ΔT) формиата натрия имеет вид экспоненты и описывается следующим уравнением:

$$\Delta T = a + b \exp(-n/c) \quad (1)$$

где $a = 8,99$; $b = 46,04$; $c = 66,13$ - эмпирические константы.

Влияние частоты вращения перемешивающего устройства на устойчивость раствора формиата натрия к переохлаждению при различных температурах насыщения представлено на рис. 2.

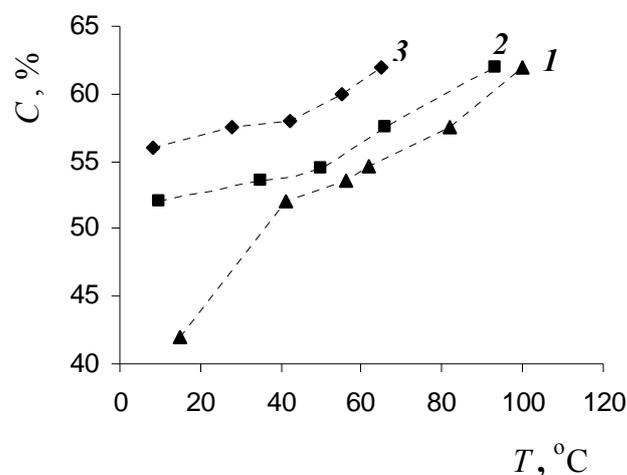


Рис. 2. – Границы метастабильной устойчивости раствора при скорости охлаждения $2,7 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$: 1 – кривая растворимости формиата натрия,

2 – граница метастабильности раствора при $n=100 \text{ мин}^{-1}$,

3 – граница метастабильности раствора без перемешивания

Перемешивание пересыщенного раствора NaHCOO приводит к значительному сужению границ его метастабильной устойчивости.

В качестве математического описания процесса пересыщения можно использовать уравнение, предложенное Ахумовым Е.И. [13]

$$\lg C = b \cdot \lg C_o + a \quad (2)$$

где a , b – константы; C – предельная концентрация пересыщенного раствора NaHCO_3 , C_o – растворимость формиата натрия в воде.

Используя данную зависимость можно установить предельные пересыщения раствора формиата натрия при различных условиях проведения процесса кристаллизации.

$$C = 10^{(b \cdot \lg C_o + a)} \quad (3)$$

В табл. 1 представлены константы a и b для растворов подвергающихся гидрадинамическому воздействию ($n = 100 \text{ мин}^{-1}$) и растворов без перемешивания ($n = 0$).

Таблица №1

Эмпирические константы уравнения (3)

Константы	Раствор NaHCO_3	
	$n = 100 \text{ мин}^{-1}$	$n = 0$
a	0,95	1,41
b	0,49	0,21

Скорость охлаждения раствора также оказывает значительное влияние на его устойчивость к переохлаждению. С ростом скорости охлаждения раствора возрастает граница его метастабильной устойчивости к переохлаждению. Так, с увеличением скорости охлаждения раствора, практически, в 14 раз (с 0,2 до 2,7 °С/мин) величина предельного переохлаждения раствора увеличилась с 6 до 11°С, то есть почти в 2 раза.

Характер влияния температуры насыщения раствора и гидродинамического воздействия на относительное предельное пересыщение (δ) представлен на рис. 3.

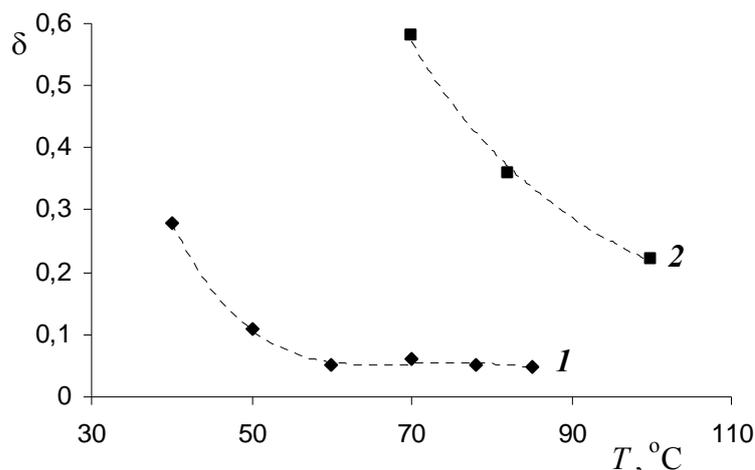


Рис. 3. – Влияние температуры насыщения раствора NaHCO_3 и интенсивности гидродинамического воздействия на величину относительного предельного пересыщения (δ): 1 – с перемешиванием раствора ($n=100 \text{ мин}^{-1}$), 2 – без перемешивания

Как видно из анализа рисунка, величина относительного пересыщения раствора уменьшается с увеличением его температуры насыщения. Причем в растворах, подвергнутых гидродинамическому воздействию, эта зависимость выражена менее значительно, чем в растворах находящихся в покое. Известно [14], что рост температуры повышает скорость формирования кристаллических зародышей не только вследствие уменьшения их критического размера, но также и в результате уменьшения гидратации ионов, что способствует процессу их агломерации в зародыши. Кроме того повышение температуры позволяет уменьшить поверхностное натяжение между жидкой фазой раствора и формирующейся твердой фазой кристаллического кластера, что в свою очередь способствует снижению работы затраченной на формирование новой кристаллической поверхности.

Зависимость относительного пересыщения раствора формиата натрия от температуры насыщения удовлетворительно описывается уравнением:

$$\delta = K_1 \exp(K_2/T) \quad (4)$$

где K_1 и K_2 эмпирические константы (табл. 2)

Таблица №2

Константы уравнения (4)

Константы	Раствор NaHCOO	
	$n = 100 \text{ мин}^{-1}$	$n = 0$
K_1	0,005	0,044
K_2	157,526	167,099

Из анализа данных табл. 2 следует, что с увеличением абсолютного значения константы K_2 увеличивается устойчивость раствора к переохлаждению, а значение константы K_1 показывает, как сильно оказывает влияние на изменение величины относительного пересыщения температура насыщения раствора. Так, в пересыщенных растворах NaHCOO, охлаждаемых в состоянии покоя, температурное влияние на пересыщение выражено более сильно по сравнению с растворами, подвергнутыми гидродинамическому воздействию. Как следствие, значение абсолютных величин константы K_1 в растворах охлаждаемых в состоянии покоя выше.

Влияние концентрации пентаэритрита (x), дополнительно вводимого в раствор, на устойчивость раствора формиата натрия к переохлаждению представлено на рис. 4.

Введение в насыщенный раствор формиата натрия добавки пентаэритрита снижает границу устойчивости раствора к переохлаждению. Так, при увеличении концентрации пентаэритрита с 0 до 0,2 % величина устойчивости раствора к переохлаждения снижается в 3 раза.

Уменьшение устойчивости раствора формиата натрия в присутствии добавки пентаэритрита объясняется тем, что вводимое в раствор соединение гидратируется и способствует снижению степени гидратации основного вещества.

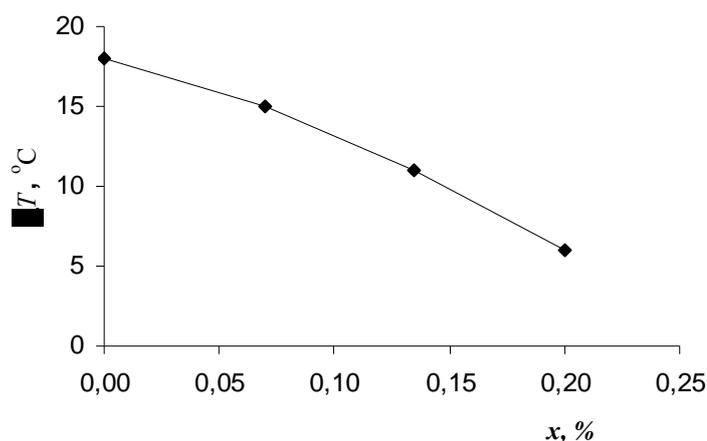


Рис. 4. – Зависимость устойчивости раствора от концентрации пентаэритрита

Таким образом, в результате исследований насыщенных растворов формиата натрия установлены основные зависимости влияния, гидродинамики, скорости охлаждения, температуры насыщения и концентрации пентаэритрита на устойчивость пересыщенных растворов к переохлаждению.

Литература

1. Замуруев О.В., Петрович О.М., Дубяков Т.В., Вовк А.И. Определение формиата и нитрита натрия методом парофазной газовой хроматографии в противоморозных добавках для бетонов и растворов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2015. Т.81. №4. С.15-17.
2. Состав для консервирования и дезинфекции кожевенного сырья: пат. 2142513 Рос. Федерация / Н. В. Григанова, И. А. Дудницкий, Г. Д. Волковский и др. № 98110550/12; заявл. 29.05.1998; опубл. 10.12.1999.
3. Ачкеева М. В., Романюк Н. В., Фролова Е. А. и др. О противогололедных свойствах хлоридов натрия, калия, магния, кальция, формиата натрия и солевых композиций на их основе // Химическая технология, 2014. Т.15. № 3. С. 139-142.

4. Shi, G., Xiong, H., Wang, J., Wang, H. Serial experimental research on sodium formate completion fluid system // *Drilling Fluid and Completion Fluid*, 2011. V.28 (6). pp. 30-31.
 5. Овчинников В.П., Яковлев И.Г., Сирин А.В. Совершенствование составов биополимерных ингибированных растворов для вскрытия продуктивных пластов // *Известия высших учебных заведений. Нефть и газ*, 2014. №2. С. 39-43.
 6. Li, J., Li, X., Wang, L., Hu, Q., Sun, H. C-Cl bond activation and catalytic hydrodechlorination of hexachlorobenzene by cobalt and nickel complexes with sodium formate as a reducing agent // *Dalton Transactions*, 2014. V.43 (18). pp. 6660-6666.
 7. Li, J., Zheng, T., Sun, H., Li, X. Selectively catalytic hydrodefluorination of perfluoroarenes by $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ with sodium formate as reducing agent and mechanism study // *Dalton Transactions*, 2013. V.42 (36). pp. 13048-13053.
 8. Zhao, G., Joó, F. Free formic acid by hydrogenation of carbon dioxide in sodium formate solutions // *Catalysis Communications*, 2011. V. 14(1). pp. 74-76.
 9. Кудряшова О.С., Кудрявцев П.Г., Котельникова М.В. Процессы извлечения неопентилгликоля из водно-органических систем. Часть I // *Инженерный вестник Дона*, 2014. №4-1 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2014/2738.
 10. Кудряшова О.С., Кудрявцев П.Г., Котельникова М.В. Процессы извлечения неопентилгликоля из водно-органических систем. Часть II // *Инженерный вестник Дона*, 2014. №4-2 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4p2y2014/2745.
 11. Лановецкий С.В., Пойлов В.З., Косвинцев О.К. Технология получения гексагидрата нитрата магния реактивной квалификации // *Химическая промышленность сегодня*, 2010. № 4. С. 35-39.
-

12. Лановецкий С.В. Физико-химические основы технологии получения гексагидрата нитрата марганца высокой чистоты // Химия в интересах устойчивого развития, 2011. Т. 19. № 3. С. 273-279.
13. Ахумов Е.И. Исследование пересыщенных водных растворов солей. Труды ВНИИГ, 1960. В. 42. С. 1-128.
14. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М.: Химия. 1968. 304 с.

References

1. Zamuruev O.V., Petrovich O.M., Dubyakov T.V., Vovk A.I. Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov (Rus), 2015. Vol.81. №4. pp.15-17.
2. N. V. Griganova, I. A. Dudnitskiy, G. D. Volkovskiy i dr. Sostav dlya konservirovaniya i dezinfektsii kozhevennogo syr'ya [Ingredients for preservation and disinfection of raw hides]: pat. 2142513 Ros. Federatsiya. № 98110550/12; zayavl. 29.05.1998; opubl. 10.12.1999.
3. Achkeeva M. V., Romanyuk N. V., Frolova E. A. et al. Khimicheskaya tekhnologiya (Rus), 2014. Vol.15. № 3. pp. 139-142.
4. Shi, G., Xiong, H., Wang, J., Wang, H. Drilling Fluid and Completion Fluid, 2011. V.28(6). pp. 30-31.
5. Ovchinnikov V.P., Yakovlev I.G., Sirin A.V. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Neft' i gaz (Rus), 2014. №2. pp. 39-43.
6. Li, J., Li, X., Wang, L., Hu, Q., Sun, H. Dalton Transactions, 2014. V.43 (18). pp. 6660-6666.
7. Li, J., Zheng, T., Sun, H., Li, X. Dalton Transactions, 2013. V.42 (36). pp. 13048-13053.
8. Zhao, G., Joó, F. Catalysis Communications, 2011. V. 14(1). pp. 74-76.
9. Kudryashova O.S., Kudryavtsev P.G., Kotel'nikova M.V. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2014. №4-1 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2014/2738.



10. Kudryashova O.S., Kudryavtsev P.G., Kotel'nikova M.V. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2014. №4-2 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4p2y2014/2745.
11. Lanovetskiy S.V., Poylov V.Z., Kosvintsev O.K. Khimicheskaya promyshlennost' segodnya (Rus), 2010. № 4. pp. 35-39.
12. Lanovetskiy S.V. Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya (Rus), 2011. T. 19. № 3. pp. 273-279.
13. Akhumov E.I. Trudy VNIIG, 1960. V. 42. pp. 1-128.
14. Matusevich L.N. Kristallizatsiya iz rastvorov v khimicheskoy promyshlennosti [Crystallization from solutions in chemical industries]. M.: Khimiya. 1968. 304 p.