

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего профессионального образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

ГИГРОСКОПИЧНОСТЬ И СЛЁЖИВАЕМОСТЬ РАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ

монография

Издательство
Томского политехнического университета
2011

УДК 24.12
ББК 54-38
Т35

Терещенко А.Г.

Т35 Гигроскопичность и слёживаемость растворимых веществ: монография / А.Г.Терещенко; Томский политехнический университет. – Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 79 с.

В монографии впервые четко изложены гигроскопические свойства твердых растворимых веществ (солей, минеральных удобрений) с точки зрения термодинамики водных растворов. Показано принципиальное различие влияния гетерогенных и гомогенных примесей на изотермы абсорбции паров воды техническими продуктами. Гигроскопические процессы и процессы слёживаемости растворимых веществ рассматриваются как две стороны одного и того же массообменного процесса, в котором участвуют газовая, жидкая и твердая фазы. Теоретически и экспериментально доказывается, что сильно гигроскопичные добавки обладают антислёживающим эффектом, приводятся примеры их применения. В приложении приведены значения гигроскопических точек 227 веществ.

Издание предназначено для инженерно-технических и научных работников, занимающихся исследованием качества растворимых веществ, их гигроскопичностью и слёживаемостью, а также для преподавателей и студентов химико-технологических специальностей вузов и колледжей направления 240100 «Химическая технология».

УДК 24.12
ББК 54-38

Рецензенты

Доктор технических наук, профессор
заведующий кафедрой общей химической технологии ИПР «ТПУ»
В.В. Коробочкин

Доктор химических наук, профессор
заведующий кафедрой Томского государственного университета
Г.М. Мокроусов

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2011
© Терещенко А.Г., 2011
© Оформление. Издательство
Томского политехнического
университета, 2011

СОДЕРЖАНИЕ

1. Гигроскопичность чистых веществ.....	5
1.1. Общие сведения.....	5
1.2. Гигроскопичность чистого вещества.....	7
1.3. Кинетика влагопоглощения.....	17
2. Гигроскопические свойства технических продуктов.....	26
2.1. Общая характеристика чистого вещества и технического химического продукта.....	26
2.2. Гигроскопичность технического продукта с гетерогенной примесью.....	27
2.2.1. Изотерма абсорбции паров воды продукта с гетерогенной примесью.....	27
2.2.2. Диаграмма растворимости двух солей в воде.....	32
2.2.3. Совместное рассмотрение диаграммы растворимости двух солей и изотермы абсорбции.....	35
2.3. Гигроскопичность продукта с гомогенной примесью.....	39
2.4. Технические продукты с двумя примесями и более.....	41
2.5. Кинетика поглощения паров воды из воздуха техническим продуктом.....	45
2.6. Адсорбция и абсорбция растворимых веществ.....	48
3. Взаимосвязь гигроскопичности и слеживаемости растворимых веществ.....	51
3.1. Основной механизм слеживаемости растворимых веществ.....	51
3.2. Взаимосвязь гигроскопичности и слеживаемости растворимых веществ.....	55
3.3. Антислеживающие гигроскопичные добавки.....	59
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	69

Монография посвящена гигроскопичности растворимых твердых веществ, в частности влиянию примесей на гигроскопичность, которое рассматривается на основе термодинамики водных растворов. Рассмотрение гигроскопического процесса как сорбции паров воды, а процесса слёживаемости как десорбции паров воды, позволило увидеть во влиянии сильно гигроскопичных примесей антислёживающий эффект и тем самым обосновать требования к антислёживающим гигроскопичным добавкам.

Гигроскопические свойства веществ, так же как и, например, термические, определяют степень стабильности веществ в окружающей среде. Как термические свойства твердого вещества определяются, прежде всего, такой термодинамической характеристикой, как температура плавления, так и гигроскопические свойства определяются давлением паров воды над насыщенным раствором вещества. Но если теоретические основы термических свойств разработаны ещё в позапрошлом веке, то теоретические основы гигроскопичности до сих пор не излагались.

Гигроскопические процессы – это абсорбция паров твердым веществом. Абсорбция паров воды из воздуха, наряду с адсорбцией и хемосорбцией, упоминается в учебниках по физической химии. Однако если по адсорбции и хемосорбции написаны главы в учебниках и монографии, то по абсорбции паров воды их нет.

С влиянием примесей на гигроскопические свойства автор столкнулся в 1969 году, будучи студентом, при выполнении дипломной работы. Попытка найти литературу, с помощью которой можно было объяснить экспериментально обнаруженное разное влияние примесей на гигроскопические свойства, ничего не дала. Дальнейшие исследования проводились автором совместно с женой, Терещенко Ольгой Васильевной, в Томском политехническом институте им. С.М. Кирова в 1970 – 1980 годах. Данная монография написана на основе тех работ. Параллельно над этими проблемами работали научные коллективы как в нашей стране, так и за рубежом (Япония, Чехословакия, Великобритания, Германия, Польша и др.). Однако непонимание сильного влияния примесей и микропримесей на гигроскопические свойства технических продуктов (хотя бы и «химически чистых») не позволило им четко выделить

свойства «гигроскопически чистого вещества» и, следовательно, правильно оценить влияние примесей, перейти к термодинамике водных растворов.

Автор будет признателен за любые замечания по содержанию монографии, которые можно отправить по E-mail: tagniivn@tpu.ru.

1. Гигроскопичность чистых веществ

1.1. Общие сведения

Гигроскопичность – это свойство веществ поглощать влагу из воздуха [1]. Влагу из воздуха поглощают разные виды веществ и технических продуктов, например, цеолиты, полимеры, но в дальнейшем будем рассматривать только вещества, растворимые в воде.

Растворимые вещества (соль, сахар, аммиачная селитра и др.), поглощая влагу из воздуха, полностью растворяются в ней, то есть гигроскопический процесс для растворимых веществ – это абсорбция влаги из воздуха. Гигроскопические процессы с противоположной направленностью – десорбция воды, сушка. Влага, как правило, является вредной примесью и её уровень всегда контролируется в технических продуктах, выпускаемых промышленностью, то есть влага в этих продуктах всегда есть. Так как относительная влажность атмосферного воздуха постоянно изменяется, то знание гигроскопических свойств растворимых веществ и процессов, происходящих с ними, весьма актуально. Известны истории про отсыревший порох, про слёживаемость аммиачной селитры. Наверное, каждый из нас сталкивался с куском слежавшегося сахара или соли.

Гигроскопичность растворимых веществ характеризуется их гигроскопической точкой. Гигроскопическая точка – это относительная влажность воздуха, при которой вещество не поглощает влагу и не подсыхает [2]. Следствия из этого определения: если окружающий воздух будет иметь влажность ниже гигроскопической точки, то вещество будет подсыхать, если выше, то увлажняться. Количественно гигроскопическая точка ($h_{г.т.}$) определяется как равновесное давление паров воды над образцом вещества (P_{p-p}), отнесенное к давлению паров чистой воды (P_{H_2O}) при той же температуре, и выражается в процентах относительной влажности воздуха (% отн. вл. в.)

$$h_{г.т.} = (P_{p-p} / P_{H_2O}) * 100 \%. \quad 1.1$$

Давление над образцом имеет индекс «р-р», такой индекс поставлен в связи с тем, что образцы растворимых веществ обычно характеризуются определенной влажностью, и эта влага присутствует на кристаллах растворимого вещества в виде раствора. Таким образом, равновесное давление паров воды над образцом

продукта – это давление паров воды над раствором, причем насыщенным раствором по основному компоненту, так как раствор находится в равновесии с кристаллами на поверхности кристаллов.

Если проанализировать эту формулу, то обнаружим, что значение гигроскопической точки определяется давлением паров раствора, так как давление паров воды при определенной температуре – это константа (например, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 23,76$ мм. рт. ст. или 3167 Па при 25 °С). А вот давление воды над насыщенным раствором чистого вещества или технического продукта – это константа? Над раствором чистого вещества, конечно, константа.

У технического продукта раствор на поверхности его кристаллов будет содержать не только основное вещество, но и примеси и, скорее всего, состав раствора будет различным в зависимости от влажности продукта, от технологии получения, от конкретной партии. Следовательно, давление паров воды над таким раствором константой не будет. Реактив в баночке с квалификацией «х.ч.» (химический чистый) – это чистое вещество или технический продукт? Возьмем, например, азотнокислый натрий «х.ч.» по ГОСТ 4168-79. У него нормируется ряд примесей, таких, например, как ионы кальция (не более 0,002%), ионы магния (не более 0,001%). Если ионы пересчитать на нитраты магния и кальция, то в сумме получится 0,013% этих солей. Если влажность реактива 1 %, то содержание этих примесей в растворе будет в сумме 1,3 % (исходим из предположения, что эти примеси полностью перешли в раствор). Возможно, их содержание не повлияет на величину гигроскопической точки азотнокислого натрия, равную 74 % отн. вл. в. при 25 °С. Но, если влажность реактива 0,05 %, то суммарная концентрация только этих примесей в растворе может составлять 26 %, этом случае гигроскопическая точка продукта с такой влажностью будет существенно ниже 50 % отн. вл. в. Таким образом, $P_{\text{p-p}}$ в рассматриваемой формуле для технического продукта не является константой.

Уже такой простой анализ показывает, что гигроскопические свойства растворимых продуктов сильно зависят: а) от наличия примесей в продукте, б) от влажности продукта.

1.2. Гигроскопичность чистого вещества

Рассмотрим гигроскопичность чистого вещества. Чистое вещество определим как вещество (продукт), не содержащее примесей, а если и содержащее, то их влиянием на конкретное свойство можно пренебречь.

Для анализа гигроскопических свойств растворимого вещества рассмотрим систему «Вещество – влажный воздух» в равновесном (квазиравновесном) состоянии при увеличении относительной влажности воздуха (ϕ) от нуля до 100 % отн. вл. в.

Система состоит из газовой и конденсированной фаз, которые находятся в равновесии. В газовой фазе нас будут интересовать только пары воды. Конденсированная фаза может представлять собой:

- сухие кристаллы вещества;
- смесь кристаллов и насыщенного раствора;
- насыщенный раствор;
- ненасыщенный, разбавленный раствор.

Рассмотрим зависимость равновесного количества поглощаемых паров воды сухим веществом (влажность вещества – W) от относительной влажности воздуха, то есть изотерму абсорбции паров воды чистым растворимым веществом (рис. 1.1) [3].

$$W = M_{\text{H}_2\text{O}}^* \cdot 100 / M_{\text{в-ва}} \cdot \% \text{ масс.}, \quad 1.2$$

где $M_{\text{H}_2\text{O}}$ – масса поглощенных паров воды, в граммах; $M_{\text{в-ва}}$ – масса сухого вещества, в граммах.

Начало графика изотермы будет совпадать с началом координат: в равновесии с сухим воздухом ($\phi = 0$ % отн. вл. в.) может быть только сухое вещество ($W = 0$ %), просто в этот момент в системе нет воды.

Начинаем увеличивать относительную влажность воздуха. Рассмотрим равновесие в системе в некоторой точке i ($\phi_i < h_{\text{г.т.}}^*$, где $h_{\text{г.т.}}^*$ – гигроскопическая точка чистого вещества). В газовой фазе влага есть, но есть ли она в конденсированной фазе? Предположим, что она появилась, вещество увлажнилось, но в соответствии с определением гигроскопической точки, это может произойти только тогда, когда ϕ будет больше $h_{\text{г.т.}}^*$, а у нас ϕ ниже. Следовательно, предположение, что вещество увлажнилось не верно, в точке i конденсиро-

ванная фаза не может содержать гигроскопическую (абсорбированную) влагу в равновесных условиях. Таким образом, вещество будет сухим при любой относительной влажности воздуха ниже $h_{гг}^*$. Даже если чистое вещество было влажным, то оно обязательно (рано или поздно) высохнет полностью до нуля при любой относительной влажности воздуха, которая будет ниже его гигроскопической точки.

Рассмотрим некоторые условия, связанные с изучением гигроскопических свойств растворимых веществ, чтобы в дальнейшем не возникало лишних вопросов.

Хотя мы будем рассматривать влагосодержание (содержание массы влаги в продукте, отнесенное к массе сухого вещества, в % масс.) веществ в широком диапазоне значений, но с практической точки зрения нас будет интересовать влагосодержание веществ от 0,05 до 5 % – это обычное влагосодержание технических продуктов. Отметим, что численные значения влагосодержания и значения влажности (содержание массы влаги в продукте, отнесенное к массе влажного вещества, в % масс.) веществ в этом диапазоне мало отличаются друг от друга.

Если влагосодержание измеряем взвешиванием на обычных аналитических весах (в граммах до 4 знака после запятой) и обычных навесках (примерно 1 – 2 грамма), то чувствительность метода измерения влагосодержания (влажности) составит порядка 0,01 – 0,02 % масс., и этого достаточно для достоверности проводимых исследований.

Гигроскопический процесс для растворимых веществ – абсорбция влаги из воздуха. Существует еще адсорбция, когда сорбция влаги осуществляется только поверхностью твердого вещества, но при мономолекулярной адсорбции для растворимых веществ адсорбция составляет менее 0,01 % масс. [4], то есть не превышает чувствительности методики измерения влагосодержания веществ. Поэтому, рассматривая гигроскопичность растворимых веществ, не будем вспоминать про адсорбцию, так как ее вклад в общую сорбцию пренебрежимо мал.

Постепенно увеличивая влажность воздуха в системе, мы перемещаемся по линии $W = 0$ % и подходим к точке Б. Когда φ станет чуть выше $h_{гг}^*$, то часть воды из газовой фазы переместится в конденсированную фазу в соответствии со следствием определения гигроскопической точки. После установления

равновесия в системе получим: $\varphi = h_{г.т.}^*$, а $W \approx 0$, влагосодержание конденсированной фазы больше нуля на минимальную величину (ниже чувствительности метода определения влажности), и мы попадаем в точку Б на изотерме (рис. 1.1). Она интересна тем, что в ней на кристаллах вещества появляется первая микрокапля насыщенного раствора.

В точке Б конденсированная фаза содержит минимальное количество воды в виде насыщенного раствора, и равновесная относительная влажность воздуха над этим раствором равна $h_{г.т.}^*$.

Добавим существенное количество паров воды в систему. После установления равновесия (точка j) вся вода, добавленная в газовую фазу системы, переместится в конденсированную фазу. При этом относительная влажность в системе (φ) не изменится, останется равной $h_{г.т.}^*$, а влагосодержание будет иметь вполне определенную измеряемую величину W_j . В установившемся равновесном состоянии конденсированная фаза будет представлять собой смесь кристаллов и насыщенного раствора.

Продолжая добавлять понемногу пары воды в систему и каждый раз после этого добиваясь установления равновесия в системе, мы будем двигаться строго вертикально вверх (рис. 1.1), так как W будет увеличиваться, а φ будет всегда равна $h_{г.т.}^*$. Как при W_j , так и при W_k насыщенный раствор вещества будет иметь один и тот же состав и его характеристики будут неизменны, в частности, относительное давление паров воды над насыщенным раствором будет равно $h_{г.т.}^*$. Будет меняться только соотношение между кристаллами и раствором в конденсированной фазе.

Добавляя пары воды в систему, мы дойдем до такого состояния, когда в системе останется последний не растворившийся микрокристалл вещества, то есть мы попадем в точку А.

В точке А относительная влажность воздуха также равна $h_{г.т.}^*$, а конденсированная фаза содержит минимальное количество твердой фазы (кристаллов), меньше чувствительности метода определения. Но раствор является насыщенным, так как находится в равновесии с кристаллами вещества, хотя этих кристаллов минимальное количество. Таким образом, точка А характеризует насыщенный раствор ($h_{г.т.}^*$, W^* , индекс * относится к насыщенному раствору чистого вещества). Состав этого раствора можно принять равным составу конден-

сированной фазы, причем влагосодержание вещества (W^*), соответствующее насыщенному раствору, равно величине, обратной растворимости вещества в воде.

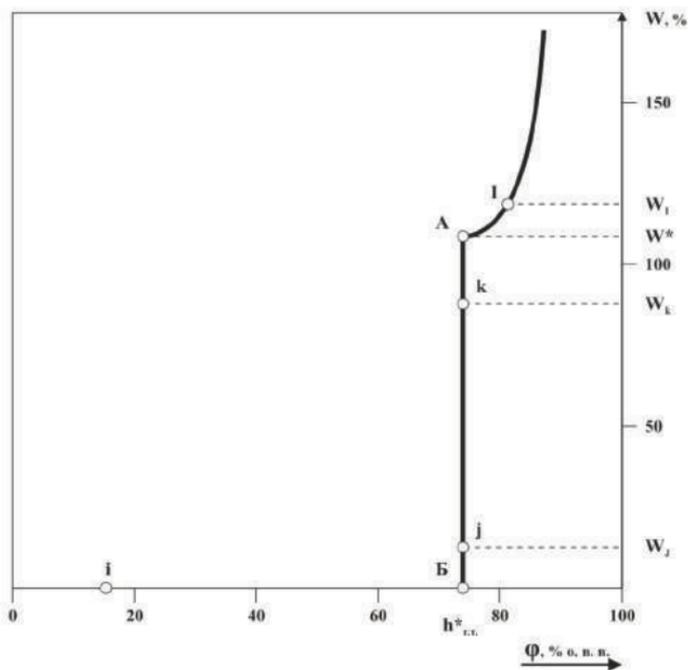


Рис. 1.1. Зависимость равновесного количества поглощаемых паров воды веществом (W) от относительной влажности воздуха (ϕ).
Изотерма абсорбции паров воды гигроскопически чистым растворимым веществом.

$$W^* = 100 * 100\% / S, \quad 1.3$$

где S – растворимость вещества в граммах на 100 грамм воды.

$$W^* = (100 * 100\% / a^S) - 100\% \quad 1.4$$

где a^S – растворимость вещества в граммах на 100 грамм раствора.

$$W^* = 1000 * 100\% / m / M_m, \quad 1.5$$

где m – моляльность насыщенного раствора вещества, в молях на 1000 грамм воды, M_m – масса моля вещества в граммах.

Если в системе, находящейся в состоянии А, увеличить относительную влажность воздуха, то часть влаги из

газовой фазы перейдет в конденсированную фазу, и после растворения последнего кристалла конденсированная фаза системы будет представлена только раствором, причем уже ненасыщенным (рис. 1.1, точка 1). Равновесная относительная влажность воздуха в системе будет выше $h_{г.г.}^*$. При дальнейшем увеличении относительной влажности воздуха в системе и дальнейшем поглощении паров воды из воздуха концентрация раствора будет уменьшаться, а влагосодержание (W°) увеличиваться. При приближении относительной влажности воздуха к 100 % отн. вл. в. концентрация раствора стремится к нулю, а влагосодержание – к бесконечности. Но это уже гигроскопичность не вещества, а разбавленного раствора.

На практике приходится сталкиваться с состояниями конденсированной фазы, когда влагосодержание вещества имеет вполне определенную величину, то есть в районе точки j рис. 1.1.

Рассмотрим состояние системы между точками Б и А. Так как относительная влажность воздуха, соответствующая этим точкам, одинакова, то линия БА идет строго вертикально. Конденсированная фаза состоит из кристаллов и насыщенного раствора. Раствор состоит только из воды и вещества, так как ничего другого в рассматриваемой системе нет. Количество насыщенного раствора в конденсированной фазе меняется от минимального ($W_B \approx 0$) в точке Б, где этот раствор находится в виде микрокапли на кристаллах, до максимального ($W_A \approx W^*$) в точке А, где конденсированная фаза представлена практически только раствором, который находится в равновесии с микрокристаллом. Но в любом случае раствор будет находиться в равновесии с твердой фазой, то есть он будет насыщенным. Насыщенный раствор чистого вещества, находящийся при определенной температуре, характеризуется определенной концентрацией растворенного вещества, и, соответственно, определенным давлением паров воды над раствором. На данном этапе рассуждений для нас важно отметить, что состав раствора и давление над ним не зависят от соотношения между жидкой и твердой фазами, пока обе фазы существуют хотя бы в минимальном количестве в рассматриваемой системе.

В целом анализируя изотерму абсорбции мы можем сказать, что при $\phi = h_{г.г.}^*$ на изотерме сорбции наблюдается разрыв

(неопределенность) графика, и если при других относительных влажностях воздуха каждому значению ϕ соответствует определенное значение W , то при $\phi = h_{г.т}^*$ существует неопределенность в значении равновесного W . Мы знаем только интервал значений W , который лежит между 0 и W^* , то есть равновесное влагосодержание может быть 0,05, 5 или 50 %.

Таким образом, **гигроскопические свойства чистого вещества определяются свойствами его насыщенного раствора** (гигроскопической точкой ($h_{г.т}^*$) и влагосодержанием вещества (W^*), соответствующим насыщенному раствору), которые являются константами при определенной температуре [5].

Введем понятие «**гигроскопически чистое вещество**» – это такое вещество, которое имеет рассмотренную выше изотерму абсорбции. При относительной влажности воздуха ниже его гигроскопической точки гигроскопически чистое вещество не поглощает влагу из воздуха.

На рис. 1.1 было рассмотрено графическое представление изотермы абсорбции конкретного вещества: натрий азотнокислый. Эта же изотерма абсорбции может быть представлена в табличной форме – табл. 1.1 [6]. Следует обратить внимание на то, что в таблице вертикальный участок изотермы, соответствующий гигроскопической точке, представлен в виде двух колонок с одинаковым значением относительной влажности воздуха.

Таблица 1.1

Изотерма абсорбции паров воды нитратом натрия при 25 °С

Относительная влажность воздуха, ϕ , % отн. вл. в.	73,9	73,9	74,0	75,0	76,0	78,0	80,0	85,0
Равновесное влагосодержание, W , % масс.	0	108,6	109,1	114,5	120,2	133,0	148,4	205,2

Графическое представление более наглядно, но в качестве справочного материала лучше табличное представление изотермы абсорбции с конкретными значениями величин. Сведения о гигроскопических точках 227 веществ приведены в приложении.

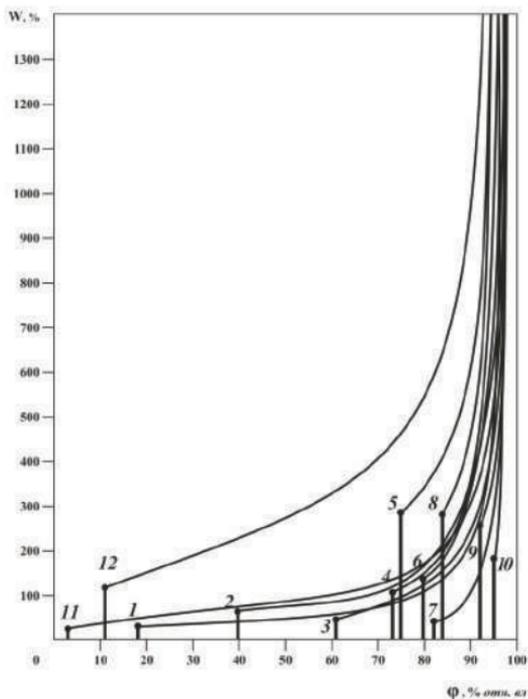


Рис. 1.2. Изотермы абсорбции паров воды некоторыми солями при 25 °С.

1 – ZnI_2 , 2 – NaI , 3 – NH_4NO_3 , 4 – $NaNO_3$, 5 – $NaCl$, 6 – $(NH_4)_2SO_4$,
 7 – $AgNO_3$, 8 – KCl , 9 – KNO_3 , 10 – $Pb(NO_3)_2$, 11 – $2ZnCl_2 \cdot 3H_2O$, 12 – $LiCl \cdot H_2O$

О взаимосвязи влагосодержания насыщенных растворов и гигроскопических точек чистых веществ. Давление паров воды над насыщенными растворами растворимых веществ не нулевое и не равно давлению паров воды над чистой водой, оно находится между этими величинами. Соответственно, значения гигроскопических точек растворимых веществ лежат между 0 и 100 % относительной влажности воздуха. Есть общее правило: сильно растворимые вещества более гигроскопичны, мало растворимые вещества (вещества с большими значениями W) менее гигроскопичны. Гигроскопические точки плохорастворимых веществ очень близки к 100 %.

На рис 1.2 приведены изотермы абсорбции распространенных солей, построенные по данным [5, 7]. Видно, что изменение влагосодержания как насыщенных (W^*), так и разбавленных (W^ϕ)

растворов от относительной влажности воздуха не имеет простой четкой зависимости, наблюдается очень широкий разброс данных. Можно увидеть только общую тенденцию: от области низких значений W и ϕ по гиперболической кривой к области высоких W и ϕ .

Простая взаимосвязь между значениями влагосодержаний насыщенных растворов W^* (обратной растворимостью вещества в воде) и гигроскопических точек $h_{гг.}^*$ веществ четко не проявляется, даже для веществ с одинаковыми химическими свойствами, например, для галогенидов метиламмония рис. 1.3 [8]. Можно отметить, что более низкие гигроскопические точки у веществ с несимметричными молекулами (катионами), для таких веществ в определенной группе соединений обычно наблюдаются и более низкие температуры плавления.

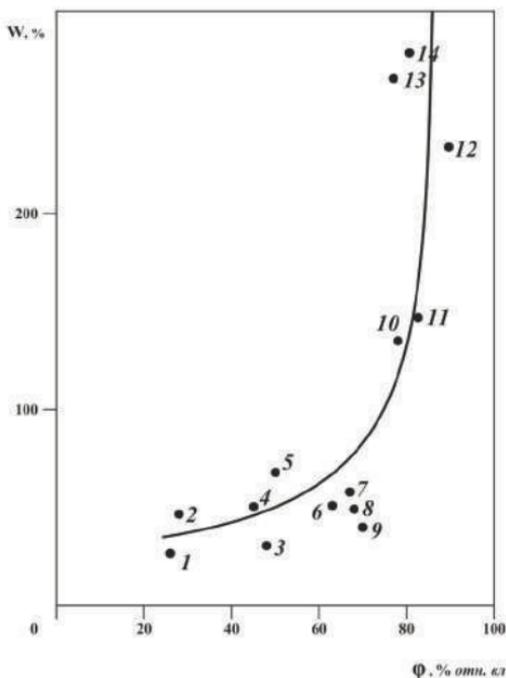


Рис. 1.3. Зависимость влагосодержания насыщенных растворов от их гигроскопических точек

на примере галогенидов метиламмония при 20 °С.

1 – $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$, 2 – $(\text{CH}_3)_3\text{NHCl}$, 3 – $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Br}$, 4 – $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$,
 5 – $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$, 6 – $(\text{CH}_3)_3\text{NHBr}$, 7 – NH_4I , 8 – $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, 9 – $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{I}$,
 10 – NH_4Br , 11 – $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$, 12 – $(\text{CH}_3)_3\text{NHI}$, 13 – NH_4Cl , 14 – $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$.

Влияние температуры на значение гигроскопической точки. Это влияние сильно связано с аналогичной зависимостью растворимости солей от температуры. Например, для нитрата натрия при увеличении температуры значение гигроскопической точки, а также и влагосодержание, заметно снижаются. Для хлорида натрия, растворимость которого слабо зависит от температуры, значение гигроскопической точки мало меняется от температуры, остается практически постоянным в пределах погрешности измерения.

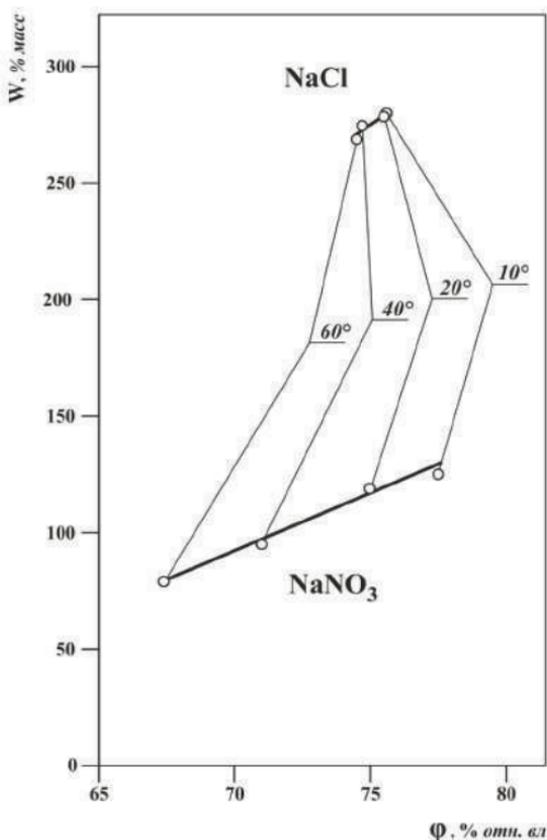


Рис. 1.4. Влияние температуры на свойства насыщенных растворов нитрата натрия и хлорида натрия.

Изменение гигроскопической точки – по горизонтальной оси, изменение влагосодержания – по вертикальной оси.

Значение растворимости при оценке гигроскопических свойств. Из графиков на рис. 1.2 видно, что влагопоглощение для

многих веществ составляет десятки, сотни процентов. Если вещество поглощает влагу из воздуха при относительной влажности воздуха выше гигроскопической точки вещества, то в этом случае вещество полностью растворится в поглощаемой влаге еще до достижения равновесного влагопоглощения. На практике это случается редко, так как процесс влагопоглощения достаточно длителен, поэтому может быть обнаружен, и контакт продукта с влажным воздухом прекращен. Кроме того, чаще уже малоинтересно, десятки или сотни процентов воды поглощены продуктом, потому что даже после увлажнения до 5 % раствор с кристаллов стекает, продукт необходимо сушить либо браковать.

При таком «небольшом» (5 %) количестве поглощенной влаги для характеристики гигроскопических свойств чистого вещества существенное значение приобретает его растворимость в воде.

Рассмотрим увеличение влагосодержания до 5 % таких веществ, как хлорид калия и нитрат серебра, имеющих примерно равные величины гигроскопических точек, но разную растворимость: $S_{\text{KCl}} = 36 \text{ г} / 100 \text{ г}$ воды, $S_{\text{AgNO}_3} = 250 \text{ г} / 100 \text{ г}$ воды. Этим значениям растворимости соответствует эквивалентное влагосодержание вещества в насыщенном растворе: $W_{\text{KCl}} = 100 * 100\% / 36 = 278 \%$ и $W_{\text{AgNO}_3} = 100 * 100\% / 250 = 40 \%$ соответственно. Влагосодержание 5 % в этих продуктах приведет к тому, что в жидкую фазу перейдет 1,8 % хлорида калия и 12,5 % нитрата серебра, а соотношения между жидкой и твердой фазами будут равны 1:15 и 1:5. То есть если хлорид калия, содержащий 5 % влаги, это влажный кристаллический продукт, то нитрат серебра с 5 % влаги – это уже не твердый продукт, а суспензия, которая может течь и пр.

Таким образом, для полной характеристики гигроскопичности чистого вещества полезно знать не только его гигроскопическую точку, но и растворимость в воде.

Активность воды. В термодинамике, в частности в термодинамике растворов, вместо понятия «гигроскопическая точка» используется понятие «активность воды» в растворе – α_w .

$$\alpha_w = P_{p-p} / P_{\text{H}_2\text{O}} = h_{p-p} / 100\% \quad 1.6$$

для насыщенного раствора

$$\alpha_w^* = P_{\text{нас.}} / P_{\text{H}_2\text{O}} = h_{\text{г.т.}}^* / 100\%, \quad 1.7$$

где α_w^* - активность воды в насыщенном растворе чистого вещества.

То есть активность воды – это давление паров воды над об-

разцом любой природы, отнесенное к давлению паров воды над чистой водой при той же температуре.

Активность воды – это единая термодинамическая характеристика воды, находящейся как в растворе, так и в газовой фазе, или твердой фазе. Активность воды выражается в безразмерных относительных единицах.

Активность воды в воздухе – это термодинамическая величина, определяющая, в частности, направление движения и движущую силу процессов перемещения молекул воды в воздухе или в растворе. Пары воды перемещаются из области пространства с высокой активностью воды в область с низкой активностью воды до тех пор, пока активность воды в этих областях не выровняется. Движущей силой процесса является разность активностей воды рассматриваемых областей пространства.

В дальнейшем термин «активность воды» в растворе и в воздухе будет использоваться как эквивалент относительной влажности воздуха или равновесной относительной влажности воздуха над раствором.

Понятие «активность воды» широко используется в пищевой промышленности и сельском хозяйстве [9, 10], так как обеспечивает дополнительную информацию (по сравнению с общей влажностью) о микробиологической, химической и ферментной стабильности скоропортящихся веществ, таких как продукты питания и семена.

1.3. Кинетика влагопоглощения

Рассмотрим систему «Вещество – влажный воздух» в неравновесном состоянии, когда относительная влажность воздуха выше, чем гигроскопическая точка вещества, при этом в целом система находится при одной температуре.

Из предыдущего параграфа известно, что если вещество и влажный воздух находятся в равновесии, то относительная влажность воздуха равна гигроскопической точке чистого вещества. Если относительная влажность воздуха в равновесной системе выше гигроскопической точки чистого вещества, то в равновесии с таким воздухом может быть только разбавленный раствор. Это то состояние системы, к которому она стремится, находясь в неравновесном состоянии при относительной влажности воздуха выше гигроскопической точки. Таким образом, если система находится в неравновесном состоянии, то в ней идет процесс погло-

щения паров воды из воздуха веществом, этот процесс является массообменным процессом. В общем виде массообменный процесс описывается формулой [11, стр. 17]

$$M = K' \cdot A \cdot \Delta \cdot \tau, \quad 1.8$$

где M – масса перенесенного вещества; K' – коэффициент скорости процесса; A – величина, к которой относят интенсивность процесса, например, площадь, через которую происходит перенос массы вещества; Δ – движущая сила процесса, для массообменных процессов это разность концентраций вещества; τ – время процесса.

Экспериментально определено, что при гигроскопическом процессе (если скорость движения воздуха над образцом можно принять за нулевую) процесс массопереноса в конденсированной фазе и на границе фаз проходят быстро. Лимитирующей стадией гигроскопического процесса является процесс молекулярной диффузии паров воды через слой неподвижного воздуха от источника паров воды с высокой активностью (например, атмосферный воздух) к приемнику паров с низкой активностью (увлажняющееся вещество). Масса паров воды (кг), проходящая через неподвижный воздух выражается в общем виде уравнением Фика [11, стр. 390]:

$$M = F \cdot D \cdot \tau \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (\alpha_w^\varphi - \alpha_w^*), \quad 1.9$$

где F – площадь сечения, через которую идет процесс, м^2 ; D – коэффициент диффузии паров воды в воздухе, $\text{м}^2/\text{с}$; τ – время процесса, с ; $P_{\text{H}_2\text{O}}$ – концентрация насыщенных паров воды при данной температуре, $\text{кг}/\text{м}^3$; α_w^φ – активность воды источника паров (в атмосфере); α_w^* – активность воды приемника паров (в воздухе, прилегающем к насыщенному раствору на поверхности кристаллов вещества); L – длина пути, на котором наблюдается изменение концентрации паров воды, м .

В Советском Союзе в 1947 году вышла книга «Физико-химические свойства порошкообразных и зернистых веществ» [2] по рассматриваемой теме. Автор этой книги, Н.Е. Пестов, привел удобный упрощенный вариант уравнения для расчета скорости увлажнения вещества в единицу времени, носящий его имя:

$$Q = K \cdot (h_b - h_{\text{г.т}}^*) / 100 \%, \quad 1.10$$

где K – коэффициент скорости поглощения влаги веществом; h_b – относительная влажность воздуха (источника паров), отн. вл.в.; $h_{\text{г.т}}^*$ – гигроскопическая точка вещества (приемник паров), отн. вл.в.

Согласно этому уравнению скорость поглощения влаги из воздуха прямо пропорциональна разности между относительной влажностью воздуха и гигроскопической точкой вещества. Так как $(\alpha_w^{\text{ф}} - \alpha_w^*) = (h_w - h_{\text{г.т.}}^*) / 100\%$, то из сравнения уравнений Фика и Пестова следует, что

$$K = F * D * P_{\text{H}_2\text{O}} / L, \quad 1.11$$

то есть, K – это характеристика процесса, установки, оборудования, тех условий, при которых происходит процесс увлажнения вещества.

Вернемся к неравновесной системе «Вещество – влажный воздух».

При относительной влажности воздуха в системе выше, чем гигроскопическая точка вещества, вещество будет увлажняться, поглощать влагу из воздуха. Если при этом размеры системы небольшие, а объемы конденсированной фазы и газовой фазы сравнимы, то через некоторое время система придет к равновесию за счет того, что относительная влажность воздуха снизится до значения гигроскопической точки, и процесс остановится.

Если мощность источника паров значительна, то процесс будет идти до тех пор, пока гигроскопическая точка конденсированной фазы не увеличит свое значение до величины относительной влажности, задаваемой в воздухе. При этом в равновесии будет не твердое вещество, а раствор, причем с концентрацией меньше насыщенного.

Последний процесс рассмотрим более подробно. Имеем герметичную систему, находящуюся при определенной температуре, в которой находятся сравнительно небольшой образец вещества и достаточно мощный источник влажного воздуха. Примером такой системы является лабораторная установка (солевой гигростат) для исследования гигроскопических свойств веществ, представляющая собой эксикатор, на дне которого находится порядка 100 – 200 грамм насыщенного раствора с не растворившимися кристаллами, а на подставке – несколько бюксов с исследуемым веществом, по 1 грамму в каждом. Насыщенный раствор задает относительную влажность воздуха в эксикаторе, вещество в бюксе поглощает влагу.

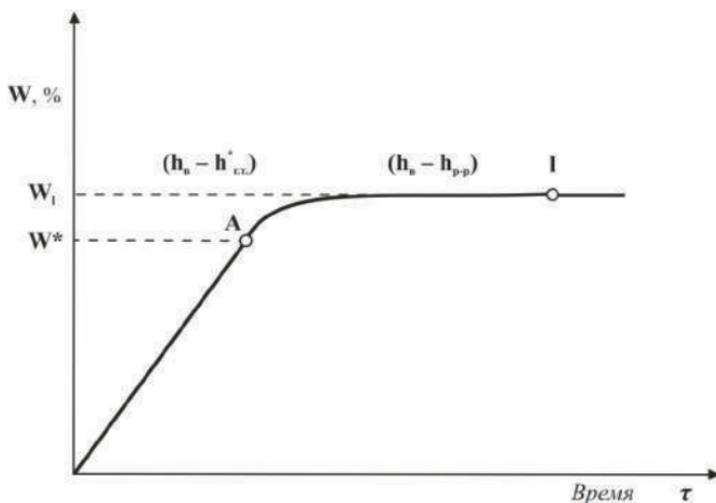


Рис. 1.5. Кинетика сорбции паров воды гигроскопически чистым веществом

Допустим, что вещество в бюксе изначально сухое. Но уже в первый момент процесса сорбции произойдет минимальное поглощение влаги, и на кристаллах вещества появится первая микрокапля раствора. Равновесная относительная влажность воздуха над микрокаплей будет равна гигроскопической точке вещества (рис. 1.1, точка Б). Скорость процесса сорбции в этот момент можно посчитать по формуле 1.10, дальнейшая абсорбция будет идти с той же скоростью (рис. 1.5), до тех пор пока состав конденсированной фазы не дойдет до точки А на изотерме сорбции чистого вещества (рис. 1.1). В этот момент исчезнет последний микрокристалл вещества. Далее процесс сорбции не остановится, но раствор в бюксе будет уже ненасыщенным. Величину $h_{ст}^*$ в формуле 1.10 надо заменить на $h_{р-р}$ (равновесная относительная влажность воздуха (гигроскопическая точка) над ненасыщенным раствором), которая будет выше $h_{ст}^*$ и в отличие от нее уже не будет постоянной, так как раствор будет разбавляться водой.

При дальнейшей сорбции паров воды значение гигроскопической точки ненасыщенного раствора образца будет возрастать, приближаясь к $h_{в}$, следовательно, разность относительных влажностей воздуха $(h_{в} - h_{р-р})$ в формуле 1.6 будет уменьшаться до нуля. Когда равновесное давление воды над раство-

ром образца в бюксе сравнивается давлением источника паров в эксикаторе, процесс остановится. Это состояние отражается точкой I на рис. 1.1 и 1.5, при этом влагосодержание образца будет равным W_1 .

Таким образом, данный массообменный процесс описывается одной формулой, но он имеет два разных периода.

Так как коэффициент K из уравнения Н.Е. Пестова определяется конструкцией прибора и режимом работы установки, то его значение, определенное в эксперименте по определенной методике измерения с одним веществом, можно использовать при расчетах скорости поглощения с другим веществом. Поэтому саму кинетику изучать не имеет смысла, она нужна только для того, чтобы зафиксировать конец процесса и определить равновесную концентрацию разбавленного раствора. Но эту равновесную концентрацию можно определить более экономичным способом [5].

Кинетику сорбции паров имеет смысл изучать, если стоит задача определить не гигроскопические свойства вещества, а характеристики процесса абсорбции на данной установке или процесса, связанного с упаковкой продукта, пленки на поверхности гранул.

Из выше изложенного можно сделать следующие выводы, касающиеся кинетики сорбции:

- если известны гигроскопические свойства чистого вещества ($h_{г.т.}^*$, W^*), конструкция прибора и режим увлажнения, то кинетика абсорбции описывается известными уравнениями массопереноса,
- скорость абсорбции паров воды веществом и другие характеристики гигроскопического процесса – это не свойства вещества, поэтому при исследовании гигроскопичности вещества представлять кинетические характеристики не требуется,
- скорость абсорбции паров воды чистым веществом в начальный период всегда постоянна.

Варианты кинетической кривой. Однако если измерять скорость сорбции всё-таки приходится, то полезно знать, что существуют факторы, которые затемняют или искажают описанную выше кинетику.

а) Хотя кинетика поглощения влаги гигроскопически чистым веществом одинакова (прямолинейный участок в начале,

переходящий в кривую насыщения к окончанию процесса), экспериментально можно получить два варианта кривых. В зависимости от значений ϕ , W^* и W_{p-p} второй участок по времени может быть как меньше, так и больше первого. Во втором случае, если экспериментальные точки ставятся редко, то можно пропустить участок с прямолинейной сорбцией.

В качестве примера рассмотрим начальный период сорбции паров воды при 80 % отн. вл. в. в двух растворимых веществ: хлорида натрия и хлорида лития. На рис 1.2 есть изотермы сорбции паров воды хлорида лития ($h_{г.т.}^* = 11,1$; $W^*=118$ %), хлорида натрия ($h_{г.т.}^* = 75,3$; $W^*=277$ %). Как видно, они принципиально одинаковы, различаются только количественными характеристиками.

Рассмотрим расчетную скорость увлажнения от времени этих веществ, расчет ведем по формуле 1.10, примем, что $K = 1$ в условных единицах, время тоже будет в условных единицах.

Для хлорида натрия скорость сорбции будет равна

$$Q_{NaCl} = K * (h_b - h_{г.т.}^*) / 100 = 1 (80 - 75,3) / 100 = 0,047 \text{ усл.ед.}$$

Время, необходимое для поглощения массы воды (W^*), достаточной для растворения всех кристаллов, равно

$$\tau = W_{NaCl}^* / Q_{NaCl} = 277 / 0,047 = 5894 \text{ усл.ед. времени} = 5,9 \text{ тыс. усл. ед. времени.}$$

Проведем ориентировочный расчет сорбции паров воды хлоридом лития в тех же условиях за тот же период времени.

Для расчета скорости паров хлоридом лития дополнительно потребуются данные о равновесном влагопоглощении (W^ϕ) паров воды выше его гигроскопической точки [7], т.е. изотерма абсорбции паров воды, таблица 1.2.

Таблица 1.2

Изотерма абсорбции паров воды хлоридом лития при 25 °С и расчетное время сорбции паров воды при 80 % отн. вл. в.

Относительная влажность воздуха, h_b , % отн. вл. в.	11,1	11,1	30	40	50	60	70	74	80
Равновесное влагосодержание, W^ϕ , % масс.	0	118	194	231	274	331	415	462	562
Время сорбции, τ , тыс. усл. ед. времени		0,17	0,30	0,38	0,50	0,73	1,29	1,87	5,2

Для первого шага время абсорбции равно

$$\tau^1 = W_{\text{LiCl}}^* / Q_{\text{LiCl}} = W * 100 / (K * (h_{\text{в}} - h_{\text{г.т.}}^*)) = 118 * 100 / (1 * (80 - 11,1)) = 171 = 0,17 \text{ тыс. усл. ед. времени.}$$

Для второго шага рассчитываем среднюю скорость процесса и время абсорбции

$$Q_{\text{LiCl}}^2 = K * ((h_{\text{в}} - h_{\text{г.т.}}^1) + (h_{\text{в}} - h_{\text{г.т.}}^2)) / 2 / 100 = 1 * ((80 - 11,1) + (80 - 30)) / 2 / 100 = 0,595$$

$$\tau^2 = (W_{\text{LiCl}}^2 - W_{\text{LiCl}}^1) / Q_{\text{LiCl}}^2 = (194 - 118) / 0,595 = 127 = 0,13 \text{ тыс. усл. ед. времени.}$$

Аналогичным образом время абсорбции рассчитано для остальных шагов, данные приведены в таблице 1.2. Расчетная зависимость влагопоглощения от времени для хлорида натрия и хлорида лития приведена на рис. 1.6.

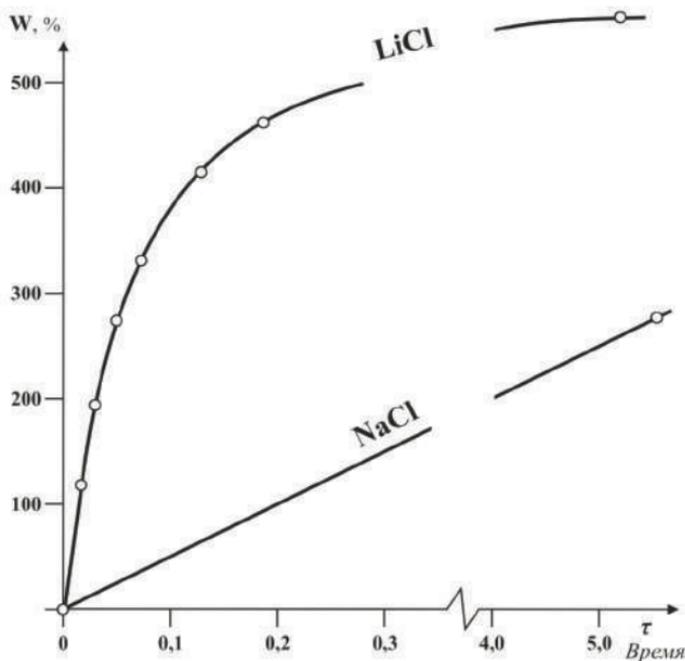


Рис. 1.6. Кинетика сорбции паров воды хлоридом лития и хлоридом натрия при относительной влажности воздуха 80 % отн. вл. в.

На первый взгляд графики принципиально различаются, и можно поспешно заявить о различной природе гигроскопичности этих двух веществ. На самом деле она одинакова, просто для хлорида натрия на графике представлен только первый период сорбции паров воды с постоянной скоростью, а для хлористого лития представлена вся зависимость до достижения равновесного влагопоглощения. Если довести сорбцию хлоридом натрия до равновесной, то график зависимости влагопоглощения от времени будет выглядеть аналогично. То есть при редких замерах влагопоглощения прямолинейный участок сорбции хлористого лития в эксперименте можно просто пропустить и сделать неправильный вывод, что кинетика абсорбции этих веществ разная.

б) Переход от прямолинейного участка (влагопоглощение до W^*) к нелинейному участку сорбции паров воды экспериментально может фиксироваться как довольно четко, так и не слишком. Четкий переход будет наблюдаться, если вещество находится в бюксе в виде тонкого слоя. Нечеткий переход (более плавный) может наблюдаться, если крупнокристаллическое хорошо растворимое вещество будет находиться в высоком бюксе, заполненном «под срез». Тогда в процессе массопереноса воды как в газовой, так и в конденсированной фазах появятся участки с дополнительным сопротивлением процессу массопередачи, которые снизят скорость сорбции паров воды, приведут к более раннему отклонению от прямолинейной зависимости сорбции от времени.

Первые 10 – 20 % поглощенной влаги растворят верхнюю часть кристаллов, раствор стечет вниз, в газовой фазе в верхней части бюкса появится дополнительное пространство, длина пути диффузии паров воды заметно увеличится на участке с большим сопротивлением, появится дополнительное сопротивление процессу массопередачи, поэтому общая скорость процесса замедлится.

При дальнейшем поглощении влаги может наблюдаться переход лимитирующей стадии из газовой фазы в жидкую фазу. Если жидкая фаза на кристаллах в начале процесса обычно менее одного миллиметра, то при поглощении 40 – 60 % паров воды от W^* в высоком бюксе над кристаллами вещества появится слой раствора высотой порядка одного сантиметра и более. В результате появится существенное сопротивление массопереносу воды уже в жидкой фазе, которое будет больше, чем сопротивление в

газовой фазе, поэтому лимитирующая стадия массопереноса переместится в жидкую фазу, скорость процесса еще больше снизится.

Таким образом, в отличие от случая, когда вещество в бюксе находится в виде тонкого слоя кристаллов, при использовании высокого бюкса, заполненного «под срез», экспериментально получим нелинейную зависимость влагопоглощения от времени при влагопоглощении до W^* .

Из этого следует, что кинетика процесса абсорбции для всех растворимых веществ теоретически одинакова. Экспериментальные результаты надо правильно интерпретировать, учитывать особенности процесса влагопоглощения.

- На кинетику абсорбции паров воды чистым веществом влияют многочисленные факторы.

2. Гигроскопические свойства технических продуктов

2.1. Общая характеристика чистого вещества и технического химического продукта

В первой главе описывались гигроскопические свойства чистого вещества, но в практической деятельности чаще всего мы имеем дело не с чистыми веществами, а с техническими продуктами, которые всегда содержат некоторое количество примесей, способных существенно повлиять на картину взаимодействия основного вещества с влажным воздухом.

Если химическое вещество выпускается каким-либо заводом как готовый коммерческий продукт, то его будем называть техническим продуктом. **Технический продукт – это вещество, получаемое в технологическом процессе, содержащее, кроме основного компонента, и другие компоненты, примеси, влияющие на свойства продукта.** Причем количественное содержание и свойства примесей таковы, что их влиянием на некоторые (определенные) свойства технического продукта нельзя пренебречь. Содержание и свойства примесей, влияющих на свойства технического продукта, зависят от конкретных требований, предъявляемых к техническому продукту, от его назначения и определяются техническими условиями. Если для какой-то цели использования влиянием таких примесей можно пренебречь, то в этом случае такой технический продукт можно считать чистым веществом.

Чистое вещество определим как вещество, получаемое в технологическом процессе (который может включать дополнительную очистку), свойства которого определяются только основным компонентом, примеси на его свойства не влияют. Чистое вещество является чистым только с определенной точки зрения, только для определенных требований, для другой области применения оно может не считаться таковым. Определение гигроскопически чистого вещества было дано в первой главе.

Гигроскопические свойства технического продукта, растворимого в воде, так же как и чистого вещества, определяются характеристиками насыщенного раствора ($h_{г.т.}$), находящегося на поверхности его кристаллов, давлением паров воды над этим раствором. Однако этот насыщенный раствор на кристаллах техни-

ческого продукта кроме основного компонента будет содержать в своем составе еще и примеси, которые могут существенно влиять на давление паров воды над таким раствором, а следовательно, и на гигроскопические свойства технического продукта.

Из этого следует, что вид изотермы сорбции паров воды для технического продукта с примесью будет определяться системой «Основное вещество – примесь – вода». Примеси взаимодействуют с основным веществом различным образом. Можно выделить два крайних случая [12]:

- продукт с гетерогенной примесью, когда примесь и основное вещество представляют собой различные твердые фазы; раствор, насыщенный двумя компонентами, является простым эвтоническим раствором постоянного состава,

- продукт с гомогенной примесью, когда примесь с основным веществом образует ряд непрерывных твердых растворов в твердой фазе; состав насыщенного раствора, находящегося в равновесии с твердой фазой, зависит от состава твердой фазы.

2.2. Гигроскопичность технического продукта с гетерогенной примесью

2.2.1. Изотерма абсорбции паров воды продукта с гетерогенной примесью

Для оценки влияния гетерогенной примеси на гигроскопические свойства основного вещества рассмотрим систему «Основное вещество – примесь – вода» в диапазоне относительной влажности воздуха от нуля до 100 % в виде изотермы абсорбции паров воды техническим продуктом. В качестве примера технического продукта возьмем образец нитрата натрия, содержащий 1 % масс. хлорида натрия [6]. Система содержит три компонента и состоит из газовой и конденсированной фаз, которые находятся в равновесии. В газовой фазе рассматриваем только пары воды, конденсированная фаза может представлять собой:

- кристаллы основного вещества и примеси;
- кристаллы основного вещества, примеси и эвтонический раствор;

- кристаллы основного вещества и раствор меняющегося состава, содержащий оба компонента, насыщенный по основному веществу,

- разбавленный раствор меняющейся концентрации, содержащий оба компонента.

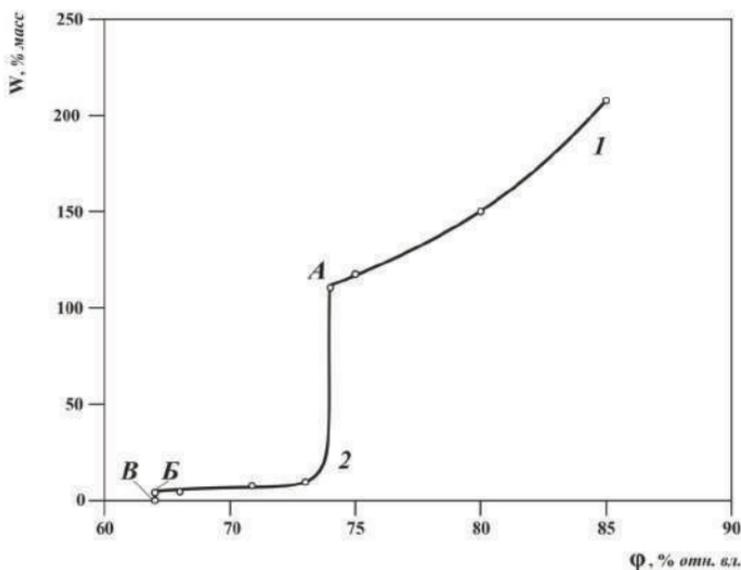


Рис. 2.1. Изотерма абсорбции паров воды нитратом натрия, содержащим в качестве гетерогенной примеси 1 % хлорида натрия.

При низких значениях относительной влажности воздуха (участок изотермы от нуля до точки В) на рис. 2.1 конденсированная фаза системы представлена кристаллами основного вещества и примеси. В системе имеет место только физическая адсорбция воды на кристаллах. Значение равновесного влагосодержания на этом участке не превышает 0,01 % масс., так же как и для чистого вещества.

Рассмотрим состояние системы в точке В. Присутствие примеси, контакт её кристаллов с кристаллами основного вещества всегда снижает активность воды, при которой начинается абсорбция паров воды из газовой фазы с образованием раствора. Этот процесс начинается при строго определенной (для данной пары кристаллов) относительной влажности воздуха, которую назовем «критической относительной влажностью» (КОВ). Значение КОВ всегда ниже гигроскопических точек исходных веществ, иногда на десятки процентов. При $\phi = \text{КОВ}$ (в точке В на изотерме) в конденсированной фазе появляется первая микрокапля жидкой фазы, представляющая собой эвтонический раствор – раствор, насыщенный одновременно обеими солями, который

имеет наиболее низкую активность воды в рассматриваемой системе. Точка В характеризует момент перехода процесса адсорбции паров воды техническим продуктом в абсорбцию.

Находясь в точке В, добавим некоторое небольшое количество паров воды в систему, после установления равновесия вся вода, добавленная в газовую фазу системы, переместится в конденсированную фазу. При этом относительная влажность в системе не изменится, останется равной КОВ, а влагосодержание образца увеличится, будет иметь вполне определенную измеряемую величину, количество эвтонического раствора увеличится, изотерма пойдет вверх строго вертикально, как и в случае с чистым веществом. Гигроскопическая точка технического продукта ($h_{г.т.}$) на участке ВВ будет постоянна и равна КОВ. На графике (рис. 2.1) участок ВВ строго вертикален, как и участок БА на изотерме абсорбции чистого вещества (рис. 1.1), так как в обоих случаях участки отражают абсорбцию паров воды насыщенным раствором постоянного состава. Высота участка ВВ прямо пропорциональна содержанию примеси в техническом продукте. При этом у зависимости равновесного влагопоглощения от относительной влажности воздуха при $\varphi = \text{КОВ}$ возникает неопределенность: равновесное количество влаги может быть разным и находиться в диапазоне от минимального (точка В) до максимального (точка Б) значения.

При дальнейшем добавлении паров воды в систему система подходит к точке Б, по графику видно, что в точке Б система претерпевает кардинальное изменение. Оно заключается в том, что в системе растворяется последний микрокристалл примеси, исчезает твердая фаза примеси, так как вся примесь переходит в раствор.

При дальнейшем увеличении относительной влажности воздуха, система будет характеризоваться участком БА. Ввод дополнительных паров в систему будет сопровождаться поглощением части паров и установлением равновесия в системе. Гигроскопическая точка технического продукта будет меняться, перемещаясь по линии БА. Поглощение влаги образцом на этом участке ведет к тому, что концентрация примеси в насыщенном растворе снижается, хотя количество примеси в образце в растворе остается неизменным, это происходит за счет разбавления раствора поглощаемой влагой из газовой фазы. Раствор в системе остается насыщенным относительно основного вещества, но его концентрация меняется и зависит как от содержания примеси, так и от относительной влажности воздуха.

На участке БА при определенной относительной влажности воздуха равновесное влагосодержание прямо пропорционально концентрации примеси, содержащейся в сухом техническом продукте. Это свойство может быть использовано для количественного анализа примесей и для качественной оценки степени чистоты вещества [13].

В точке А изотермы (рис. 2.1) относительную влажность воздуха можно назвать критической влажностью со штрихом – КОВ'. В этой точке исчезает последний кристалл основного вещества и наблюдается переход от абсорбции паров воды насыщенным раствором к абсорбции ненасыщенным раствором. Абсорбция паров воды ненасыщенным раствором (выше точки А) рассматривалась при изучении абсорбции паров воды чистым веществом.

Рассмотрим поведение гигроскопической точки продукта на участке ВБА. Гигроскопическая точка технического продукта на участке ВБА определяется этим графиком и ведет себя поразному при изменении влажности технического продукта. Если принять, что кривая БА является ограниченной гиперболой, содержащей горизонтальную ветвь, вершину (участок перегиба) и вертикальную ветвь, то можно выделить следующие участки на зависимости $h_{г.т.} = f(W)$:

а) При появлении гетерогенной примеси в продукте и небольшой влажности (участок ВБ) гигроскопическая точка продукта скачком снижается от $h_{г.т.}^*$ до значения КОВ, продукт становится более гигроскопичным. Снижение КОВ у продукта не зависит от содержания примеси, только от природы примеси, свойств (давления паров воды) эвтонического раствора.

б) На участке горизонтальной ветви небольшие колебания влагосодержания приводят к существенным изменениям значенй гигроскопической точки продукта.

в) На участке вертикальной ветви большие колебания влагосодержания продукта практически не приводят к изменениям гигроскопической точки продукта. Если содержание примеси небольшое (не более 1 %), то КОВ' мало отличается от гигроскопической точки ($h_{г.т.}^*$) чистого вещества – основного компонента технического продукта. На вертикальном участке при влагосодержании 5 % и более, как видно из графика рис 2.1, гигроскопическая точка технического продукта приближается к КОВ', то есть на вертикальном участке $h_{г.т.} \approx \text{КОВ}' \approx h_{г.т.}^*$. Поэтому экспериментально определяемая гигроскопическая точка сильно увлаж-

ненного технического продукта может быть почти равна гигроскопической точке чистого продукта.

Если сравнивать изотерму абсорбции гигроскопически чистого вещества (рис. 1.1) и изотерму абсорбции технического продукта с гетерогенной примесью (рис. 2.1), то можно отметить следующее:

- На изотерме абсорбции паров воды у технического продукта с гетерогенной примесью, в отличие от изотермы абсорбции чистого вещества, появляется участок абсорбции паров воды ниже гигроскопической точки основного компонента, связанный с гетерогенной примесью. Такой продукт уже не является гигроскопически чистым.
- На этом участке влагосодержание продукта прямо пропорционально концентрации примеси в сухом продукте.
- При появлении гетерогенной примеси в чистом веществе гигроскопическая точка продукта может снижаться от $h_{гг}^*$ до значения КОВ при невысоком влагосодержании.
- При $\varphi = \text{КОВ}$ имеется разрыв на графике абсорбции паров воды техническим продуктом, связанный с эвтоническим раствором постоянного состава, насыщенным двумя солями, изотерма в этом месте строго вертикальна.
- В отличие от чистого вещества технический продукт с гетерогенной примесью имеет не одно значение гигроскопической точки, а множество гигроскопических точек, образующих изотерму абсорбции паров воды этим продуктом. Каждая экспериментально полученная гигроскопическая точка на изотерме технического продукта должна характеризоваться не только значением относительной влажности, но и значением равновесного влагосодержания продукта при этой относительной влажности воздуха.
- Гигроскопическая точка технического продукта с гетерогенной примесью – непостоянная величина, она зависит от содержания примеси и от влажности продукта.
- Гигроскопическая точка достаточно увлажненного продукта становится практически равной гигроскопической точке чистого вещества – основного компонента продукта.
- Гигроскопическая точка технического продукта находится между КОВ и КОВ' ($\text{КОВ} \leq h_{гг} \leq \text{КОВ}'$) и может быть значительно ниже гигроскопической точки чистого вещества.

2.2.2. Диаграмма растворимости двух солей в воде

Для лучшего понимания свойств изотермы абсорбции паров воды техническим продуктом с примесью удобно анализировать её совместно с диаграммой растворимости двух солей. Для целей исследования гигроскопичности технических продуктов более наглядными являются диаграммы в координатах Енеке, где в качестве координаты, характеризующей растворимость (вертикальная ось), используется ее обратная величина – влагосодержание (W), то есть количество паров воды, поглощенных продуктом, в % масс. к сухому продукту, принимаемому за 100 %. Состав технического продукта (содержание примеси в % масс.) определяется по горизонтальной оси [14].

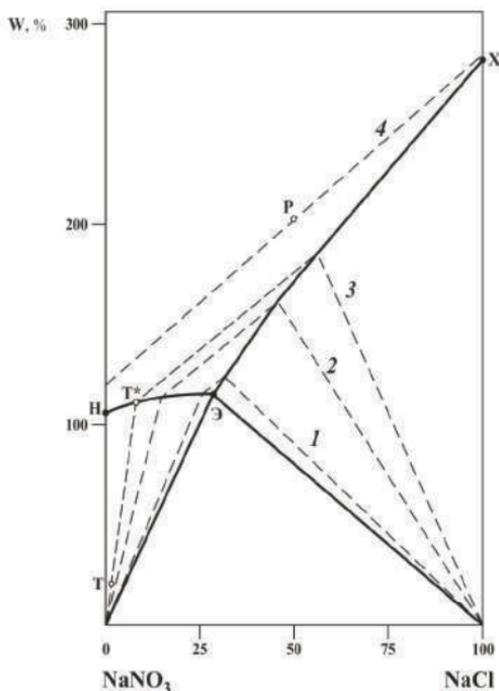


Рис. 2.2. Диаграмма растворимости двух солей: нитрата натрия и хлорида натрия при 25°C с изоактиватами - линиями постоянной относительной влажности воздуха над растворами: 1 – 68,3, 2 – 70,8, 3 – 72,7, 4 – 76,0 % отн. вл. в.

Прежде чем анализировать изотерму совместно с диаграммой, рассмотрим более подробно саму диаграмму растворимости (рис. 2.2), а также расчет состава компонентов в некоторых точках.

Основными линиями диаграммы являются линии насыщенных растворов НЭ и ХЭ, основные точки:

0 – соответствует сухому чистому (100%) нитрату натрия,

100 – соответствует сухому чистому хлориду натрия,

Н – соответствует насыщенному раствору чистого нитрата натрия,

Х – соответствует насыщенному раствору чистого хлорида натрия,

Э – соответствует эвтоническому раствору, насыщенному обеими солями.

Поле разбавленных растворов, которое расположено выше линий насыщенных растворов НЭ и ХЭ, характеризует состав растворов и активность воды в них. Точки с одинаковой активностью воды являются на этой диаграмме прямыми отрезками (изоактиватами), в рассматриваемом случае они идут параллельно друг другу. Изоактиваты ограничены линиями насыщенных растворов или границами диаграммы. Точки, лежащие на линиях насыщенных растворов, относятся к растворам, насыщенным по нитрату натрия и хлориду натрия соответственно.

Рассмотрим произвольную **точку Р**, характеризующую разбавленный раствор двух солей. По диаграмме можно определить состав и свойства конкретного образца, например, массой 12 грамм, соответствующий этой точке:

- содержание 2-го компонента (NaCl): 50 % от суммы твердых веществ,

- содержание 1-го компонента (NaNO₃): 100 – 50 = 50 % от суммы твердых веществ,

- содержание воды: 200 % к сумме твердых веществ,

- активность воды в этой точке, лежащей на линии постоянной относительной влажности $\alpha_{w,P} = 0,760$.

Таким образом, образец массой в 12 грамм, соответствующий точке Р, содержит воды $W_{\text{обH}_2\text{O}} = 12 * 200 / (100 + 200) = 8$ грамм.

Следовательно, образец содержит 8 грамм воды и 4 грамма солей (2 грамма NaNO₃ и 2 грамма NaCl) и представляет собой разбавленный раствор этих солей.

Точка Э определяет состав и свойства эвтонического раствора. По диаграмме находим:

- содержание 2-го компонента (NaCl): 30 % от суммы твердых веществ,

- содержание 1-го компонента (NaNO₃): 100 – 30 = 70 % от суммы твердых веществ,

- содержание воды: 118 % к сумме твердых веществ,

- активность воды в эвтоническом растворе, $\alpha_w^* = 0,672$.

Таким образом, образец массой в 12 грамм, соответствующий точке Э, содержит воды $W_{\text{обH}_2\text{O}} = 12 * 118 / (100+118) = 6,5$ грамм.

Следовательно, образец содержит 6,5 грамм воды, $(12 - 6,5)*0,7 = 3,9$ грамма NaNO₃ и $(12 - 6,5)*0,3 = 1,6$ грамма NaCl.

Поле кристаллизации нитрата натрия 0НЭ характеризует образцы, содержащие кристаллы нитрата натрия, и раствор, насыщенный относительно нитрата натрия и содержащий хлорид натрия. Состав и свойства раствора характеризуются точкой (Т*) на линии насыщенных растворов НЭ, полученной при проведении луча из нулевой точки через точку образца (Т) до линии насыщенных растворов. Этот луч одновременно является линией постоянной относительной влажности (изоактиватой).

Рассмотрим в этом поле образец, который характеризуется точкой Т. По диаграмме для этой точки напрямую можем определить содержание хлорида натрия ($\Pi = 1\%$ масс.) в общей массе сухих солей по горизонтальной оси и содержание воды на сумму солей в образце ($W = 11,3\%$) по вертикальной оси. Расчет массы воды в образце ($W_{\text{обH}_2\text{O}}$) по массе образца (12 грамм):

$$W_{\text{обH}_2\text{O}} = 12 * 11,3 / (100 + 11,3) = 1,2 \text{ грамма.}$$

Но это состав образца, который состоит из кристаллов и раствора. Состав раствора и активность воды в нем определяется лучом, выходящим из точки 0 и проходящим через точку Т, а сами значения состава определяются в точке пересечения этого луча с линией насыщенных растворов НЭ – точка Т*. По диаграмме для точки Т*:

- содержание воды в растворе: 113 % на 100 грамм сухих солей,

- состав солей: NaCl = 9 %, NaNO₃ = 91 %,

- активность воды: $\alpha_w = 0,727$.

Расчет массы раствора в образце ($M_{\text{р-р}}$) по массе воды (1,2) в образце

$$M_{\text{р-р}} = 1,2 * (100 + 113) / 113 = 2,3 \text{ грамма.}$$

Расчет общей массы солей в растворе ($M_{\text{с,р-р}}$) по массе раствора

$$M_{\text{с,р-р}} = 2,3 * 100 / (100 + 113) = 1,1 \text{ грамма.}$$

Масса отдельных солей в растворе

$$M_{\text{NaCl}} = 1,1 * 0,09 = 0,1 \text{ грамма,}$$

$$M_{\text{NaNO}_3} = 1,1 * 0,91 = 1,0 \text{ грамма.}$$

Масса кристаллов в образце

$$M_{\text{кр}} = M_{\text{об}} - M_{\text{р-р}} = 12 - 2,3 = 9,7 \text{ грамма.}$$

Общая масса солей в образце

$$M_{\text{об.с.}} = M_{\text{с.р-р}} + M_{\text{кр}} = 1,1 + 9,7 = 10,8 \text{ грамма.}$$

Поле кристаллизации хлорида натрия ЭХ100 характеризует образцы, содержащие кристаллы хлорида натрия, и раствор, насыщенный относительно хлорида натрия, содержащий нитрат натрия. Поле содержит изоактиваты, которые соединяют точки на линии насыщенных растворов ЭХ с точкой 100. Состав и свойства раствора характеризуются точкой на линии насыщенных растворов ЭХ, полученной при проведении луча из точки 100 через точку образца до линии насыщенных растворов.

Поле кристаллизации нитрата натрия и хлорида натрия 0Э100. Несмотря на то, что это поле, состав всех растворов в этом поле характеризуется одной точкой Э – точкой эвтонического раствора. В точках этого поля образец содержит в разных соотношениях кристаллы двух солей – нитрата и хлорида натрия – и раствор, насыщенный относительно этих солей. Образец, соответствующий точке 0, будет представлять собой чистый нитрат натрия, соответствующий точке 100, будет представлять чистый хлорид натрия, а образец, соответствующий точке «Э», будет содержать только эвтонический раствор, без кристаллов.

2.2.3. Совместное рассмотрение диаграммы растворимости двух солей и изотермы абсорбции

Рассмотрим совместно изотерму абсорбции технического продукта, содержащего гетерогенную примесь, и диаграмму растворимости двух солей (рис. 2.4) [15]. Видно, что изотерма является срезом диаграммы, отражающей различные состояния системы «Основное вещество – примесь – вода» с фиксированным значением примеси (П). Каждой характерной точке на изотерме абсорбции соответствуют аналогичные точки, связанные с пересечением границ рассмотренных полей диаграммы растворимости солей. Диаграмма дает более обобщенную картину гигроскопических свойств системы «Основное вещество – примесь».

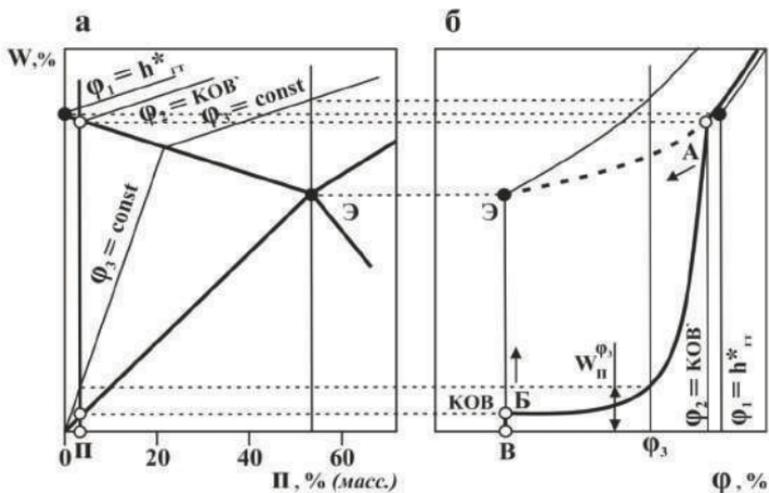


Рис. 2.3 Диаграмма растворимости двух солей, образующих простую эвтонику (а), и изотерма сорбции паров воды продуктом, содержащим гетерогенную примесь (б).

Гигроскопическая точка технического продукта с гетерогенной примесью в зависимости от его влажности может изменяться от КОВ до КОВ'. Из сравнения изотермы и диаграммы видно, что КОВ – это относительная влажность воздуха над эвтоническим раствором (h_3 – гигроскопическая точка эвтонического раствора), поэтому она не зависит от содержания влаги и примеси в техническом продукте. Значение КОВ – константа для технического продукта с одной определенной примесью. Гигроскопическая точка эвтонического раствора всегда ниже, чем гигроскопические точки отдельных чистых веществ, составляющих раствор. Причем понижение в зависимости от природы компонентов может составлять как незначительную величину, так и несколько десятков процентов относительной влажности.

КОВ' – это относительная влажность воздуха, определяемая по линии насыщенных растворов, она не зависит от влажности продукта, но зависит от содержания примеси. КОВ' – это константа для технического продукта с определенным содержанием примеси. При увеличении концентрации примеси в продукте значение КОВ' перемещается от относительной влажности воздуха, соответствующей

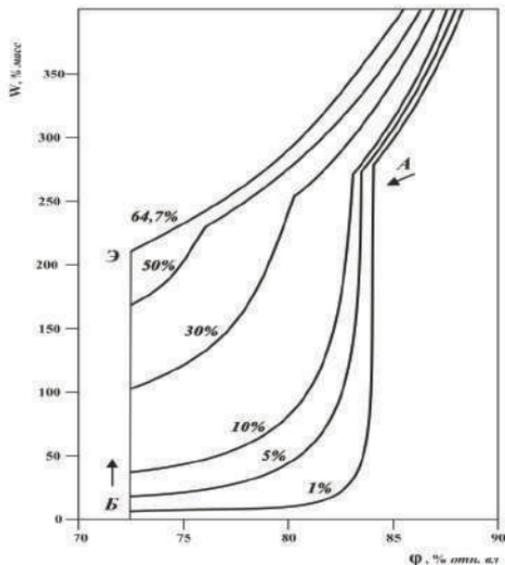


Рис. 2.4. Изотермы абсорбции влаги смесями хлорида калия и хлорида натрия (цифрами дано содержание хлорида натрия в масс %) при 25 °С.

гигроскопической точке основного вещества, к гигроскопической точке эвтонического раствора (рис 2.4). При соотношении солей в образце, равном эвтоническому, КОВ' совпадает с КОВ, а изотерма абсорбции для смеси солей эвтонического соотношения приобретает вид изотермы абсорбции паров воды гигроскопически чистым веществом. При содержании примеси в веществе до 1 % перемещение КОВ' относительно значения гигроскопической точки чистого вещества незначительно; практически КОВ' совпадает с гигроскопической точкой основного вещества. Поэтому технические продукты с небольшим (до 1 %) содержанием примесей, увлажненные до 5 %, экспериментально дают значение гигроскопической точки продукта близкое к значению гигроскопической точки основного компонента такого продукта.

На диаграмме растворимости нет полей и точек с активностью воды ниже, чем у поля 1Э100, поэтому при относительной влажности воздуха ниже КОВ технический продукт не абсорбирует влагу, возможна только адсорбция влаги до 0,01 % масс.

Как отмечалось выше, наибольший интерес представляет та часть изотермы абсорбции, которая определяется примесью: вертикальный отрезок ВБ и кривая БА, так как при влажности продукта от 0,01 до 5 % гигроскопическая точка технического продукта определяется именно этой частью изотермы.

Диаграмма наглядно показывает, что на участке изотермы БА равновесное количество влаги (W_n^ϕ % масс.), поглощаемое техническим продуктом с содержанием примеси П, % масс., при значении относительной влажности воздуха ϕ прямо пропорционально содержанию примеси:

$$W_n^\phi = W_{1\%}^\phi * П, \quad 2.1$$

где $W_{1\%}^\phi$ – равновесное влагопоглощение продукта с 1% примеси при определенной относительной влажности воздуха.

Использование этой формулы основано на том, что точки, характеризующие образец (при $П < Э$) на диаграмме, лежат в поле 0НЭ, где линии постоянной относительной влажности воздуха на диаграмме растворимости выходят из нулевой точки (рис. 2.3, а).

При относительной влажности выше точки А абсорбция до равновесного состояния приводит к образованию ненасыщенных растворов. На диаграмме – это поле разбавленных растворов выше линий насыщения. Чем выше относительная влажность воздуха, тем больше паров воды поглощает образец, при этом образуется более разбавленный раствор. Если водный раствор двух солей не образует комплексных соединений, двойных солей, как в рассматриваемом случае, то расчет равновесного количества влаги W_{p-p}^ϕ в % масс., поглощенной образцом сухой соли, содержащей в своем составе П процентов примеси при относительной влажности воздуха равной ϕ , можно вести по формуле:

$$W_{p-p}^\phi = W_1^\phi - \frac{(W_1^\phi - W_{II}^\phi)П}{100\%}, \quad 2.2$$

где W_1^ϕ – равновесное влагосодержание чистого основного вещества при том же значении ϕ , % масс; W_{II}^ϕ – то же для чистой примеси.

Значения W^ϕ по многим веществам можно рассчитать (по формулам 1.3 – 1.5) на основе справочных данных – таблиц активности воды в растворах [5, 7].

- КОВ – константа для технического продукта с определенной гетерогенной примесью.

- KOB' – это константа для технического продукта с определенным значением содержания гетерогенной примеси.

2.3. Гигроскопичность продукта с гомогенной примесью

Изотерму абсорбции технического вещества с гомогенной примесью рассмотрим совместно с диаграммой растворимости солей, они приведены на рис. 2.5. Данные взяты из работы [12] для системы KCl ($h_{г.т.}^* = 84,3$; $W^* = 278\%$) – $RbCl$ ($h_{г.т.}^* = 75,1$; $W^* = 106\%$). Диаграмма содержит одну линию насыщенных растворов, выше её – область разбавленных растворов, ниже – область насыщенных растворов, сосуществующих со смешанными кристаллами (твёрдыми растворами солей). Линии постоянной относительной влажности воздуха на диаграмме растворимости солей выходят не из начала координат и ограничены снизу точками, характеризующими состав твёрдой фазы с координатами Π^{Φ} , 0 , а на линии насыщенных растворов точками, характеризующими состав жидкой фазы с координатами Π^{Φ} , $W_{ж}^{\Phi}$.

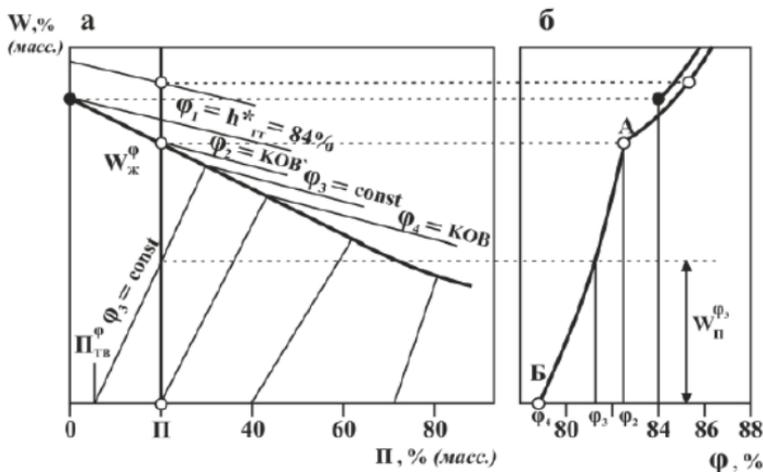


Рис. 2.5. Диаграмма растворимости (а) двух солей в воде, образующих непрерывный ряд твердых растворов, и изотерма абсорбции (б) паров воды техническим продуктом, содержащим $\Pi = 20\%$ масс. гомогенной примеси.

От диаграммы растворимости солей можно перейти к изотерме абсорбции паров воды техническим продуктом, содержащим определенное количество гомогенной примеси (рис. 2.5), путем перенесения на изотерму показаний точек пересечения линий постоянной относительной влажности и кривой растворимости с вертикальной прямой, отражающей на диаграмме процесс увлажнения исходного сухого продукта. По аналогии с ранее рассмотренным случаем относительную влажность воздуха в точке Б можно назвать КОВ, а в точке А – КОВ' – смысл КОВ и КОВ' тот же. Однако на диаграмме растворимости нет эвтонического раствора, поэтому КОВ не является константой двойной системы, в данном случае КОВ и КОВ' являются константами только технического продукта с определенным значением содержания примеси.

Гигроскопическая точка технического продукта с гомогенной примесью, как и в предыдущем случае, может изменяться от КОВ до КОВ' в зависимости от влажности продукта. Равновесное влагосодержание образца технического продукта $W_{п}^{\varphi}$ между точками А и Б изотермы при каждом заданном значении относительной влажности воздуха φ можно определить по формуле:

$$W_{п}^{\varphi} = W_{ж}^{\varphi} * (П - П_{ТВ}^{\varphi}) / (П_{ж}^{\varphi} - П_{ТВ}^{\varphi}), \quad 2.3$$

где $W_{ж}^{\varphi}$ – равновесное количество воды в насыщенном растворе при определенном значении φ , отнесенное к сумме солей в растворе, % масс; П – содержание примеси к сумме солей (в сухом техническом продукте), % масс; $П_{ТВ}^{\varphi}$ – содержание примеси в кристаллах твердой фазы, равновесной с насыщенным раствором при определенном значении φ , в техническом продукте, % масс.; $П_{ж}^{\varphi}$ – содержание примеси в насыщенном растворе при определенном значении φ , отнесенное к исходному сухому техническому продукту, % масс.

Анализ диаграммы растворимости двух солей, образующих твердые растворы, и соответствующей ей изотермы абсорбции показывает, что небольшое количество гомогенной примеси (до 1 %) может несколько увеличить или уменьшить значение гигроскопической точки технического продукта, но величина этого изменения вряд ли может быть больше погрешности измерения гигроскопической точки. Следует заметить, что примесь и основное вещество могут образовать

вать твердый раствор, как правило, только имея достаточно близкие физико-химические свойства, в том числе и по давлению паров воды над насыщенным раствором.

Рассматривая различия гигроскопических свойств технических продуктов с гомогенной и гетерогенной примесями [16], прежде всего, следует отметить, что наиболее заметно на гигроскопичность влияет гетерогенная примесь. Доли процента этой примеси могут перевести основное вещество из категории негигроскопичных в чрезвычайно гигроскопичные. Гомогенная же примесь оказывает влияние в меньшей степени. Изотерма абсорбции для продукта с гомогенной примесью лишь незначительно отличается от изотермы абсорбции чистого вещества, особенно если содержание примеси в нем до 1 %.

- Гигроскопические свойства технического продукта с гомогенной примесью мало отличаются от гигроскопических свойств чистого вещества – основного компонента продукта.
- КОВ и КОВ' являются константами технического продукта с определенным значением гомогенной примеси.

2.4. Технические продукты с двумя и более примесями

Из сравнения влияния гомогенной и гетерогенной примесей на гигроскопические свойства растворимых веществ следует, что наиболее интересно влияние гетерогенной примеси, поэтому далее будет рассматриваться, прежде всего, их влияние.

Выше было рассмотрено влияние одной примеси хлорида натрия на гигроскопические свойства нитрата натрия, однако техническая натриевая селитра может содержать и другие примеси. Например, натриевая селитра 1-го сорта, выпускаемая по ГОСТ 828-54, не должна содержать хлорида натрия более 0,5 % и нитрита натрия более 0,02 %. Поэтому ниже рассмотрено влияние двух гетерогенных примесей, как по отдельности, так и вместе, на гигроскопические свойства технического продукта на примере натриевой селитры.

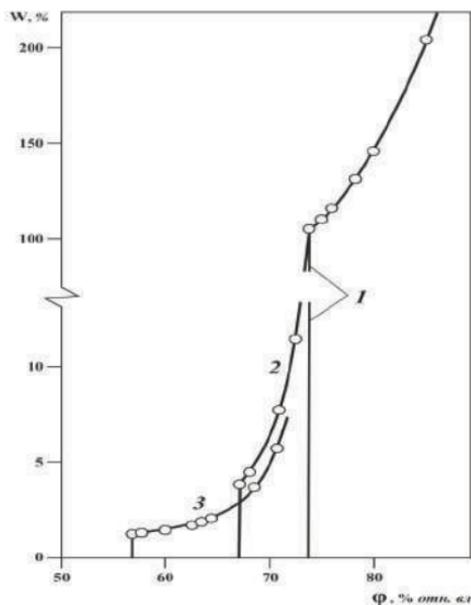


Рис. 2.6. Изотермы сорбции паров воды образцами нитрата натрия при 25°C.

W – равновесное влагопоглощение, % масс.; ϕ – относительная влажность воздуха, % отн. вл. в.; 1 – нитрат натрия гигроскопически чистый; 2 – нитрат натрия с 1 % примеси хлорида натрия; 3 – нитрат натрия с 1 % примеси нитрита натрия.

На рис 2.6 и в таблице 2.1 представлены экспериментальные изотермы абсорбции чистого нитрата натрия и образцов нитрата натрия, содержащего по одной примеси [6]. Нитрат натрия с примесью хлорида натрия имеет КОВ = 67,2 %, с примесью нитрита натрия имеет КОВ = 57,0 %. Таким образом, гигроскопическая точка продукта, содержащего примесь хлорида натрия, сдвигается относительно гигроскопической точки чистого вещества примерно на 7 %, а для продукта с нитритом натрия – на 17 %. Примесь нитрита натрия в большей степени усиливает гигроскопические свойства селитры, имея в виду увеличение диапазона относительной влажности воздуха, при котором происходит увлажнение продукта. При $\phi = 70,8$ % отн. вл. в. влагосодержание натриевой селитры с 1% хлорида натрия равно 7,6 %, а с 1% нитрита натрия 5,7 % то есть они достаточно близки. Однако масса влаги, поглощаемой в реальном техническом продукте

за счет нитрита, значительно меньше, если учесть, что его более чем в 10 раз меньше, чем хлорида.

Таблица 2.1

Влагосодержание (% масс.) образцов нитрата натрия и натриевой селитры при различных относительных влажностях воздуха.

Образцы	Относительная влажность воздуха, ϕ , %									
	52,9	54,8	54,8	57,0	60,2	63,4	67,2	68,3	70,8	72,7
Нитрат натрия чистый	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Нитрат натрия с 1 % хлорида натрия	0	0	0	0	0	0	3,9	4,4	7,6	11,3
Нитрат натрия с 1 % нитрита натрия	0	0	0	1,3	1,4	2,0	-	-	5,7	-
Модельный образец	0	0	0,02	-	0,02	0,04	-	0,7	-	2,0
Промышленный образец	0,02	-	-	-	-	0,06	-	1,4	-	3,1

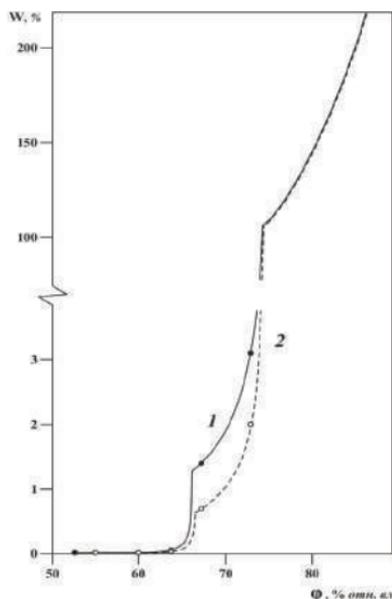


Рис. 2.7. Изотермы абсорбции паров воды образцами натриевой селитры при 25 °С

W – равновесное влагопоглощение, % масс.; ϕ – относительная влажность воздуха, % отн. вл. в.; 1 – промышленный образец, содержащий 0,34 % хлорида натрия и 0,02 % нитрита натрия; 2 – модельный образец, содержащий 0,2 % хлорида натрия и 0,015 % нитрита натрия.

Совместное влияние примесей на гигроскопичность нитрата натрия иллюстрируется изотермой абсорбции паров воды для модельного образца технической селитры, приготовленного на основе гигроскопически чистых веществ: нитрата натрия, хлорида натрия (0,2 %) и нитрита натрия (0,015 %) (рис. 2.7 и таблица 2.1). Там же приведена изотерма абсорбции паров воды промышленным образцом натриевой селитры, содержащим, по результатам анализа, 0,34 % хлорида натрия и 0,02 % нитрита натрия:

На изотермах абсорбции для модельного и промышленного образцов натриевой селитры ниже гигроскопической точки чистого нитрата натрия можно выделить две области абсорбции паров воды:

- от 54,8 % отн. вл. в. (КОВ тройной солевой системы: нитрат – хлорид – нитрит натрия) до 67 % (КОВ двойной системы нитрат – хлорид натрия) с уровнем влагопоглощения 0,02 – 0,06 % масс.,

- от 67 % до 73 % (относительной влажности близкой КОВ'), с уровнем влагопоглощения 0,7 – 3 % масс.

В первой области равновесное количество абсорбированной влаги определяется в основном влиянием нитрита натрия. Из-за небольшого содержания нитрита в селитре количество абсорбированной влаги лишь чуть выше чувствительности взвешивания навески на аналитических весах. Во второй области абсорбция зависит главным образом от хлорида натрия, при этом равновесное влагопоглощение, учитывая незначительное содержание нитрита натрия, практически пропорционально количеству хлорида натрия.

Между этими областями наблюдается излом на изотерме абсорбции, связанный с растворением одной из твердых фаз – хлорида натрия. При рассматриваемых концентрациях примесей в селитре он достаточно четкий, поэтому значения влагопоглощения возрастают на порядок, с 0,1 % до 1 %. Следует отметить, что если бы соотношение примесей было другим (хлорида меньше, чем нитрата), то излом на изотерме был бы незаметен.

Модельный образец селитры не содержит других примесей, кроме введенных, поэтому у него обнаруживается хотя и небольшой (на уровне чувствительности метода), но вертикальный участок изотермы, соответствующий КОВ системы трех солей при 54,8 % отн. вл. в. (табл. 2.1). Для промышленного образца прогиб кривой на изотерме абсорбции в этом районе относительных влажностей воздуха экспериментально не обнаруживается

из-за наличия других, более гигроскопичных примесей (например, нитраты кальция, магния) в технической селитре. За счет таких примесей промышленный образец селитры поглощает влагу ниже КОВ системы трех солей, в то время как модельный не поглощает.

Технические продукты в своем составе содержат, как правило, не одну - две, а целый спектр примесей. Появлению каждой новой водорастворимой гетерогенной примеси (твердой фазы) в исходном техническом продукте будет соответствовать свой излом на изотерме абсорбции паров воды. Чем больше число твердых фаз (примесей) в продукте, тем больше точек излома на изотерме. Но с появлением каждой новой примеси эти изломы становятся все менее выраженными, поэтому для промышленных продуктов, содержащих широкий набор примесей, изотерма абсорбции паров воды ниже гигроскопической точки основного компонента будет иметь вид весьма плавной кривой. Равновесная изотерма абсорбции паров воды ниже гигроскопической точки основного компонента технического продукта – это отражение состава растворимых примесей, поэтому изотерма достаточно индивидуальна для конкретной технологии получения продукта и даже партии продукта. Гигроскопичность многокомпонентных продуктов определяется аналогичным образом с привлечением диаграмм растворимости [17].

- Каждая гетерогенная примесь вносит свой вклад в изотерму абсорбции паров воды техническим продуктом ниже гигроскопической точки основного компонента.
- При большом количестве примесей в техническом продукте влияние каждой отдельной примеси на изотерму абсорбции сглаживается.

2.5. Кинетика поглощения паров воды из воздуха техническим продуктом

В первой главе было показано, что кинетика поглощения паров воды чистым веществом характеризуется начальным участком с постоянной скоростью. Были рассмотрены причины, которые могли вызывать отклонения от прямолинейности на начальном участке сорбции паров. Постоянная скорость сорбции паров воды чистым веществом связана с тем, что движущая сила процесса не меняется, пока раствор на кристаллах остается насыщенным и постоянным по составу. Постоянство состава раствора

отражается наличием у изотермы абсорбции паров воды чистым веществом вертикального участка (БА, рис. 1.1). У технического продукта с гетерогенной примесью тоже есть такой участок, связанный с сорбцией паров воды эвтоническим раствором (ВБ, рис. 2.1), однако он в раз в сто меньше, так как определяется содержанием примеси.

Рассмотрим систему «Технический продукт – влажный воздух» в неравновесном состоянии, когда относительная влажность воздуха выше гигроскопической точки основного вещества продукта, при этом в целом система находится при одной температуре. Для оценки кинетики влагопоглощения технического продукта с одной гетерогенной примесью используем пошаговую методику расчета скорости поглощения паров воды по изотерме абсорбции продукта [18].

В качестве исходных данных используем изотерму абсорбции нитрата натрия, содержащего 1 % хлорида натрия (табл. 2.2). Примем, что источник постоянной влажности воздуха имеет значение $\varphi = h_b = 76,0$ отн. вл. в. Шаг расчета выбираем по точкам изотермы абсорбции (состояниям табл. 2.2). Расчет влагосодержания и времени абсорбции ведем в условных единицах, в которых $K = 1$ (в формуле 1.10)

Рассчитываем массу поглощенной влаги за один шаг как разницу равновесных влагосодержаний в начале и в конце шага:

$$\Delta W_i = W_i - W_{i-1}$$

Движущая сила процесса сорбции на первом шаге постоянна, на последующих шагах рассчитывалась как среднеарифметическая между началом и окончанием шага:

$$\Delta h_i = ((h_b - h_i) - (h_b - h_{i-1})) / 2,$$

где h_i – равновесная относительная влажность воздуха при i -том состоянии образца.

Длительность шага:

$$\Delta \tau_i = \Delta W_i / K / \Delta h_i.$$

Отметим, что на начальном участке (шаг 1) процесс абсорбции протекает с постоянной скоростью, так как состав эвтонического раствора постоянен, но на него приходится менее 1 % от общего времени абсорбции. В остальное время наблюдается абсорбция паров воды с постоянно уменьшающейся скоростью. За первые четыре шага движу-

Таблица 2.2

Изотерма абсорбции паров воды образцом нитратом натрия с 1 % примеси хлорида натрия при 25 °С и результаты пошагового расчета кинетики сорбции.

Состояние, i	0	1	2	3	4	5	6
Относительная влажность над раствором, h_i , % отн. вл. в.	67,2	67,2	68,3	70,8	72,7	73,7	76,0
Равновесное влагосодержание, W_i , % масс.	0	3,9	4,4	7,6	11,3	109	122
Шаг (i)	1		2	3	4	5	6
Увеличение влагосодержания за шаг, ΔW_i , % масс	3,9		0,5	3,2	3,7	97,7	13
Усредненная движущая сила абсорбции шага, Δh_i , % отн. вл. в.	8,8		8,2	6,4	4,2	2,8	1,2
Время сорбции τ_i , усл. ед. времени	0	44	50	100	188	3677	4760

шая сила процесса, а следовательно, и скорость абсорбции падает с 8,8 до 3,3 за 188 единиц времени. При этом на пятом шаге скорость абсорбции падает с 3,3 до 2,3 за 3489 условных единиц времени, то есть она практически постоянна, так как определяется вертикальной ветвью изотермы абсорбции. Эти расчеты показывают, что скорость абсорбции в начальный момент времени (касательная из начальной точки к кривой абсорбции) всегда будет определяться гигроскопичной примесью (эвтоническим раствором), а не основным компонентом.

Причем, если у нас нет результатов анализа примесного состава продукта, а реально примесей несколько, то влияние состава продукта на скорость абсорбции, измеряемую в начальный момент времени, усложняется. Так как скорость абсорбции паров техническим продуктом непостоянна, то результаты измерений начальной скорости одного и того же образца, выполненные в разные моменты времени, могут попасть на участки абсорбции паров, связанные с разными примесями, что может привести к разным результатам оценки тангенса угла наклона кинетической кривой.

- Скорость абсорбции технического продукта с гетерогенной примесью в начальный момент времени определяется гигроскопичной примесью (эвтоническим раствором), а не основным компонентом.

2.6. Адсорбция и абсорбция растворимых веществ

Довольно часто сорбцию паров воды твердыми растворимыми веществами в небольших количествах (0,01 – 1,0 %), если она не ведет к видимому растворению вещества (то есть ниже гигроскопической точки основного вещества), относят к физической адсорбции, капиллярной конденсации и др. При этом даже не делается попытки оценить содержание растворимых примесей в таких продуктах и отнести сорбцию к абсорбции влаги за счет растворимых гигроскопичных примесей.

Знание общего вида изотерм сорбции технических продуктов, у которых основной компонент – растворимое вещество, позволяет относить сорбцию паров воды ниже гигроскопической точки основного компонента прежде всего на счет абсорбции растворимых примесей и микропримесей, если влагопоглощение превышает величину в 0,01 % масс. Расчеты показывают, что мономолекулярная адсорбция при размерах кристаллов продукта от 0,01 мм и более существенно меньше 0,01 %, то есть меньше чувствительности взвешивания на обычных аналитических весах. То же самое показывают и экспериментальные данные [4], полученные при использовании более чувствительных методов (рис. 2.8) с особо чистым веществом.

Технические продукты в общем случае могут содержать растворимые примеси и микропримеси, влияющие на гигроскопичность, что рассмотрено выше. Если образец является техническим продуктом (не подвергался специальной очистке от примесей), то попытки объяснить сорбцию паров воды (при $W \Rightarrow 0,01$ % масс.) ниже гигроскопической точки основного компонента за счет адсорбции основным компонентом выглядят неубедительно. В этом случае гравиметрическим или объемным методами трудно отличить адсорбцию основным компонентом от абсорбции за счет микропримесей. При необходимости оценить характер сорбции следует привлекать дру-

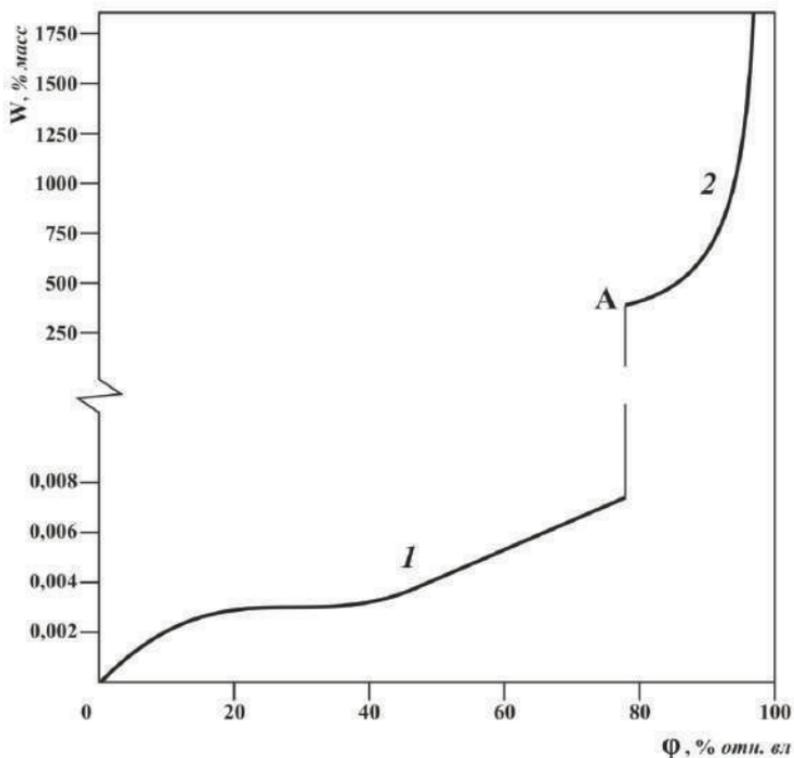


Рис. 2.8. Изотерма сорбции паров воды хлоридом натрия:
 1 – изотерма адсорбции [4], 2 – изотерма абсорбции [7].

гие методы исследования состояния воды на поверхности вещества.

В месте с тем надо учитывать, что мономолекулярная физическая адсорбция паров воды веществом не приводит к образованию жидкой фазы на поверхности вещества, поэтому не может повлиять, например, на слёживаемость вещества. Если рассматривается смесь веществ, то адсорбция не может привести к химическому взаимодействию между разными веществами через жидкую фазу, а абсорбция за счет микропримесей – может. В то же время адсорбция паров воды у продуктов с развитой поверхностью: силикагели, ультрадисперсные порошки, наноматериалы – может составлять несколько десятков процентов.

- Сорбция паров воды растворимым продуктом при относительной влажности ниже его гигроскопической точки, если она выше 0,01 %, вероятнее всего определяется абсорбцией за счет его микропримесей, а не его адсорбцией.

3. Взаимосвязь гигроскопичности и слёживаемости растворимых веществ

3.1. Основной механизм слёживаемости растворимых веществ

Гигроскопический процесс увлажнения вещества часто приводит к неприятностям, если влажность продукта становится выше нормы, то такой продукт бракуется. Гигроскопический процесс, связанный с десорбцией влаги из вещества (подсыхание), может привести к еще большим неприятностям – к слёживаемости продукта, поэтому в данной главе рассматривается слёживаемость растворимых веществ.

Слёживаемость — это свойство порошкообразных и гранулированных веществ, характеризующее их склонность к переходу в связанное, уплотненное состояние.

Уже из определения понятно, что в процессе слёживаемости между исходными отдельными частицами возникают некоторые связи. Рассмотрим состояние твердых частиц и раствора, находящегося на частицах, во время гигроскопических процессов [19].

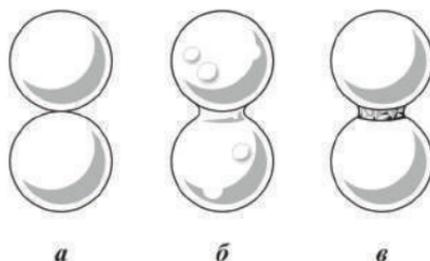


Рис. 3.1. Формирование кристаллического мостика между частицами вещества в цикле увлажнение-подсыхание. а – сухие гранулы, б – увлажненные гранулы, образование жидкостного мениска между гранулами, в – подсыхшие гранулы, образование кристаллического мостика между гранулами.

Имеем две гранулы (кристалла) растворимого вещества, соприкасающиеся друг с другом.

а) В исходном сухом состоянии гранулы соприкасаются в

одной точке, силы когезии незначительные, поэтому вся масса гранул (мешок, куча, вагон) сохраняет способность к сыпучести (рис 3.1, а).

б) Если гранулы попадают в атмосферу с относительной влажностью воздуха выше их гигроскопической точки, то пары воды абсорбируются на поверхности гранул, часть вещества растворяется, образуя насыщенный раствор на этой поверхности. При небольшой влажности насыщенный раствор находится на поверхности гранул, при дальнейшем увлажнении основной объем раствора под действием сил тяжести и за счет капиллярных сил стягивается к точкам соприкосновения гранул, образуя жидкие мениски. Это состояние отображено на рис 3.1, б. При значительном увеличении влажности продукта его сыпучесть начинает снижаться, увеличивается угол естественного скоса свободно насыпанной кучи, в бункерах может возникать налипание гранул к стенкам.

в) Если влажные гранулы попадают в атмосферу с относительной влажностью воздуха ниже их гигроскопической точки, то пары воды десорбируются из раствора, часть вещества, пропорциональная количеству десорбированной воды, кристаллизуется из насыщенного раствора, находящегося в менисках. Кристаллизующееся вещество связывает гранулы между собой, образуя прочные кристаллические мостики между гранулами (рис 3.1, в). При незначительном подсыхании масса гранул образует отдельные комки, при существенном высыхании раствора в менисках масса гранул превращается в прочный монолит, брикет. Прочность монолита возрастает, если он прошел несколько циклов увлажнения и подсыхания, так как при каждом цикле в кристаллический мостик добавляется новая порция кристаллов, увеличивая прочность монолита.

Прочность брикета (степень слёживаемости) можно измерять в единицах силы (Н), отнесенной к площади поперечного сечения образца, или в единицах давления (кПа), при котором монолитный образец определенной формы разрушается. Минимальная влажность вещества (W_0), выше которой подсохший продукт может слёживаться, обычно составляет от 0,05 до 1 % масс. Одно и то же вещество, являющееся продуктом разных производств, может слёживаться совершенно по-разному (рис. 3.2), это зависит от примесного, гранулометрического состава и других факторов. Эти факторы определяют как величину W_0 , так и угол наклона прямой на зависимости степени слёживаемости от влажности образцов (рис. 3.2).

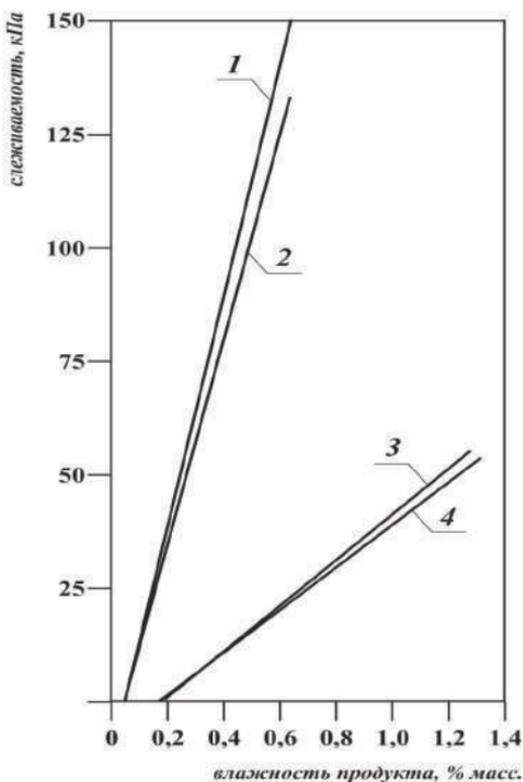


Рис. 3.2. Влияние влажности сульфата аммония различных производств на его степень слеживаемости [20]:

1 – кристаллический сульфат аммония марки х.ч.; 2 – мелкокристаллический сульфат аммония кемеровского коксохимического завода; 3 – гранулированный сульфат аммония капролактамного производства 1-2 очереди кемеровского ПО «Азот»; 4 – гранулированный сульфат аммония капролактамного производства 3 очереди кемеровского ПО «Азот».

Из рассмотренного видно, что гигроскопические процессы и процессы слеживаемости растворимых веществ являются двумя сторонами одного и того же массообменного процесса, в котором участвуют газовая, жидкая и твердая фазы.

Гигроскопичность – это свойство твердого растворимого вещества, связанное с процессами переноса воды из га-

зовой фазы (окружающей атмосферы) в жидкую фазу (раствор на гранулах), с одновременным растворением твердой фазы.

Слѐживаемость – это свойство дисперсного вещества, связанное с процессом переноса воды из жидкой фазы (раствор на гранулах) в газовую фазу, при одновременном выделении из жидкой фазы твердого вещества.

Движущей силой массообменного процесса является разница между активностью воды в окружающем воздухе (α_w^φ) и в жидкой фазе (α_w^{p-p}). При $\alpha_w^\varphi > \alpha_w^{p-p}$ – протекает гигроскопический процесс, при $\alpha_w^{p-p} > \alpha_w^\varphi$ – процесс слѐживаемости. Так как рассматриваемые процессы достаточно длительны по времени протекания, то систему, состоящую из кристаллов, насыщенного раствора на поверхности кристаллов и газовой фазы, прилегающей к гранулам, можно рассматривать как равновесную термодинамическую систему. Лимитирующая стадия единого массообменного процесса находится в газовой фазе этой системы, контактирующей с окружающим воздухом, поэтому движущая сила гигроскопического процесса

$$\Delta\alpha_w = (\alpha_w^\varphi - \alpha_w^{p-p}) \text{ или } \Delta h = (h_b - h_{г.т.}) \quad 3.1$$

одновременно является и движущей силой процесса слѐживаемости, но у них разные знаки.

Таким образом, кристаллические мостики между кристаллами растворимого вещества возникают только при подсушивании вещества. Явление слѐживаемости определяется не влажностью продукта, а десорбцией влаги из влажного продукта. Избыточная влажность продукта – это только необходимое условие процесса слѐживаемости.

Хотя описанный механизм слѐживаемости через образование кристаллических мостиков при прохождении гигроскопических процессов является основным для растворимых веществ, могут быть и другие. Например, образование тех же мостиков при охлаждении недосушенного продукта; за счет химических реакций, продолжающихся после изготовления продукта, в том числе образование кристаллогидратов; смерзаемость продукта в зимнее время; увеличение площади контакта между гранулами за счет мелкодисперсной фракции, деформируемости гранул, разрушения гранул и др.

- Процесс слѐживаемости и гигроскопический процесс определяются единым массообменным процессом переноса вла-

ги, но движущая сила этого процесса для слёживаемости и гигроскопичности имеет разное направление.

- Слёживаемость определяется не влажностью продукта, а десорбцией влаги из влажного продукта.

3.2. Взаимосвязь гигроскопичности и слёживаемости растворимых веществ

Слёживаемость наблюдается при подсыхании увлажненного вещества и особенно усиливается в результате колебаний относительной влажности окружающего воздуха, которые вызывают циклы увлажнения-подсыхания продукта. В свою очередь относительная влажность окружающего воздуха может меняться в широком диапазоне – это зависит множества факторов, но прежде всего от погоды, климата. Для средней полосы России характерен умеренный климат, среднегодовое колебание относительной влажности воздуха для умеренного климата согласно ГОСТ 16350-70 составляет 40 – 90 %. В связи с этим весь диапазон изменений относительной влажности воздуха от 0 до 100% можно разделить на три области: область низких значений 0 – 40 %, область высоких значений 90 – 100 % и область средних значений 40 – 90 %.

В зависимости от того, каково значение гигроскопической точки продукта, и на какую из трех областей оно приходится, вещество будет иметь различную склонность к слёживаемости [21]. Помня, что на гигроскопическую точку технического продукта существенно влияет наличие примесей, рассмотрим вначале поведение гигроскопически чистого вещества в разных диапазонах относительной влажности воздуха.

Если гигроскопическая точка чистого вещества выше 90 % отн. вл. в. (рис. 3.3, а), то, с учетом среднегодового колебания влажности воздуха (40 – 90 %), тенденция к слёживаемости не будет проявляться, так как вещество в этих условиях не будет увлажняться. Однако чистое вещество с высоким значением гигроскопической точки может поступить к потребителю слежавшимся, если оно по каким-либо технологическим причинам имело повышенную исходную влажность, например, отгружалось недостаточно высушенным или же перевозилось в неблагоприятных условиях.

Если гигроскопическая точка чистого вещества находится внутри интервала 40 – 90% отн. вл. в. (рис. 3.3, б), то такое веще-

ство будет иметь сильную тенденцию к слёживаемости, так как в условиях умеренного климата оно может как увлажняться, так и подсыхать.

Если величина гигроскопической точки чистого вещества находится в области низких значений, то есть ниже 40% отн. вл. в., (рис. 3.3, в), то вещество будет иметь только склонность к увлажнению, но не к подсыханию, поэтому оно не будет слёживаться. Следует заметить, что в зимнее время в атмосферный воздух, поступающий в теплые помещения без специального увлажнения, после прогревания до комнатных температур будет иметь относительную влажность существенно ниже 40 %. Влажный продукт в таких помещениях может слежаться.

Для технического продукта, содержащего гомогенную примесь в количестве до 1%, как нами было показано в разделе 2, изотерма абсорбции почти ничем не отличается от изотермы абсорбции основного компонента, поэтому такой продукт в отношении слёживаемости будет вести себя аналогично чистому веществу.

Для технического продукта, содержащего гетерогенную гигроскопичную примесь, изотерма абсорбции паров воды отличается от изотермы абсорбции для чистого вещества наличием дополнительного участка ниже гигроскопической точки основного вещества (рис. 2.1). Эта часть изотермы обусловлена присутствием примеси в продукте и представляет собой кривую, заключенную между КОВ и КОВ' продукта. Наличие дополнительного участка на изотерме абсорбции существенно изменяет поведение технического продукта и в отношении слёживаемости.

Если КОВ технической соли, а следовательно, и его гигроскопическая точка расположены в области между 40 – 90 % отн. вл. в. (рис. 3.4, а), то, несмотря на тот факт, что основное вещество может иметь при этом значение гигроскопической точки выше 90% отн. вл. в. и считаться не слёживающимся, при указанных изменениях относительной влажности в атмосфере технический продукт с примесью будет сильно слёживаться. При среднегодовых колебаниях возможно положение, когда относительная влажность окружающего воздуха выше КОВ, тогда продукт увлажняется, и ниже КОВ – продукт подсохнет и образуются кристаллические мостики.

Для уменьшения слёживаемости в этом случае нужно получить более чистый продукт, в идеале гигроскопически чистый продукт. Реально допустимое содержание примесей в техническом продукте должно быть таковым, чтобы соответствующее

этому содержанию равновесное влагосодержание продукта при значениях относительной влажности воздуха до места перегиба изотермы абсорбции на участке от КОВ до КОВ' не превышало влажности W_0 , при которой продукт не слеживается.

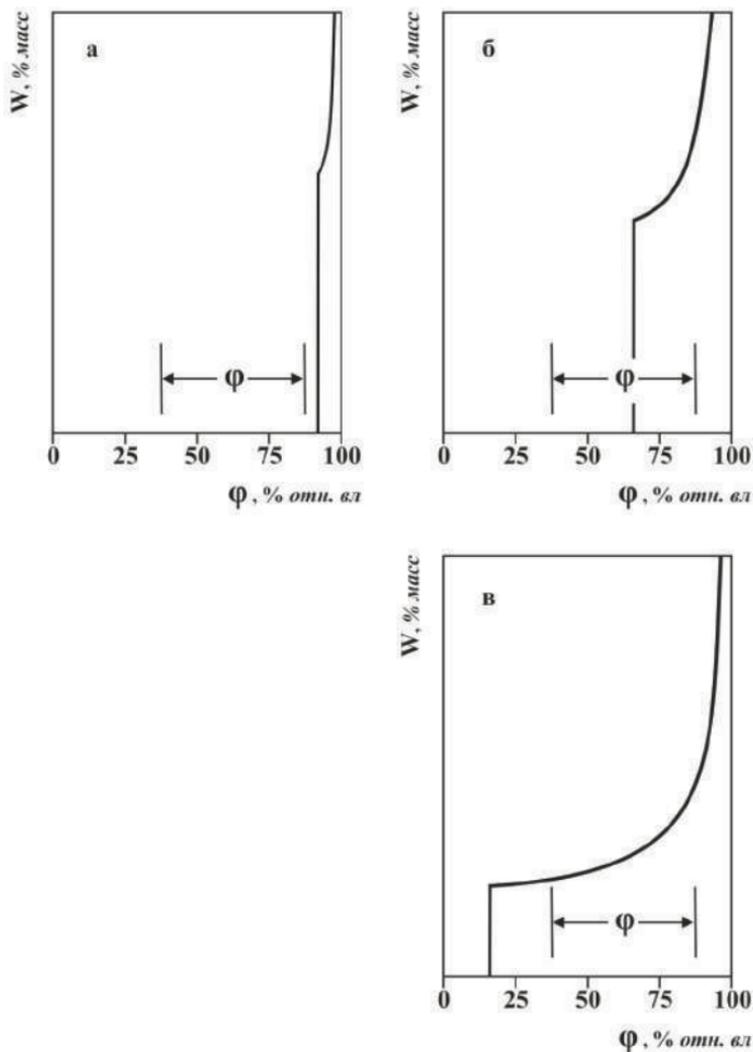


Рис. 3.3. Взаимные соотношения значений гигроскопических точек чистых веществ и интервала ($\phi = 40 - 90\%$) меняющейся относительной влажности воздуха для умеренного климата.

Если КОВ технического продукта за счет гигроскопичной примеси лежит ниже 40 % (рис. 3.4, б), то в условиях меняющейся относительной влажности воздуха от 40 до 90 % продукт не будет слёживаться. В этом случае нет условий для возникновения движущей силы процесса слёживаемости, гигроскопическая точка продукта всегда ниже атмосферной относительной влажности. В таких случаях гигроскопичная примесь носит антислёживающий характер, так как не дает продукту возможности высохнуть. За счет этой добавки технический продукт будет постоянно увлажненным, но, в отличие от ситуации, описанной в предыдущем примере, полностью высохнуть не сможет, а следовательно, не будет слёживаться.

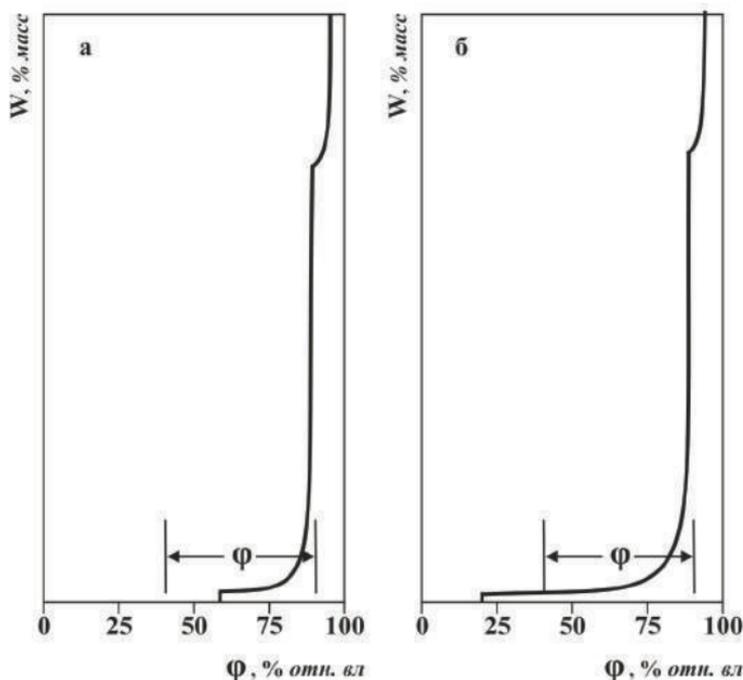


Рис. 3.4. Взаимные соотношения значений КОВ технических продуктов с гетерогенной примесью и интервала ($\varphi = 40 - 90\%$) меняющейся относительной влажности воздуха для умеренного климата.

- Склонность к слёживаемости вещества определяется соотношением значения его гигроскопической точки (КОВ) и интервалом меняющейся относительной влажности в окружающей среде (погодой, климатом).

- Гетерогенная примесь, снижающая КОВ ниже 40 % отн. вл. в., дает антислѣживающий эффект.

3.3 Антислѣживающие гигроскопичные добавки

При значительной разнице между КОВ и КОВ' (несколько десятков процентов относительной влажности воздуха) график изотермы абсорбции паров воды между этими значениями приобретает новые свойства (рис. 3.4, б), которые не проявляются, если эта разница менее 10 % (рис. 3.4, а). Именно в этом случае участок изотермы абсорбции паров воды техническим продуктом с гетерогенной примесью между КОВ и КОВ' можно рассматривать как центральную часть гиперболы. При анализе графика следует обратить внимание на то, что нижняя часть графика до вершины гиперболы идет практически параллельно горизонтальной оси. Из этого следует, что как бы не изменялась относительная влажность воздуха в атмосфере (в диапазоне от КОВ до вершины гиперболы), равновесное ей влагосодержание продукта практически не будет меняться. Продукт с такой примесью в этом диапазоне относительных влажностей хотя и будет подвержен циклам увлажнения и подсыхания, но степень увлажнения и подсыхания будет незначительная, и следовательно, продукт не будет слѣживаться. Отсутствие слѣживаемости в этом случае объясняется тем, что между частицами вещества не образуется прочных кристаллических мостиков, так как между ними всегда присутствует жидкая фаза [22].

В качестве примера рассмотрим слѣживаемость хлорида натрия с добавкой хлорида магния. У такого продукта КОВ снижается с 75 до 33 % относительной влажности воздуха, то есть выводится из диапазона 40 – 90 % с меняющейся влажностью воздуха. Например, образец поваренной соли с влажностью 0,4 %, содержащий 0,15 % хлорида магния, имеет над собой равновесную относительную влажность воздуха 52 % [22]. Такой образец содержит 0,56 % эвтонического раствора на поверхности своих кристаллов, этот раствор образует жидкостные мениски между кристаллами. Расчеты показывают, что если такой образец переместить в атмосферу с 36 % относительной влажности воздуха, то он подсохнет на 0,09 % влаги. При этом из жидкостных менис-

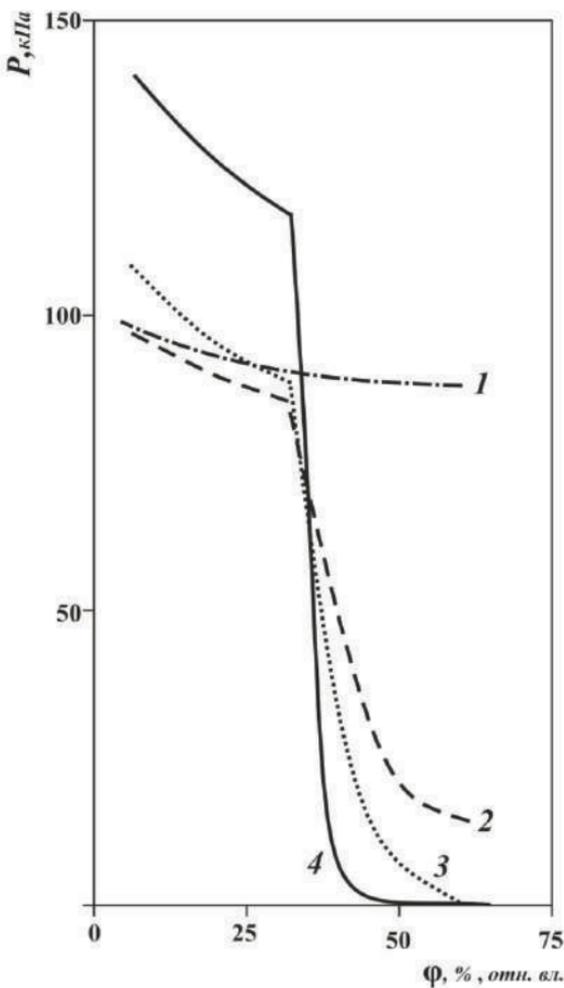


Рис. 3.5. Зависимость степени слёживаемости хлорида натрия от относительной влажности воздуха при различном содержании добавки хлорида магния (% масс.): 1 – без добавки; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,3. Результаты интерполированы для исходной влажности хлорида натрия 0,4 %.

ков выделится 0,009 % хлорида натрия, что составит около 1/50 от общей массы раствора в жидкостных менисках, что недостаточно для образования кристаллических мостиков и создания прочной структуры слежавшегося брикета соли. Эти расчеты были проверены экспериментально.

Опыты по изучению слеживаемости хлорида натрия с гигроскопичной добавкой хлорида магния проводили в условиях контролируемой относительной влажности воздуха [22]. Предварительно определили, что чистый хлорид натрия при влажности окружающего воздуха ниже 75 % слеживается всегда, степень слеживаемости (в кПа) пропорциональна влажности продукта и не зависит от величины относительной влажности воздуха, то есть длительность эксперимента достаточна, чтобы продукт полностью высох. Экспериментально установлено, что продукт с добавкой хлорида магния при значениях относительной влажности воздуха выше КОВ (33 %) не слеживается (рис. 3.5). Область значений относительных влажностей воздуха, при которых исследуемые образцы соли не слеживаются, соответствует пологому участку на изотерме абсорбции паров воды для этого продукта. При влажности ниже КОВ влага из продукта выделяется полностью, и продукт слеживается, причем с добавкой $MgCl_2$ слеживается сильнее, чем без неё.

Требования к подбору гигроскопичных антислеживающих добавок.

Исходя из вышеизложенного, можно сформулировать определённые требования к подбору антислеживающих добавок [22].

Добавка должна быть гетерогенной по отношению к основному веществу, образовывать с ним при увлажнении эвтонический раствор.

Добавку следует искать среди сильногигроскопичных веществ, однако главное, чтобы относительная влажность над эвтоническим раствором добавки с основным компонентом была как можно ниже. Низкое значение КОВ способствует появлению пологого участка на изотерме абсорбции и выведению КОВ продукта за пределы опасного диапазона колебаний относительной влажности воздуха в атмосфере.

В общем случае величина КОВ не должна превышать 40% отн. вл. в., в конкретном – величина КОВ зависит и от других факторов, например от климатических условий, в которых будет использоваться данный продукт.

Оптимальная величина добавки должна быть в пределах 0,05 – 0,5% масс. и уточняться экспериментально. Значение концентрации антислеживающей добавки определяется следующими соображениями.

Во-первых, её содержание должно быть достаточным большим, чтобы её антислёживающий эффект проявлялся гарантированно, даже при некоторых отклонениях в технологических режимах дозирования добавки. Для этого необходимо, чтобы в каждый контакт между частицами попала добавка в количестве, достаточном для образования жидкостного мениска. На величину концентрации добавки может влиять дисперсность продукта и технология равномерного распределения добавки в массе продукта.

Во-вторых, её содержание должно быть минимальным, так как её введение приводит к увлажнению продукта. Однако этот момент не должен являться априори отрицательным при использовании такого рода добавок, так как при строго определенном количестве введенной добавки в технический продукт равновесное содержание влаги в продукте, обусловленное ее присутствием, также ограничено. Увлажнение продукта при влажности воздуха между КОВ и КОВ' в присутствии гетерогенной добавки прямо пропорционально ее содержанию. Благодаря этому можно подобрать оптимальное содержание добавки, за счет которого равновесное увлажнение почти во всем диапазоне относительной влажности не будет превышать технических требований к конкретному продукту по значению влажности продукта.

Следует учитывать специфические свойства добавки (гигиенические, экологические), химические свойства технического продукта и добавки, их химическую совместимость, причем совместимость не только с основным веществом, но и примесями технического продукта.

Пример использования антислёживающей добавки в промышленности. В качестве антислёживающей добавки для сульфата аммония коксохимического производства была предложена добавка «НМ» (нитрат аммония + мочевины) [23]. Она показала полное предупреждение слёживаемости при её содержании 0,2 % в готовом продукте (табл. 3.1).

Добавка «НМ» нетоксична, в десять раз дешевле сульфанола – поверхностно-активного вещества, использовавшегося ранее в качестве антислёживающей добавки. Она легко растворяется в

воде (концентрация веществ в растворе 30 %) и в виде раствора разбрызгивается над кристаллами сульфата аммония, движущимися на транспортной ленте (рис. 3.6). Добавка «НМ» не является поверхностно активным веществом, поэтому для обеспечения хорошего распределения добавки между кристаллами необходимо осуществлять перевертывание потока кристаллов сульфата аммония на транспортной ленте при помощи специальных плужков и подвергать его повторной обработке.

Таблица 3.1.

Результаты изучения влияния содержания добавки «НМ» на слёживаемость сульфата аммония при влажности продукта 0,4 – 0,5%, полученные в лабораторных условиях.

Содержание добавки, %	0	0,025	0,05	0,10	0,20	1,0
Степень слёживаемости, Н	133	57	4,0	1,2	0	0

Введение в сульфат аммония гигроскопической добавки «НМ» обеспечивает резкое снижение гигроскопической точки продукта, вплоть до величины критической относительной влажности, равной 20 % при 25 °С. Сульфат аммония с добавкой «НМ» в условиях переменной относительной влажности воздуха будет вести себя совершенно иначе, чем продукт без добавки. Такой продукт не сможет высохнуть полностью, а поэтому не слежится. В нем между кристаллами вещества всегда присутствует жидкая фаза. При 35 °С значение критической относительной влажности для сульфата аммония с добавкой «НМ» снижается до 8 %, значит и в условиях даже сухого жаркого климата добавка «НМ» будет обеспечивать получение рассыпчатого продукта. Если содержание добавки «НМ» в сульфате аммония составляет 0,1 - 0,3 %, то превышение предела нормы по влажности по ГОСТ 9097-82 в продукте за счет гигроскопичности добавки не наблюдается.

Многолетний опыт использования показал высокую надежность технологии нанесения добавки и 100%-ную рассыпчатость сульфата аммония, обработанного антислеживающей добавкой «НМ».

Эмпирически антислеживающий эффект гигроскопичных добавок использовался в ряде работ [24, 25 и др.], но теоретическое объяснение дано только в работах Терещенко О.В и Терещенко А.Г.

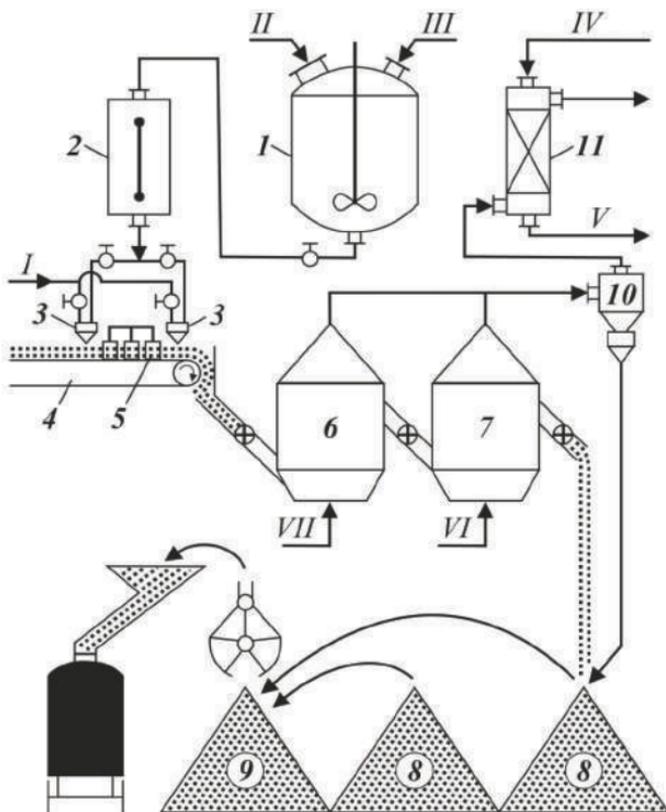


Рис. 3.6. Технологическая схема обработки сульфата аммония раствором добавки «НМ».

I – емкость для приготовления раствора добавки; 2 – мерник;
 3 – пневмофорсунка; 4 – конвейер; 5 – плужковый смеситель;
 6, 7 – камеры сушки «кипящего слоя»; 8 – сульфат аммония
 после сушки; 9 – то же перед погрузкой; 10 – циклон;
 II – скруббер. I – воздух; II – добавка; III – конденсат пара;
 IV – вода; V – раствор в сатуратор;
 VI и VII – соответственно горячий и холодный воздух.

Антислеживающий характер гигроскопичных гетерогенных добавок может различным образом сочетаться с другими индивидуальными свойствами основного вещества и добавки, в ре-

зультате чего антислёживающий эффект либо ослабляется, либо усиливается. В первом случае примером служит антислёживающее действие добавки мочевины на слёживаемость аммиачной селитры, которое проявляется только при комнатной температуре, но совершенно исчезает при повышении температуры выше 32°C – температуры полиморфного фазового перехода селитры [22]. Наглядной иллюстрацией ко второму случаю является пример использования гигроскопичной антислёживающей добавки сернокислого метиламина к сульфату аммония, которая оказывается эффективной даже при относительной влажности воздуха ниже КОВ равной 45 %, видимо по причине образования мелких механических непрочных кристаллов в кристаллических мостиках [26]. Поэтому любая предлагаемая антислёживающая добавка должна пройти всестороннюю экспериментальную проверку.

Литература

1. Советский энциклопедический словарь. – М.: Сов.энцикл., 1983. – 1600 с.
2. Пестов Н.Е. Физико-химические свойства зернистых и порошкообразных химических продуктов. М. – Л.: Изд-во АН СССР, 1947. – 239 с.
3. Терещенко А.Г. К вопросу о полной характеристике гигроскопических свойств чистых твердых веществ, растворимых в воде / Томск. политехн. ин-т. – Томск, 1976. – 20 с. – Рукопись деп. в ВИНТИ. 24.12.76, № 4514.
4. Богатова Н.Ф., Будераская Г.Г., Товбин М.В. Исследование адсорбции паров воды на кристаллах хлористого натрия // Адсорбция и адсорбенты. – 1972. – Вып. 1. – С. 123 – 126.
5. Киргинцев А.Н. Очерки о термодинамике водно-солевых систем. Новосибирск: Наука, 1976. – 200 с.
6. Терещенко О.В., Малютин С.А., Овеченко Л.Г. и др. Гигроскопичность натриевой селитры // Ж. прикл. химии. – 1985. – № 4. – С. 888 – 891.
7. Вознесенская И.Е., Микулин Г.И. Таблицы активности воды в растворах сильных электролитов при 25°C // Вопросы физической химии растворов электролитов: Сб. НИО-ХИМ. – Л.: Химия. - 1968. – С. 361 – 400.
8. Терещенко А.Г., Чемерис Л.А. Гигроскопичность галогенидов метиламмония / Томск. политехн. ин-т. – Томск, 1979. – 4 с. – Рукопись деп. в ОНИИТЭХим (г. Черкассы.) 02.04.79, № 2506/79 деп.
9. Пищевые продукты с промежуточной влажностью. Под ред. Р. Девиса, Г. Берча, К. Паркера. М.: Пищевая пром-сть. - 1980. – 208 с.
10. Баранов Б.А. Теоретические и прикладные аспекты показателя «активность воды» в технологии продуктов питания: Дис. д-ра техн. наук : СПб. - 2000. – 240с. // <http://www.dissercat.com/content/teoreticheskie-i-prikladnye-aspekty-pokazatelya-aktivnost-vody-v-tekhnologii-produktov-pitan> // 06.08.2011.
11. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия. - 1973. – 752 с.
12. Терещенко О.В., Малютин С.А., Терещенко А.Г. Форма представления справочных данных по гигроскопичности растворимых веществ и химических продуктов / Томск. по-

- литехн. ин-т. – Томск, 1983 -24 с. - Рукопись деп. в ОНИИ-ТЭХим (г. Черкассы.) 16.01.1984, № 43хп-Д84.
13. Терещенко О.В., Терещенко А.Г. Использование техники изопиестических измерений в количественном анализе / Томск. политехн. ин-т. – Томск. - 1978. – 8 с. - Рукопись деп. в ОНИИТЭХим (г. Черкассы.) 14.06.78, № 1766/78 деп.
 14. Позин М.Е., Зинюк Р.Ю. Физико-химические основы неорганической технологии: Учеб. пособие для вузов. – Л.: Химия, 1985. – 384 с.
 15. Терещенко А.Г., Терещенко О.В. Влияние гетерогенной примеси на гигроскопические свойства растворимых солей / Томск. политехн. ин-т. – Томск, 1978. – 14 с. Рукопись деп. в ОНИИТЭХим (г. Черкассы.) 14.01.79, № 2292/79 деп.
 16. Терещенко А.Г., Терещенко О.В. Гигроскопичность растворимых солей и минеральных удобрений / Хим. пром. - 1992. - № 2. – С.43 – 45.
 17. Geissler P.R. Гигроскопичность комплексных удобрений. Определение критической относительной влажности многокомпонентных систем // J. Agr. Food. Chem. - 1968. – v.16. - № 3. – P.378 – 383.
 18. Терещенко А.Г., Терещенко О.В. Кинетика сорбции паров воды растворимыми солями. / Томск. политехн. ин-т. – Томск, 1989. – 25 с. Рукопись деп. в ОНИИТЭХим (г. Черкассы.) 04.05.89, № 426-хп89
 19. Jambor J. и др. Слеживаемость минеральных удобрений // Chemicky prumysl. – 1975. – v.25. - № 8. – С.393 – 400.
 20. Терещенко О.В., Терещенко А.Г., Куликова Т.В. Слеживаемость сульфата аммония. / Томск. политехн. ин-т. – Томск, 1982. - 23 с. - Рукопись деп. в ОНИИТЭХим (г.Черкассы) 12.01.1982, № 108хп-Д82.
 21. Терещенко А.Г., Терещенко О.В. Гигроскопичность и слеживаемость технических солей. / Томск. политехн. ин-т. - Томск, 1981,- 7 с. - Рукопись деп. в ОНИИТЭХим (г.Черкассы) 11.01.1982. № 91хп-Д82.
 22. Терещенко А.Г., Терещенко О.В. Антислеживающие гигроскопичные добавки к солям и удобрениям // Томск. политехн. ин-т. – Томск, 1985. – 22 с. - Рукопись деп. в ОНИИТЭХим (г. Черкассы) 13.11.85, № 1105хп-Д85.
 23. Терещенко А.Г., Терещенко О.В., Зубицкий Б.Д. и др. Использование антислеживающей добавки для получения

- рассыпчатого сульфата аммония // Кокс и химия. – 1989. - № 6. – С.55 – 58.
24. Гольдинов А.Л., Абрамов О.Б. Афанасенко Е.В. Кондиционирование нитроаммофоски нитратом кальция / Ж. прикл. химии. – 1985. - № 10. – С. 2332 – 2334.
25. Япон.пат. №56-9373. Порошкообразный материал с регулируемой влажностью. Заявл. 09.11.76, №51-133805. Оpubл. 28.0281. Цит. по РЖХим., 1982, реф.5Л188.
26. Терещенко О.В., Терещенко А.Г., Шляфер И.В. и др. Действие добавки сульфата монометиламина на слёживаемость сульфата аммония / Кокс и химия. – 1985. - № 7. – С.23 – 26.
27. Терещенко А.Г. Относительная влажность воздуха над насыщенными растворами. Достоверность данных / Томск. политехн. ун-т. – Томск, 2010. – 22 с. – Библиогр.: 62 назв. – Рус. – Рукопись деп. в ВИНТИ 18.02.10, № 89-В2010

**Справочные данные
по гигроскопическим точкам растворимых веществ
(относительной влажности воздуха
над насыщенными растворами)**

Представлены данные о гигроскопических точках твердых растворимых веществ (в процентах относительной влажности воздуха над насыщенными растворами) в диапазоне от нуля до 100 % при 25 °С. Данные представлены в табличном виде: значения гигроскопических точек в процентах относительной влажности воздуха ($h_{г.т.}^*$), ранжированные по убыванию, наименования веществ (227 веществ) с указанием формулы твердой фазы насыщенного раствора (курсивом отмечены сомнительные формулы).

В колонке «Пояснения» дана оценка достоверности на основе ранее выполненного обзора [27]: в скобках указывается число публикаций по каждому веществу из этого обзора. Значком «*» и жирным шрифтом отмечены вещества, рекомендованные для задания постоянной относительной влажности воздуха в гигростатах. Значком «±» – вещества, у которых воспроизводимость данных, представленных в обзоре, превышает 2 %. Вещества, у которых воспроизводимость определения в разных публикациях превышала 4 %, в таблице не представлены.

При оценке значения гигроскопических точек на основе нескольких публикаций в некоторых случаях использовались весовые коэффициенты, последняя значащая цифра в результате округлялась в большую сторону. Большая часть данных представлена с точностью до десятичного знака, хотя разброс данных даже в лучших случаях не менее 0,2 – 0,3 % относительной влажности воздуха.

Таблица

Справочные данные по относительной влажности воздуха над насыщенными растворами веществ в воде при 25 °С.

$h_{г.т.}^*$ % отн. вл. в.	Пояснения	Название вещества	Формула твердой фазы насыщенного раствора
1	2	3	4
100 – 90 %			
99,9	(1)	Свинец хлорид	PbCl ₂
99,6	(1)	Таллий сульфат	Tl ₂ SO ₄
99,4	(1)	Калий перхлорат	KClO ₄

1	2	3	4
99 (при 20 °C)	(1)	Тетраметиламмоний йодид	$(\text{CH}_3)_4\text{NI}$
98,8	*(1)	Натрий фосфат, гидроорто-	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
98,8	(1)	Таллий нитрат	TlNO_3
98,6	(1)	Калий бромат	KBrO_3
98,6	(1)	Гидразин сульфат	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$
98,6	(2)	Барий нитрат	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
98,3	(1)	Таллий перхлорат	TlClO_4
98,0	(1)	Калий хлорат	KClO_3
98,0	(3)	Калий хромат, ди-	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
97,5	(2)	Медь сульфат	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
97,5	*(5)	Калий сульфат	K_2SO_4
97,1	(1)	Натрий фосфат, орто-	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
96,9	(1)	Натрий фторид	NaF
96,5	(3)	Цезий нитрат	CsNO_3
96,4	(1)	Натрий карбонат, гидро-	NaHCO_3
96,2	(1)	Калий гексацианоферрат(2)	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
95,7	(2)	Калий фосфат, дигидроорто-	KH_2PO_4
95,4	(2)	Свинец нитрат	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
95,1	(1)	Железо(2) сульфат	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
94,4	(2)	Аммоний перхлорат	NH_4ClO_4
93,9	(1)	Кадмий йодид	CdI_2
93,7	(3)	Натрий сульфат	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
93,4	(2)	Кобальт сульфат	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
93,3	(1)	Калий арсенат, дигидро-	KH_2AsO_4
93,2	(3)	Никель сульфат	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
93,2	(2)	Рубидий сульфат	Rb_2SO_4
92,9	(1)	Мочевина нитрат	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$
92,9	(1)	Натрий бромат	NaBrO_3
92,7	*(5)	Калий нитрат	KNO_3
92,2	(1)	Калий гексацианоферриат(3)	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$
92,1	(2)	Рубидий нитрат	RbNO_3
91,5	(1)	Натрий сульфат, гидро-	$\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
90,8	(1)	Натрий сульфит	$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

1	2	3	4
90,8	(4)	Цезий йодид	CsI
90,3	(5)	Барий хлорид	BaCl ₂ *2H ₂ O
90,2	(3) ±	Магний сульфат	MgSO ₄ *7H ₂ O
90 (при 20 °C)	(1)	Триметиламмоний йодид	(CH ₃) ₃ NHI
90,0	(2)	Алюминий сульфат	Al(SO ₄) ₃ *16H ₂ O
90 - 80			
89,0	(2)	Натрий карбонат	Na ₂ CO ₃ *10H ₂ O
88,9	(2)	Кадмий сульфат	3Cd(SO ₄) ₂ *8H ₂ O
88,5	(2)	Кадмий бромид	CdBr ₂ *4H ₂ O
88,2	(1)	Калий сульфат, гидро-	KHSO ₄
87,7	(1)	Натрий вольфрамат	Na ₂ WO ₄ *H ₂ O
87,4	(1)	Барий ацетат	Ba(CH ₃ COO) ₂ *H ₂ O
87,1	(4)	Цинк сульфат	ZnSO ₄ *7H ₂ O
87,0	(1)	Марганец сульфат	MnSO ₄ *H ₂ O
86,7	(1)	Уранил сульфат	UO ₂ SO ₄ *3H ₂ O
86,4	(2)	Калий хромат	K ₂ CrO ₄
85,4	(1)	Сахароза	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁
85,0	(1)	Стронций нитрат	Sr(NO ₃) ₂ *4H ₂ O
84,4	(4)	Литий сульфат	Li ₂ SO ₄ *H ₂ O
84,3	*(7)	Калий хлорид	KCl
83,8	(4)	Цезий бромид	CsBr
83,7	(3)	Бериллий сульфат	BeSO ₄ *4H ₂ O
83,7	(2)	Литий гидроксид	LiOH*H ₂ O
82,8	(3) ±	Серебро нитрат	AgNO ₃
82,7	(2)	Кадмий хлорид	CdCl ₂ *2,5H ₂ O
82	(2)	Тетраметиламмоний бромид	(CH ₃) ₄ NBr
81	(1)	Натрий фосфат, дигидроорто-	NaH ₂ PO ₄ *2H ₂ O
81 (при 20 °C)	(1)	Тетраметиламмоний хлорид	(CH ₃) ₄ NCl
80,8	*(6)	Калий бромид	KBr
80,7	(2)	Цезий сульфат	Cs ₂ SO ₄
80,0	*(5)	Аммоний сульфат	NH ₄ SO ₄
80 – 70			

1	2	3	4
78,7	(3)	Рубидий бромид	RbBr
77,9	(1)	Натрий сульфид	Na ₂ S*9H ₂ O
77,1	(5)	Аммоний хлорид	NH ₄ Cl
77,0	(1)	Уротропин	(CH ₂) ₆ N ₄
77,0	(1)	Триокси-трет-бутиламмоний сульфат (сульфат 2-амино-2-гидроксиметил-пропан-1,3-диола)	((HOCH ₂) ₃ CNH ₃) ₂ SO ₄
76,1	(2)	Рубидий йодид	RbI
75,7	(1)	Натрий тиосульфат	Na ₂ S ₂ O ₃ *5H ₂ O
75,6	(1)	Мочевина	CO(NH ₂) ₂
75,3	*(8)	Натрий хлорид	NaCl
75,1	(2)	Рубидий хлорид	RbCl
75,1	(1)	Натрий хлорат	NaClO ₃
75,0	(3)	Аммоний бромид	NH ₄ Br
73,9	(7)	Натрий нитрат	NaNO ₃
73,7	(2)	Барий бромид	BaBr ₂ *2H ₂ O
73,6	(1)	Уранил нитрат	UO ₂ (NO ₃) ₂ *6H ₂ O
73,5	(1)	Натрий ацетат	Na(CH ₃ COO)*3H ₂ O
72,9	(1)	Магний ацетат	Mg(CH ₃ COO) ₂ *4H ₂ O
72,7	(1)	Литий ацетат	Li(CH ₃ COO)*2H ₂ O
71 (при 20 °C)	(1)	Метиламмоний перхлорат	CH ₃ NH ₃ ClO ₄
71,0	(1)	Окси-трет-бутиламмоний сульфат (сульфат 2-амино-2-метилпропан-1-ола)	(HOCH ₂ C(CH ₃) ₂ NH ₃) ₂ SO ₄
70,9	(6)	Стронций хлорид	SrCl ₂ *6H ₂ O
70 (при 20 °C)	(1)	Диметиламмоний йодид	(CH ₃) ₂ NH ₂ I
70 - 60			
69,2	(1)	Калий ацетат, метокси-	K(CH ₃ OCH ₂ CO ₂)*3H ₂ O
69,0	(3)	Литий перхлорат	LiClO ₄ *3H ₂ O
68,8	(4)	Калий йодид	KI
68,3	(2)	Медь хлорид	CuCl ₂ *2H ₂ O
68 (при 20 °C)	(1)	Метиламмоний йодид	CH ₃ NH ₃ I
66,5	(1)	Аммоний йодид	NH ₄ I
66,4	(1)	Натрий хромат	Na ₂ CrO ₄ *6H ₂ O

1	2	3	4
65,8	(3) ±	Цезий хлорид	CsCl
64,3	(2)	Натрий нитрит	NaNO ₂
63,4	(4)	Кобальт хлорид	CoCl ₂ *6H ₂ O
63 (при 20 °C)	(1)	Триметиламмоний бромид	(CH ₃) ₃ NHBr
61,9	(1)	Калий гликолят (оксиацетат)	K(HOCH ₂ COO)*H ₂ O
61,8	(4)	Аммоний нитрат	NH ₄ NO ₃
60,6	(3) ±	Стронций бромид	SrBr ₂ *6H ₂ O
60,2	(1)	Алюминий нитрат	Al(NO ₃) ₃ *9H ₂ O
60,1	(1)	Самарий нитрат	Cm(NO ₃) ₃
60 – 50			
58,8	(3)	Железо(2) хлорид	FeCl ₂ *4H ₂ O
58,0	(1)	Калий дигликолят	O(CH ₂ COOK) ₂ *H ₂ O
57,7	*(4)	Натрий бромид	NaBr*2H ₂ O
57,1	(1)	Гадолиний нитрат	Cm(NO ₃) ₃
56,2	(3)	Марганец хлорид	MnCl ₂ *4H ₂ O
55,8	(1)	Диокси-трет-бутиламмоний сульфат (сульфат 2-амино-2-метил-пропан-1,3-диола)	((HOCH ₂) ₂ C(CH ₃)NH ₃) ₂ SO ₄
55	(1)	Торий нитрат	Th(NO ₃) ₄ *6H ₂ O
54,8	(1)	Тербий нитрат	Tb(NO ₃) ₃
54,7	(1)	Барий роданид	Ba(SCN) ₂
53,6	(3)	Натрий хромат, ди-	Na ₂ Cr ₂ O ₇ *2H ₂ O
53,1	(3)	Никель хлорид	NiCl ₂ *6H ₂ O
53,0	(1)	Калий сукцинат	KOOCCH ₂ CH ₂ COOK
52,9	*(5)	Магний нитрат	Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O
52,0	(1)	Калий фосфат, орто-	K ₃ PO ₄ *7H ₂ O
51,9	(2)	Аммоний роданид	NH ₄ SCN
50,2	(1)	Калий нитрит	KNO ₂
50 (при 20 °C)	(1)	Метиламмоний хлорид	CH ₃ NH ₃ Cl
50,0	(3)	Кальций нитрат	Ca(NO ₃) ₂ *4H ₂ O
50 – 40			
49,9	(2)	Европий хлорид	EuCl ₃ *6H ₂ O
49,8	(2) ±	Гадолиний хлорид	GdCl ₃ *6H ₂ O

1	2	3	4
49,5	(1)	Калий фосфат, пиро-	$K_4P_2O_7 \cdot 3,5H_2O$
49,2	(2)	Самарий хлорид	$CmCl_3 \cdot 6H_2O$
49,2	(2)	Тербий хлорид	$TbCl_3 \cdot 6H_2O$
48,9	(3)	Кобальт нитрат	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
48,6	(1)	Никель нитрат	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
48 (при 20 °C)	(1)	Диметиламмоний бромид	$(CH_3)_2NH_2Br$
47,7	(1)	Магний роданид	$Mg(SCN)_2$
47,3	(2)	Диспрозий хлорид	$DyCl_3 \cdot 6H_2O$
47,2	(4)	Лантан хлорид	$LaCl_3 \cdot 7H_2O$
47,2	(2) ±	Празеодим хлорид	$PrCl_3 \cdot 7H_2O$
47,1	(2)	Литий нитрат	$LiNO_3 \cdot 3H_2O$
46,7	(2)	Калий роданид	KSCN
45,9	(2) ±	Гольмий хлорид	$HoCl_3 \cdot 6H_2O$
45,6	(2)	Натрий перхлорат	$NaClO_4 \cdot H_2O$
45,6	(2)	Неодим хлорид	$NdCl_3 \cdot 6H_2O$
45,5	(1)	2-Окси-пропиламмоний сульфат (сульфат 1-аминопропан-2-ола)	$(CH_3CH(OH)CH_2NH_3)_2SO_4$
45,3	(1)	Цезий нитрит	$CsNO_2$
45 (при 20 °C)	(1)	Метиламмоний бромид	CH_3NH_3Br
45,0	(2)	Калий фосфат, гидроорто-	$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$
44,5	(1)	Калий малонат	$KOOCCH_2COOK \cdot 2H_2O$
44,0	*(3)	Калий карбонат	$K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$
44,0	(2)	Эрбий хлорид	$ErCl_3 \cdot 6H_2O$
43,3	(1)	Лантан нитрат	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
43,3	(1)	Неодим нитрат	$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
43,3	(1)	Празеодим нитрат	$Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
42,7	(1)	Хром хлорид	$CrCl_3 \cdot 6H_2O$
42,2	(1)	Метиламмоний сульфат	$(CH_3NH_3)_2SO_4$
42,0	(2)	Цинк перхлорат	$Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$
41,8	(1)	Железо(3) хлорид	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$
41,6	(4)	Кобальт бромид	$CoBr_2 \cdot 6H_2O$
41,1	(4)	Магний перхлорат	$Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$

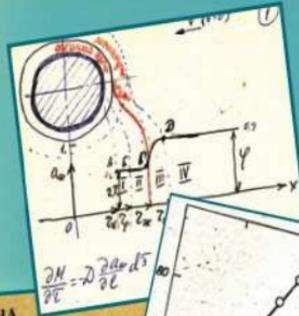
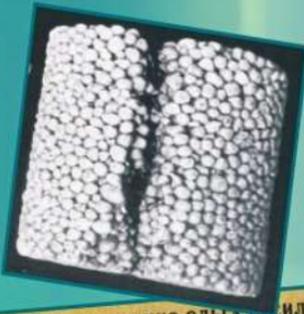
1	2	3	4
41,1	(1)	Калий бутират, н-	$K(CH_3CH_2CH_2COO)$
40,9	(1)	Тулий хлорид	$TuCl_3 \cdot 6H_2O$
40,5	(3)	Алюминий хлорид	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$
40,3	(1)	Кадмий перхлорат	$Cd(ClO_4)_2$
40,0	(3) ±	Иттрий хлорид	$YCl_3 \cdot 6H_2O$
40 – 30			
39,2	(1)	Тулий нитрат	$Tu(NO_3)_3$
39,1	(1)	Железо(2) бромид	$FeBr_2 \cdot 6H_2O$
38,5	(5)	Натрий йодид	$NaI \cdot 2H_2O$
38,0	(4)	Цинк нитрат	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
37,4	(1)	Кальций перманганат	$Ca(MnO_4)_2$
37,0	(1)	Калий пропионат	$K(CH_3CH_2COO)$
35,9	(3)	Натрий роданид	$NaSCN \cdot 2H_2O$
35,2	(1)	Диспрозий нитрат	$Dy(NO_3)_3$
35,1	(1)	Гольмий нитрат	$Ho(NO_3)_3$
34,6	(1)	Марганец бромид	$MnBr_2 \cdot 4H_2O$
33,8	(3) ±	Стронций йодид	$SrI_2 \cdot 6H_2O$
33,6	(1)	Рубидий нитрит	$RbNO_2$
32,8	*(9)	Магний хлорид	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$
32,5	(1)	Триэтаноламмоний сульфат	$(HOCH_2CH_2)_3NH_2SO_4$
31,9	(1)	Стронций роданид	$Sr(SCN)_2$
31,5	(4) ±	Магний бромид	$MgBr_2 \cdot 6H_2O$
31,3	(1)	Алюминий перхлорат	$Al(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$
30,7	(4)	Калий фторид	$KF \cdot 2H_2O$
30,6	(1)	Литий нитрит	$LiNO_2 \cdot H_2O$
30 – 20			
29,5	(1)	Эрбий нитрат	$Er(NO_3)_3$
29,4	(1)	Калий бутират, изо-	$K((CH_3)_2CHCO_2) \cdot 0,5H_2O$
29,0	(1)	Лютеций нитрат	$Lu(NO_3)_3$
28,8	*(4)	Кальций хлорид	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$
28,6	(3)	Магний йодид	$MgI_2 \cdot 8H_2O$
28,3	(3) ±	Кобальт йодид	$CoI_2 \cdot 6H_2O$
28 (при 20 °C)	(1)	Триметиламмоний хлорид	$(CH_3)_3NHCl$

1	2	3	4
27,1	(1)	Никель бромид	$\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
26 (при 20 °C)	(1)	Диметиламмоний хлорид	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$
25,2	(1)	Иттербий нитрат	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$
23,7	(1)	Серебро перхлорат	$\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
22,5	*(5)	Калий ацетат	$\text{K}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$
21,9	(1)	Уранил перхлорат	$\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
21,3	(1)	Калий формиат	HCOOK
20 – 10			
18,9	(2)	Цинк йодид	ZnI_2
18,0	(3)	Литий йодид	$\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
17,6	(1)	Кальций роданид	$\text{Ca}(\text{SCN})_2$
16,4	(4)	Кальций бромид	$\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
16,2	(1)	Лантан перхлорат	$\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
15,9	(1)	Гадолиний перхлорат	$\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
15,9	(2)	Кальций перхлорат	$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
15,8	(1)	Неодим перхлорат	$\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
15,8	(1)	Празеодим перхлорат	$\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
15,8	(1)	Самарий перхлорат	$\text{Sm}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
15,7	(1)	Тербий перхлорат	$\text{Tb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
15,5	(1)	Диспрозий перхлорат	$\text{Dy}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
15,2	(1)	Гольмий перхлорат	$\text{Ho}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
15,0	(1)	Эрбий перхлорат	$\text{Er}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
14,8	(1)	Тулий перхлорат	$\text{Tm}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
14,7	(1)	Свинец перхлорат	$\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
14,5	(1)	Иттербий перхлорат	$\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
14,5	(1)	Рубидий фторид	RbF
14,4	(1)	Лютеций перхлорат	$\text{Lu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
13,5	(1)	Диэтаноламмоний сульфат	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_2\text{SO}_4$
13,5	(1)	Триэтиламмоний сульфат	$((\text{CH}_3)_3\text{NH})_2\text{SO}_4$
12,6	(1)	Этаноламмоний сульфат	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$
12,5	(1)	Литий роданид	LiSCN
11,1	*(6)	Литий хлорид	$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$
10	(1)	Рубидий ацетат	$\text{Rb}(\text{CH}_3\text{COO})$

1	2	3	4
10,0	(1)	Стронций перхлорат	$\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
10 - 0			
8,7	(2)	Калий гидроксид	$\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
8	(1)	Цезий гидроксид	CsOH
7,9	(4)	Цинк бромид	$\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
7,0	(5)	Натрий гидроксид	$\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
6,7	(3)	Литий бромид	$\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
5	(1)	Цезий ацетат	CH_3COOCs
3,7	(2)	Цезий фторид	CsF
3,0	(1)	Цинк хлорид	$2\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Н. Е. Пестов
(Лаборатория азотных и сложных удобрений НИУИФ)

Слеживаемость зернистых химических продуктов, методы ее предотвращения и определения



ТЕРЕЩЕНКО ОЛГА АЛЕКСАНДРОВНА

**ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ГИГРОСКОПИЧНОСТЬ И
СЛЕЖИВАЕМОСТЬ РАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ И
МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ**

Специальность 05.17.01 — Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



А.Г. Терещенко

**ГИГРОСКОПИЧНОСТЬ И СЛЕЖИВАЕМОСТЬ
РАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ**