ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 10, № 1 (2009) С. 177-181

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 10, № 1 (2009) P. 177-181

УДК 532. 781-785-548.1

ISSN 1729-4428

В.Д. Александров, О.В. Соболь, В.А. Постніков

Дослідження передкристалізаційних переохолоджень у системі вода-сульфат натрію

Донбаська національна академія будівництва і архітектури, 86123, Україна, Донецька обл., м. Макіївка, вул. Державіна, 2, e-mail: cluck@mail.ru

У роботі методами циклічного термічного аналізу вивчений вплив термічної передісторії розчинів у системі вода-декагідрат сульфату натрію на величини передкристалізаційних переохолоджень. Установлено умови кристалізації розчинів в два етапи. Знайдено границі метастабільності розчинів, що нанесена на діаграму стану, і оцінені теплові ефекти плавлення зразків для заевтектичної області.

Ключові слова: кристалізація, сульфат натрію, переохолодження, метод циклічного термічного аналізу.

Стаття поступила до редакції 07.04.2008; прийнята до друку 15.12.2008.

Кристалогідрати сульфату натрію $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (СН-10) та його водні розчини використовуються як термоакумулюючі матеріали (ТАМ) що засновуються на фазових перетвореннях плавлення ↔ кристалізація [1-3] завдяки високій питомій ентальпії плавлення $\Delta H = 243{,}3$ кДж/кг [4]. У сполученні з водою, що має $\Delta H = 335$ кДж/кг [5] система вода – декагідрат сульфату натрію може дати цілком задовільні значення щільності запаса енергії, що, для зразків різної сполуки, які можуть бути використані в якості ТАМ в інтервалі температур від евтектичної температури T_e до температури плавлення T_L для СН-10. Крім величини ΔH, іншими характеристиками для ТАМ є знання величин передкристалізаційних переохолоджень ΔT^- щодо температури ліквідус і виявлення умов їхнього регулювання, а також стійка стабільність значень ендо- і екзотермічних ефектів при безперервних циклах нагрівання й охолодження. Немаловажне значення для ТАМ має залежність величин ΔT^- й ΔH від передісторії розчинів, від швидкостей нагрівання й охолодження, від часу ізотермічної обробки розчинів як вище, так і нижче температури ліквідус і т.д.

З огляду на, те що в літературі відсутні систематичні дослідження зазначених параметрів на характер кристалізації, величини переохолоджень й ентальпій фазових перетворень розчинів у системі вода - сульфат натрію, у даній роботі ставилося завдання вивчення впливу термічної передісторії розчинів у даній системі на їхню кристалізацію й знаходження границь метастабільності в цій системі методами циклічного термічного аналізу (7).

Зразки в системі H_2O (100-x)-Na_2SO_4(x) мали наступну сполуку: x = 0 (I); 11 (II); 26 (III); 33 (IV); 44 (V); 58 (VI); 72 (VII) і 86 вага % (VIII).

Зразок V – це стандартні кристали СН-10 марки Ч. Зразок I – це двічі перегнана дистильована вода. Зразки (II), (III), (IV) готовили шляхом змішування десятиводного сульфату натрію з водою, а зразки (VI), (VII), (VIII) шляхом додавання в рідкий СН-10 безводного сульфату натрію (СН). Всі зразки мали однакові маси – 2 г, які поміщали в закриті скляні пробірки діаметром 10 мм. Усередині пробірки перебувала хромель-алюмелева термопара діаметром 0,5 мм, сигнал від якої надходив на самописний потенціометр КСП-4 зі шкалою на 2 мм. Для запису температур у широкому діапазоні каретку самописця переміщали за допомогою потенціометра ПП-63. Показання КСП-4 контролювали цифровим вольтметром В7-27А/1. Інформацію в координатах температура-час записували на діаграмну стрічку самописця в безперервному режимі. Швидкість нагрівання й охолодження підтримувалася майже однакової ~ 0,3 ÷ 0,35 град/с. Погрішність у вимірах температури становила 0,5 ºС, а чутливість 0,2 ºС. Пробірки зі зразками нагрівали в циліндричній печі опору довжиною 10 см і внутрішнім діаметром 20 мм при зовнішньому діаметрі 25 мм. Напругу на піч подавали від мережі змінної напруги, а подавану потужність регулювали автотрансформатором ЛАТРом. Піч зі зразками виставляли на «вулицю» у зимовий час при температурі від -15 до -20 ºС. Для запобігання небажаних перепадів напруги в мережі електроживлення до КСП-4 і до печі подавали через стабілізатор напруги. Вивчено по три зразка кожної сполуки, на кожному з яких проведено понад десяток послідовних термоциклів нагрівання й охолодження. Надійність і вірогідність отриманих результатів ґрунтувалася на збігу реперних крапок з довідковими

даними й багаторазовим повторенням відповідних екзо- і ендотермічних ефектів при безперервному термоциклюванні.

Нижче наводяться експериментальні дані для окремих зразків.

Десятиводний сульфат натрію (V). Центральною «фігурою» у системі вода – сіль сульфату натрію є декагідрат сульфату натрію СН-10, тому спочатку дамо докладні експериментальні результати по ньому. Експерименти показали, що плавлення кристалів хімічної сполуки $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ починалось при 31-32 ºС и закінчувалось при температурі $T_L = 32{,}4$ ºС, що співпадає з довідковими даними температури плавлення СН-10 [5].

По площі фігури між кривими нагрівання печі й зразка була підрахована теплота Q, витрачена на плавлення 2 г СН-10: $Q = 485$ Дж. При перерахуванні на одиницю маси одержали питому ентальпію плавлення $\Delta H_{SL} = 242{,}5$ кДж/кг, що близько до довідкового значення. Приблизно таке ж значення ΔH нами було отримано й методом ДСК.

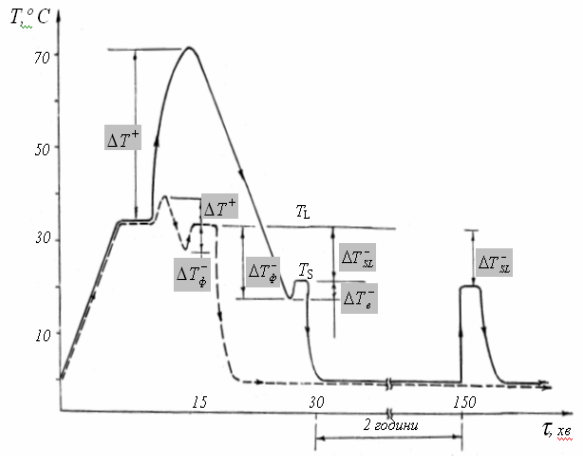

Рис. 1. Схематичні термограми нагрівання й охолодження СН-10, що характеризують різні види кристалізації.

При вивченні впливу перегріву ΔT^+ рідкої фази на характер наступної кристалізації СН-10 установлено, що при невеликих ΔT^+ до ~9÷10 градусів вище T_L і подальшому охолодженні фіксуються досить рівне плато плавлення й фізичне переохолодження $\Delta T_{\phi}^- \approx 6 \pm 2^\circ C$, після якого починається процес затвердіння (рис. 1, пунктирна лінія). Після початку кристалізації температура монотонно піднімалася до температури кристалізації T_S, що практично збігається з температурою плавлення T_L. Масове затвердіння в цьому випадку є ізотермічним, про що свідчить горизонтальне плато кристалізації. При подальшому охолодженні й багатогодинній витримці такого зразка при температурах 0, 5 й 10 ºС ніяких ознак фазового перетворення на термограмах виявлено не було. Починаючи з перегрівів $\Delta T^+ \approx 10^\circ$, тобто із прогрівом рідини від 43 ºС і вище різко мінявся характер кристалізації, який у корені відрізняється від того, що спостерігали при кристалізації слабко прогрітої рідкої фази. Як приклад на рис. 1 (суцільна крива) наведена термограма нагрівання й охолодження СН-10 від 0 ºС до температури ~ 72 ºС. На лінії охолодження в цьому випадку фіксується «первинна» кристалізація із трьома видами переохолодження: фізичне ΔT_{ϕ}^-, як різниця між T_L і мінімальної $T_{\min}$ в області переохолодження перед початком кристалізації ($\Delta T_{\phi}^- = T_L - T_{\min}$), видиме $\Delta T_{в}^-$, як різниця між температурою рівноважної кристалізації T_S (див. плато кристалізації) і $T_{\min}$ ($\Delta T_{в}^- = T_S - T_{\min}$) і ΔT_{LS}^- – як різниця між T_L і T_S ($\Delta T_{LS}^- = T_L - T_S$). При цьому $\Delta T_{\phi}^- = T_{SL}^- + T_{в}^-$.

Слід особливо зазначити наявність горизонтального плато кристалізації при температурі $T_S = 22$ ºЗ, що приблизно на 10 градусів нижче температури плавлення СН-10. Подібного плато при $T_S < T_L$ не спостерігається на звичайних простих речовинах і хімічних сполуках (не кристалогідратах). Про різкий характер зміни процесу затвердіння залежно від попереднього прогріву рідкої фази свідчить залежність різниці між T_L й T_S, тобто ΔT_{LS}^- від ΔT^+, що відображено на узагальненому графіку рис. 2 (суцільна лінія). Причому характер, як якісної, так і кількісної залежності ΔT_{ϕ}^- від ΔT^+ і ΔT_{LS}^- від ΔT^+ має місце як при багаторазовому термоциклюванні того самого зразка, так і з використанням інших зразків подібної сполуки.

Величина ΔT_S^-, отже й температура ізотермічної кристалізації $T_S = 27{,}5$ºС практично не залежать від перегріву рідини, починаючи від $\Delta T_L^+ \approx 10$ º і закінчуючи максимально дослідженим $\Delta T_L^+ \approx 40^\circ$. Можна побачити, що до перегрівів $\Delta T^+ \approx 10^\circ$ величина ΔT_{ϕ}^- монотонно росте, а потім «стабілізується» при середнім значенні $< \Delta T_{\phi}^- >= 16^\circ$

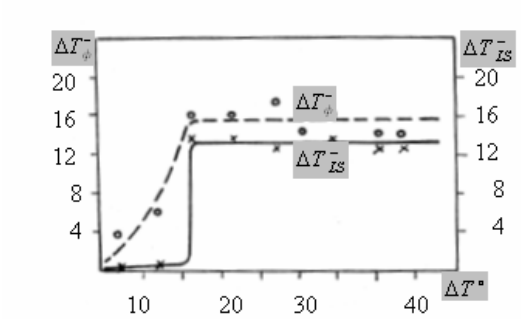

Рис. 2. Узагальнюючі графіки залежності переохолоджень ΔT_{ϕ}^- від ΔT^+ (пунктирна лінія) і ΔT_{LS}^- від ΔT^+ (суцільна лінія) при кристалізації декагідрату сульфату натрію.

з розкидом $\pm 2^\circ$ від циклу до циклу й з

використанням різних зразків СН-10, незалежно від попередніх перегрівів ΔT^{+} від 10 до 40 º. Залежність же різниці ΔT_{LS}^{-} від перегріву (суцільна лінія) має стрибкоподібний характер: при $\Delta T^{+} \leq 16°$ ΔT_{LS}^{-}=1-2°, а $\Delta T^{+} \geq 16°$ ΔT_{LS}^{-}=13°.

Установлено, що подальша ізотермічна витримка частково закристалізованого зразка при 0 ºС або 5 ºС протягом 2 годин приводить до мимовільної вибухової кристалізації частини, що залишилася, яку можна назвати «вторинною» кристалізацією.

З порівняння теплових ефектів плавлення Q_L й «первинної» кристалізації Q_S^I встановлено, що $Q_S^I \approx 0,33 \cdot Q_L$, тобто $Q_S^I \approx 80$ *Дж*, що становить приблизно одну третину від теплоти плавлення. Це свідчить про те, що при «первинній» кристалізації твердіє лише третина вихідного об'єму зразка. Тепловий ефект Q_S^{II} «вторинної» кристалізації дорівнює $Q_S'' = 0,66 \cdot Q_L$, тобто $Q_S^{II} = 160$ *Дж*. Таким чином, сумарний тепловий ефект «первинної» й «вторинної» кристалізації дорівнює теплоті плавлення $Q_S^I + Q_S^{II} = Q_L = 240$ *Дж*. «Вторинна» кристалізація на початковому етапі протягом 0,5÷1 с носила вибуховий характер, а наступне затвердіння відбувалося як і при «первинній» кристалізації ізотермічно при температурі T_S=22 ºС зі швидкістю 20-25 С/с, про що свідчило горизонтальне плато при T_S (рис. 1).

Оскільки для СН-10 була встановлена стабільність переохолоджень ΔT_{ϕ}^{-} і ΔT_{LS}^{-} від циклу до циклу, починаючи від попередніх прогрівів рідкої фази від 43 С і вище, інші зразки в системі вода – сульфат натрію нагрівали до 75 ºС і прохолоджували.

Зразок I – Вода. Раніше вода докладно була досліджена нами [8] на предмет впливу термічної передісторії на величину переохолодження ΔT_{ϕ}^{-}. Тому в контексті даної роботи випробування води проводили лише для фіксації передкристалізаційного переохолодження в задані в даній роботі умовах: маса води 2,0 г, швидкість охолодження ~0,3÷0,35 град/с, попередній перегрів ΔT^{+} = 75°С.

На відміну від сульфату натрію (V) і його водяних розчинів (зразки II – VIII) при кристалізації води величина ΔT_{ϕ}^{-} виявлялася рівної видимому переохолодженню $\Delta T_{в}^{-}$, тобто температура T_x завжди досягала 0°С. У цих умовах середнє фізичне переохолодження води становило 8°.

Зразок (II) – 11%-ный водяний розчин сульфату натрію. Термограма охолодження даного розчину (рис. 3 b) свідчить про його рівноважну кристалізацію при температурі -4°С, що близько до значення евтектичної температури льоду з гептагідратом сульфату натрію (-3,5°С [10]), ніж доевтектичної температури льоду з декагідратом (-1,5°С), та й сполука зразка II близький до евтектичному H_2O – $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$.

Зразки III й IV – це 26 й 33% водяні розчини, що входять до складу заевтектичних у системі вода – СН-10. Для цих розчинів, як і для СН-10 на лінії охолодження фіксуються два види кристалізації: «первинна» й «вторинна». На рис. 3 дані їх термограми охолодження.

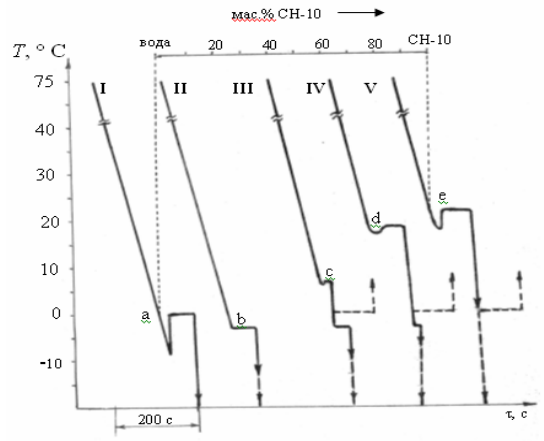

Рис. 3. Схематичні термограми охолодження водяних розчинів сульфату натрію.

При порівнянні термограм зразків III й IV з термограмою V охолодження кристалогідрату СН-10 видно, що з ростом концентрації солі СН (або, що те ж, кристалогідрата СН-10) росте тривалість «первинної» кристалізації, а також збільшується температура рівноважної кристалізації T_S(III) < T_S(IV) < T_S(V). Пунктирними лініями показані умови виникнення «вторинної» кристалізації розчинів. Пунктири вправо означають час витримки розчинів при 0 ºС, а наступні пунктири верх – вибуховий характер «вторинної» кристалізації на початковому етапі. На даному етапі температура швидко піднімається до відповідних значень T_S(III) і T_S(IV), при яких завершується весь процес замерзання розчинів. При охолодженні розчинів III й IV нижче евтектичної температури -4 С спостерігається плато при даній температурі, довжина якого зменшується в міру збільшення концентрації СН (або СН-10). При охолодженні розчинів II-V до -15;-20 С (мінімальних у наших умовах) і без ізотермічних витримок «вторинної» кристалізації не зафіксовано.

Зразки VI, VII й VIII ставляться до пересиченою сіллю сульфату натрію області діаграми вода – СН. Термограми охолодження цих розчинів мають вигляд термограми охолодження СН-10 (рис. 1 і рис. 3 d) з «первинною» й «вторинною» кристалізацією при T_S = 22°С, що збігається з аналогічною температурою зразка V. Їхня відмінність полягає в тім, що в міру збільшення концентрації солі сульфату натрію тривалість «первинної» кристалізації при T_S збільшується, а час «вторинної» кристалізації закономірно зменшується.

Експериментальні дані по температурах ліквідус T_{Li} і рівноважної кристалізації T_{Si} і мінімальним температурам $T_{min.i}$, після яких починається кристалізація, нанесені на діаграму стану вода – сульфат натрію (рис. 4).

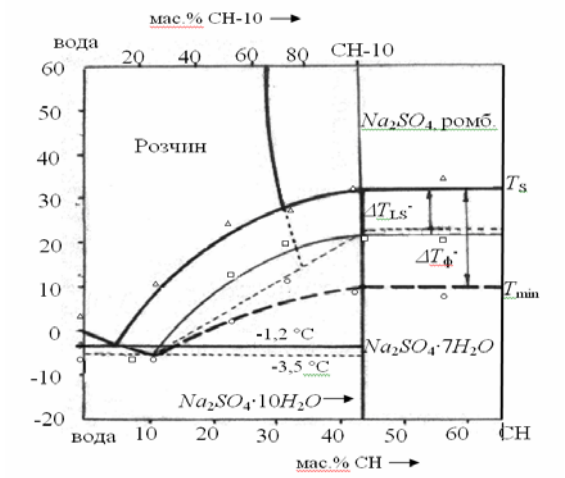

Рис. 4. Діаграма стану вода-сульфат натрію [10] на якій нанесені експериментальні крапки: пунктирною лінією визначена межа метастабільної фази – гептагідрату сульфату натрію $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$. - температури рівноважної кристалізації розчинів; - температури плавлення і крапки ліквідуса для розчинів T_L; - температури T_{min} початку кристалізації розчинів.

Систему вода – сульфат натрію умовно можна розділити на дві складові: вода – декагідрат сульфату натрію (до 33 вага % СН) і СН-10 – СН [10]. Кристалогідрат $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ розчинюється (чи плавиться в кристалізаційної воді при $T_L = 32{,}4$°С). Окремо стабільного $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ в системі вода – СН є і метастабільний кристалогідрат – гептагідрат $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$.

Аналіз отриманих ліній свідчить про те, що в частині діаграми розчинності вода – декагідрат сульфату натрію в міру зменшення концентрації СН-10 фізичні переохолодження ΔT_ϕ^-, а також температури T_S рівноважної кристалізації розчинів закономірно зменшуються. В області пересичених розчинів відносно СН-10 діаграми стану спостерігається сталість температур T_S і початку кристалізації розчинів T_{min}. У такий спосіб на діаграмі вода – сульфат натрію можна вказати метастабільну зону від температури ліквідус до критичних температур T_{min} початку кристалізації. Порівнюючи лінію, відзначену квадратиками, тобто температури T_S рівноважної кристалізації з лінією, відзначеної дрібними штрихами, тобто температурами кристалізації гептагідрата сульфату натрію, отриману в роботі [10], бачимо досить гарний збіг. Це свідчить про те, що з області переохолодженого розчину кристалізується метастабільна фаза гептагідрата сульфату натрію $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$. В області діаграми, обмежену водою і зразками складу V фаза $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ поглинає воду до складу декагідрата: $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O + 3H_2O = Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. В області пересичених розчинів (для зразків VI - VIII) метастабільні кристалогідрати розпадаються на СН-10 і СН за схемою [11] $10Na_2SO_4 \cdot 7H_2O = 7Na_2SO_4 \cdot 10H_2O + 3Na_2SO_4$. Про те, що формуються кристали СН-10 свідче плато плавлення при температурі плавлення СН-10 32,4 ºС.

По температурах на лінії ліквідус можна оцінити теплові ефекти для заевтектичної частини діаграми вода – декагідрат сульфату натрію. Уважаючи рідкий розчин ідеальним, інтегральну ентальпію розчинення $\Delta\overline{H}$ можна представити у вигляді [12] суми

$$\Delta\overline{H} = (1-c)\Delta\overline{H}_1 + c\Delta\overline{H}_2, \qquad (1)$$

де c – концентрація кристалогідрату СН-10 у воді, $\Delta\overline{H}_1$, $\Delta\overline{H}_2$ – парціальні ентальпії розчинення води й СН-10 відповідно.

Зв'яжемо величини $\Delta\overline{H}_1$ й $\Delta\overline{H}_2$ у вигляді $\Delta\overline{H}_1 = \Delta S_1 \cdot T_e$ й $\Delta\overline{H}_2 = \Delta S_2 \cdot T_e$ з теплотами плавлення льоду ΔH_{L1} й декагідрату сульфату натрію ΔH_{L2} в складі евтектики: $\Delta S_1 = \Delta H_1 / T_{L1}$ і $\Delta S_2 = \Delta H_2 / T_{L2}$. Тоді для евтектичної сполуки ($c = c_e$) при евтектичної температурі T_e будемо мати

$$\Delta\overline{H}_e = \frac{\Delta H_1 T_e}{T_{L1}}(1-c) + \frac{\Delta H_2 T_e}{T_{L2}} c_e, \qquad (2)$$

де T_{L1} й T_{L2} температури плавлення льоду й СН-10 відповідно.

При збільшенні концентрації СН-10 внесок першого доданка в загальну ентальпію буде зменшуватися через зниження концентрації евтектики, а внесок другого доданка буде зростати. У цьому випадку другий доданок буде характеризувати сумарний внесок розчинення чистих кристалів СН-10 при температурі ліквідус і таких же кристалітів СН-10 у складі евтектики. Тому даний доданок є функція двох змінних – концентрації c і температури T.

Отже, вираження (1) для лінії ліквідус в інтервалі концентрацій $c_e \le c \le 1$ і температур $T_e \le T \le T_{L2}$ прийме вид

$$\Delta\overline{H} = \frac{\Delta H_1 T_e}{T_{L1}}(1-c) + \frac{\Delta H_2 T}{T_{L2}} c. \qquad (3)$$

Дійсно, при $c \to 1$ й $T \to T_{L2}$ $\Delta\overline{H} \to \Delta H_2$, а при $c \to c_e$ й $T = T_e$, одержуємо вираження (2).

Розрахунки по формулі (3) далечіні наступні значення $\Delta\overline{H}$: 321,9; 306,2; 293,0; 275,7; 259,1; 244 кДж/моль відповідно при концентраціях c=0,11 (c_e); 0,25; 0,4; 0,6; 0,8 й 1,0 СН-10. При цьому «внесок» води в евтектичною складову $\Delta\overline{H}$ монотонно зменшується: 300,2; 250,1; 200,0; 133,4; 66,7; 0 кДж/моль, а роль СН-10 відповідно зростає: 21,7; 56,2; 93,0; 142,4; 192,4; 244 кДж/моль. Аналогічна тенденція спостерігається й на ДСК-грамах розчинів у системі вода - СН-10.

Таким чином, у роботі методами циклічного термічного аналізу вивчений вплив термічної передісторії розчинів у системі вода - декагідрат сульфату натрію на величини передкристалізаційних

переохолоджень. Установлено умови кристалізації розчинів у два етапи. Знайдено границі метастабільності розчинів, що нанесена на діаграму стану, і оцінені теплові ефекти плавлення зразків для заевтектичної області.

[1] В.Д. Левенберг М.Р. Ткач. *Аккумулирование тепла*. Техника, Киев. 1991. 220 с.

[2] Erbery Robert Von. The crystallization of sodium sulfate decahydrate // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem,* **79**(8), pp. 653-657 (1975).

[3] Li Gyong Hui, Kim Sung Chol, Li Sung Hwan. Исследование декагидрата сульфата натрия как аккумулятора тепла // *Chem. Eng.,* (5), pp. 25-27 (1990)ю

[4] Л.В. Шихеева, В.В. Зырянов. *Сульфат натрия. Свойства и производство.* «Химия», Л. 240 с.

[5] И.Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. *Краткий справочник по химии*. АН УССР, Киев. 660 с. (1962).

[6] В.Д. Александров, О.В. Соболь Экспериментальное исследование влияния перегрева жидкой фазы относительно температуры плавления на процесс кристаллизации натрия тиосульфата пятиводного // *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія Хімія і хімічна технологія.* **108** (8), сс. 65-69 (2006).

[7] В.Д. Александров, В.А. Постников, С.А.Фролова. Термографический метод исследования параметров зародышеобразования при кристаллизации из переохлажденных расплавов // *Материаловедение,* (8), сс. 9-14 (2004).

[8] В.Д. Александров, А.А. Баранников. Термические эффекты при кристаллизации капель воды в естественных условиях // *Журнал физ. Химии,* **74** (4), сс. 595-599 (2000).

[9] Е.И. Ардашникова. Физико-химический анализ – неорганического синтеза // *Соровский образовательный журнал,* **8**(2), сс. 30-36 (2004).

[10] Б.С. Коган, К.В. Ткачев, В.М. Шамриков. *Теплоаккумулирующие составы на основе сульфата натрия.* Сборник трудов ФГУП «УНИХИМ с ОЗ» № 72. 125 с. (2005).

[11] Levy Henri, Lisensky George C. Кристаллическая структура декагидрата натрия (глауберова соль) и тетрабората декагидрата натрия // *Acta crystalogr.,* **B-34**(12) (1978).

[12] А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. *Физическая химия*. Высшая школа, М. 527 с. (2001).

V.D. Aleksandrov, O.V. Sobol, V.A. Postnikov

Research of Overcoolings in System H_2O – Na_2SO_4

Donbas national academy of civil engineering and architecture

The research of overcoolings and character of crystallization in system H_2O-Na_2SO_4 by a method of the cyclic thermal analysis.

Keywords: crystallization, overcooling, a method of the cyclic thermal analysis