

УДК 532.781-785-548.1

Александров В.Д., Соболев О.В. (ДонНАСА, г. Макеевка)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕДКРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЙ В СИСТЕМЕ ВОДА–ГЕПТАГИДРАТ СУЛЬФИТА НАТРИЯ**

*В работе исследованы предкристаллизационные переохлаждения растворов в системе вода–сульфит натрия методом циклического термического анализа. Построены графики зависимости переохлаждений от концентрации соли. На диаграмме состояния  $H_2O-Na_2SO_3$  показаны пути синтеза кристаллогидратов сульфита натрия.*

*Ключевые слова: кристаллизация, сульфит натрия семиводный, переохлаждения, метод циклического термического анализа, термоаккумулирующие материалы, энтальпия, плавление.*

К числу перспективных способов аккумулирования энергии относится тепловое аккумулирование на основе фазовых превращений [1–4]. Эффективность этого способа обусловлена тем, что для многих материалов, особенно солевых систем, используемых для этой цели, значение энтальпии фазового перехода  $\Delta H$  выше теплосодержания за счет теплоемкости. В сочетании с водой, имеющей  $\Delta H=335$  кДж/кг [5], системы вода–декагидрат сульфата натрия, вода–тиосульфат натрия дают вполне удовлетворительные значения плотности запасаемой энергии для образцов различного состава, которые могут быть использованы в качестве теплоаккумулирующих материалов (ТАМ), в интервале температур от эвтектической  $T_Э$  до температуры плавления  $T_L$  кристаллогидрата. Кроме величины  $\Delta H$ , другими характеристиками для ТАМ являются величины предкристаллизационных переохлаждений  $\Delta T^-$  относительно температуры ликвидус и выявление условий их регулирования, а также устойчивая стабильность значений эндо- и экзотермических эффектов при непрерывных циклах нагревания и охлаждения. Немаловажное значение для ТАМ имеет зависимость величин  $\Delta T^-$  и  $\Delta H$  от предыстории растворов, от скоростей нагревания и охлаждения, от времени изотермической обработки растворов как выше, так и ниже температуры ликвидус и т.д. В работах [6,7] при изучении кинетики кристаллизации в системах вода–тиосульфат натрия ( $Na_2S_2O_3$ ) и вода–сульфат натрия ( $Na_2SO_4$ ) методом циклического термического анализа (ЦТА) были установлены величины предкристаллизационных переохлаждений, разновидности кристаллизаций и влияние различных факторов на них, найдены границы метастабильности растворов, которые были нанесены на соответствующие диаграммы состояния. Учитывая, что система вода–сульфит натрия ( $Na_2SO_3$ ) является «родственной» упомянутому выше, в данной работе ставилась задача изучения влияния термической предыстории растворов на их кристаллизацию и нахождения границ метастабильности в этой системе методами циклического термического анализа.

Диаграмма состояния  $H_2O-Na_2SO_3$  является диаграммой эвтектического типа с инконгруэнтной точкой плавления  $T_L=33,4^\circ C$  при концентрации сульфита натрия  $c=28$  масс % [7]. Эту же систему можно представить в виде диаграммы

$\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Эвтектика приходится на температуру  $T_{\text{Э}} = -3,5^\circ\text{C}$  при концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  11 вес. %. Для доэвтектических растворов в процессе затвердевания ниже линии ликвидус  $T_L^*$  выкристаллизовывается в основном лед с незначительным содержанием эвтектической смеси лед–сульфит натрия. В заэвтектической зоне выпадают крупные кристаллы семиводного сульфита натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) с мелкозернистой эвтектической смесью лед–сульфит натрия.

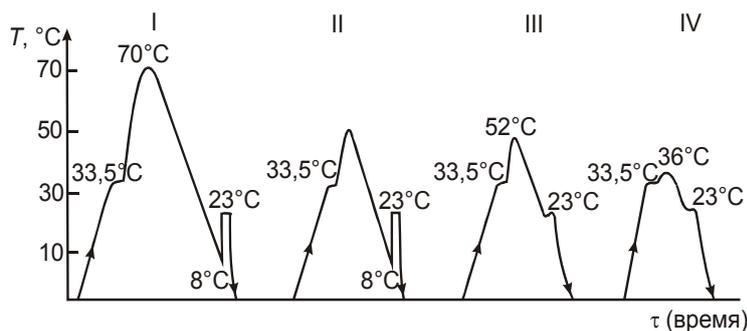
Образцы в системе  $\text{H}_2\text{O} \cdot (100-x) - \text{Na}_2\text{SO}_3 (x)$ , получали в следующей пропорции: I-11, II-13, III-15, IV-18, V-21, VI-24, VII-28 масс %  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Образец VII соответствует составу гептагидрата сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Растворы I-VI относятся к заэвтектическим в системе вода–гептагидрат сульфита натрия. Кроме того дополнительно были изучены два образца VIII-IX (с 35 и 40 масс %  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), выходящими за пределы системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Растворы готовили путем смешивания чистого сульфита натрия, марки ЧДА с дважды перегнанной дистиллированной водой. Все образцы имели одинаковые массы по 4,0 г, которые помещали в стеклянные пробирки, закрытые специальными тампонами. Нагрев и охлаждение образцов проводили с помощью печи сопротивления в интервале температур от  $-20$  до  $+70^\circ\text{C}$ . Для этого печь и образцы помещали в морозильную камеру ВЕКО FSE 1010, работающую при температуре  $-23^\circ\text{C}$ . Скорость нагревания и охлаждения составляла  $0,04 \pm 0,06$  град/с. Температуру с помощью хромель-алюмелевой термопары записывали на диаграммную ленту потенциометра КСП-4 со шкалой на 2 mV. Погрешность измерения температуры составляла 0,5 градуса. Изучено по два образца каждого состава, на каждом из которых проведено свыше десятка последовательных термоциклов нагревания и охлаждения. Надежность и достоверность полученных результатов основывалась на совпадении реперных точек со справочными данными и многократном повторении соответствующих экзо- и эндотермических эффектов при непрерывном термоциклировании.

Поскольку ключевой фигурой в системе вода–сульфит натрия является кристаллогидрат  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (образец VII), то в первую очередь опишем результаты экспериментов на нем.

При изучении влияния прогрева  $\Delta T^+$  жидкой фазы на предкристаллизационное переохлаждение гептагидрата сульфита натрия относительно его температуры плавления  $T_L$  (образец VII) установлено, что в зависимости от величины  $\Delta T^+$  меняется характер кристаллизации в следующей закономерности. Во-первых, температура  $T_S$  равновесной кристаллизации во всех циклах в среднем составляла  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ , что было ниже температуры плавления  $T_L = 33,5^\circ\text{C}$  примерно на 10 градусов. Таким образом, регистрировалась постоянная разность температур  $\Delta T_{LS}^- \approx 10^\circ$ . Во-вторых, по мере увеличения перегрева  $\Delta T^+$  появлялось своеобразное переохлаждение относительно температуры  $T_S$ :  $\Delta T_S^- = T_S - T, T < T_S$ . Обычно, за предкристаллизационное переохлаждение классических растворов принимается разность  $\Delta T_L^- = T_L - T, T < T_L$ .

Из рис. 1, на котором приведен ряд последовательных термоциклов нагревания и охлаждения  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  от 0 до  $70^\circ\text{C}$ , видно, что с увеличением предварительного перегрева  $\Delta T^+$  жидкой фазы гептагидрата относительно  $T_L$  при последующем охлаждении растет степень ее переохлаждения  $\Delta T_S^-$ . Если в



**Рис. 1.** Последовательные термоциклы нагревания и охлаждения  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , характеризующие изменение характера кристаллизации от КРК к НРВК в зависимости от предварительного прогрева жидкой фазы. Масштаб времени 8 мм — 10 мин

четвертом цикле ( $\Delta T_s^- = 0$ ) кристаллизация является квазиравновесной при  $T_s$ , то последующие циклы указывают на неравновесный характер кристаллизации.

Установлено, что по мере роста предварительного перегрева расплава от 2 до 20°C, т.е. до температуры жидкой фазы  $53 \pm 1^\circ\text{C}$  и последующего охлаждения величина  $\Delta T_s^-$  незначительно

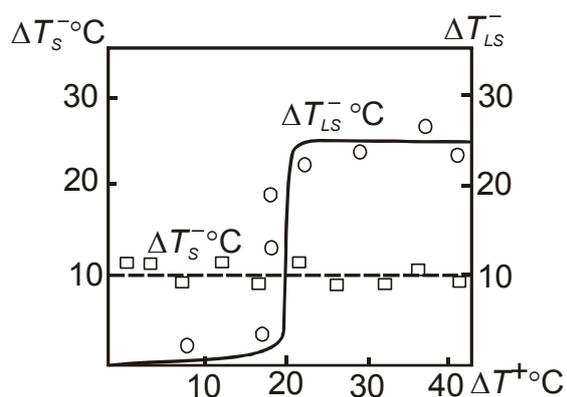
растет от 0 до 2–3° (термоцикл 3 на рис. 1). Температура  $T_K^+ \approx 53 \pm 1^\circ\text{C}$  является как бы критической для изменения последующего характера кристаллизации. Начиная от прогревов больше 54 градусов и последующем охлаждении кристаллизация на начальном этапе носит явно взрывной характер (см. циклы 2 и 1 на рис. 1) т.к. скорость подъема температуры от минимальной (~8°C) до  $T_s \approx 23^\circ\text{C}$  составляет 15–20°C/с.

На рис. 2 приведены обобщающие графики зависимости переохлаждений  $\Delta T_s^-$  и  $\Delta T_{LS}^-$  от  $\Delta T^+$ . Видно, что при критическом перегреве  $\Delta T_K^+ \approx 20^\circ$  происходит скачкообразный характер зависимости  $\langle \Delta T_s^- \rangle$  от  $\Delta T^+$ . После дальнейшего перегрева величина  $\Delta T_s^-$  практически не меняется. Из того же рисунка следует, что не меняется и разность  $\Delta T_{LS}$  (или, что то же, температура равновесной кристаллизации  $T_s$ ).

Переход от квазиравновесной кристаллизации (КРК) при  $\Delta T_s^- = 0$  к неравновесно-взрывной (НРВК) при  $\langle \Delta T_s^- \rangle \geq 15^\circ$  наблюдался от цикла к циклу не только при предварительном повышении температуры жидкой фазы. Происходит и обратный переход от НРВК к КРК при снижении температуры прогрева расплава ниже  $T_K^+ \approx 53^\circ\text{C}$ .

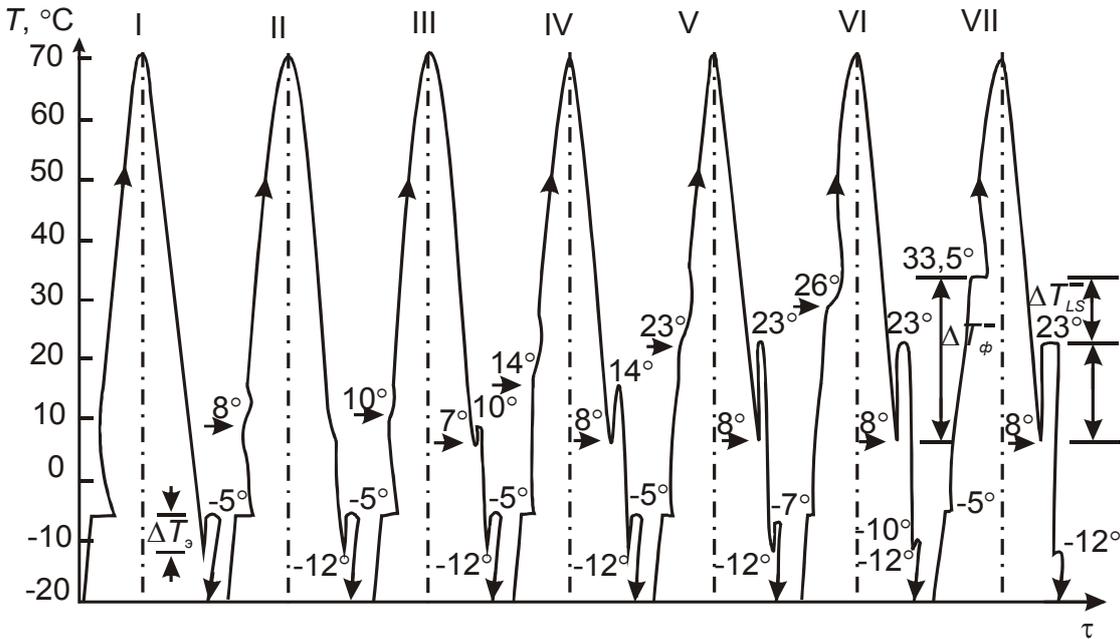
Статистическая обработка данных на основании многочисленных термоциклов нагревания и охлаждения позволили выявить доверительные интервалы значений  $\Delta T_{LS}^-$ ,  $\Delta T_K^+$ ,  $\Delta T_s^-$  относительно их средних величин, которые составили: для  $\Delta T_{LS}^- = 10 \pm 2^\circ$ , для  $\Delta T_s^- = 15 \pm 1^\circ$ , для  $\Delta T_K^+ = 20 \pm 2^\circ$ .

С учетом обнаруженных эффектов на кристаллогидрате  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  опыты с водными растворами I-VI проводили в идентичных условиях, т.е.



**Рис. 2.** Обобщающие графики зависимости переохлаждений  $\Delta T_s^-$  (сплошная линия) и  $\Delta T_{LS}^-$  (пунктирная линия) от  $\Delta T^+$

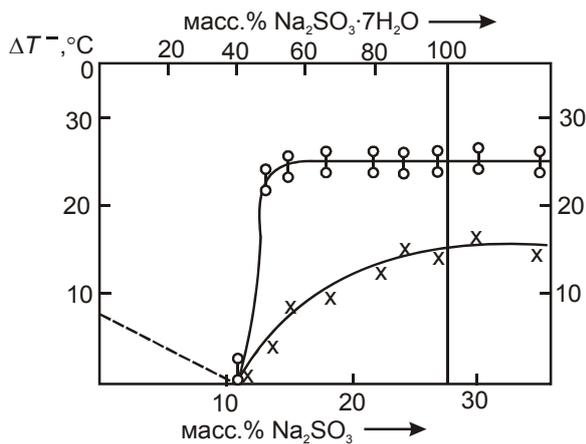
нагревание осуществляли строго в интервале от  $-20^{\circ}\text{C}$  до  $70^{\circ}\text{C}$  с одинаковыми скоростями нагревания и охлаждения.



**Рис. 3.** Термограммы нагревания и охлаждения водных растворов сульфита натрия I-VII (I-11, II-13, III-15, IV-18, V-21, VI-24, VII-28 масс.%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), характеризующие эндо- и экзотермические эффекты плавления и кристаллизации

На рис. 3 приведены термограммы для растворов I–VII. Образец I — это 11% водный раствор сульфита натрия, приходящийся на эвтектический состав. При нагревании данного образца от  $-20^{\circ}\text{C}$  вырисовалось четкое плато плавления при температуре  $T_3 = -5^{\circ}\text{C}$ . На кривой охлаждения фиксируется только кристаллизация относительно эвтектической температуры, со своеобразным переохлаждением  $\Delta T_3^-$  относительно  $T_3$ . Поскольку кристаллизация началась при

температуре  $-12^{\circ}\text{C}$  и закончилась при  $-5^{\circ}\text{C}$ . (рис. 3, термограмма I), то очевидно  $\Delta T_3^- \approx 7^{\circ}$ .



**Рис. 4.** Зависимость видимого переохлаждения  $\Delta T_3^-$  от концентрации в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_3$ . (крестики) Тонкой линией показана зависимость физического переохлаждения  $\Delta T_\phi^-$  от концентрации. Пунктиром показан график зависимости  $\Delta T_3^-$  от концентрации в доэвтектической области

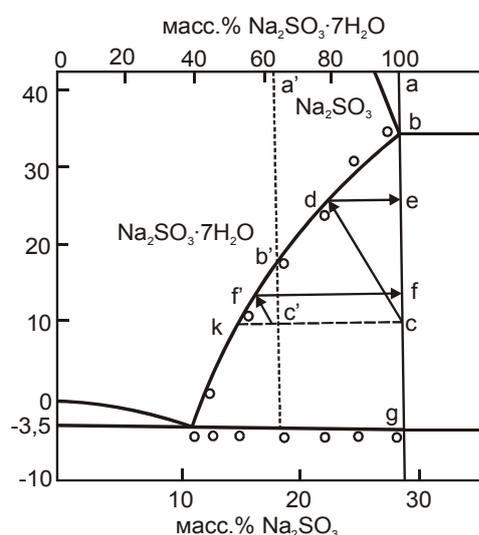
Образцы II–VI это водные растворы, входящие в состав заэвтектических в системе вода–гептагидрат сульфита натрия. На этих кривых четко проявляются различные экзо-и эндотермические эффекты плавления и кристаллизации. Фиксируются переохлаждения  $\Delta T_\phi^-$  относительно температуры ликвидус,  $\Delta T_s^-$  относительно равновесной температуры кристаллизации  $T_s$ , разница температур  $\Delta T_{LS}^- = T_L - T_s$ , переохлаждения  $\Delta T_3^-$  относительно эвтектической температуры. Наблюдается динамика изменения указанных параметров от концентрации.

На рис. 4 построены графики

зависимости переохлаждений  $\Delta T_{\phi}^{-}$  и  $\Delta T_s^{-}$  при кристаллизации водных растворов сульфита натрия (нижняя шкала) или от концентрации гептагидрата сульфита натрия (верхняя шкала). Видно, что зависимость  $\Delta T_{\phi}^{-} = f(c)$  имеет скачкообразный характер, а функция  $\Delta T_s^{-} = f(c)$  — монотонный. Для полноты картины на основании работы [8] пунктиром показана зависимость  $\Delta T_{\phi}^{-}$  от концентрации для доэвтектической области. По мере приближения к эвтектической температуре как  $\Delta T_{\phi}^{-}$  так и  $\Delta T_s^{-}$  стремятся к нулю. Переохлаждения  $\Delta T_s^{-}$  относительно эвтектической температуры во всех опытах в условиях наших экспериментов не зависели от концентрации соли. С ростом концентрации соли увеличивается длина плато кристаллизации при температуре  $T_s$ , и соответственно уменьшается подобная длина при  $T_{\phi}$ .

Аналогичные опыты на растворах VIII и IX, выходящих за «зону»  $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , показали, что дальнейший рост концентрации соли  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  не изменяет значений  $\Delta T_{\phi}^{-}$  и  $\Delta T_s^{-}$ .

По точкам  $T_L$  и  $T_{\phi}$  для растворов I–XII была построена диаграмма в координатах  $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_3$  (рис. 5), которая почти совпадает с литературными данными [8] для заэвтектической области вода–гептагидрат сульфита натрия.



**Рис. 5.** Диаграмма состояния  $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_3$  ( $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) с указанием путей кристаллизации гептагидрата сульфита натрия из собственной кристаллизационной воды (по пути  $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow e$ ) и раствора IV (по пути  $a' \rightarrow b' \rightarrow c' \rightarrow f' \rightarrow f$ )

Исключением явилось отличие эвтектической температуры  $T_{\phi} = -5^{\circ}\text{C}$ , которая не зависела от концентрации и была ниже справочного значения на  $1,5^{\circ}\text{C}$ .

На данной диаграмме можно проследить пути кристаллизации кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , как из собственной кристаллизационной воды, так и из водного раствора. В первом случае при охлаждении гептагидрата путь кристаллизации лежит через точки  $a \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow e \rightarrow g$ . Подобный путь обусловлен наличием физического переохлаждения на участке  $b \rightarrow c$  и последующей изотермической кристаллизацией по линии  $d \rightarrow e$ , что находится в полном соответствии с термограммой охлаждения образца VII, т.е.  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Без переохлаждения этот путь пролегал бы через точки  $a \rightarrow b \rightarrow g$  по вертикали.

На этом же рисунке приведен в качестве примера путь кристаллизации гептагидрата из водного раствора 18 масс.%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (образец IV). Данный путь изображен в следующей последовательности  $a' \rightarrow c' \rightarrow f' \rightarrow f \rightarrow g$ , так как имеется переохлаждение  $\Delta T_s^{-}$  и дальнейший изотермический синтез кристаллогидрата по пути  $f' \rightarrow f \rightarrow g$ . Это согласуется с термограммой охладений образца IV (рис. 3). Следует подчеркнуть, что на диаграмме (рис. 5) показаны пути синтеза кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  без эвтектических включений. При выпадении кристаллов  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и эвтектики, как известно [7], путь кристаллизации изображается через точки  $a' \rightarrow b' \rightarrow \varepsilon$  (без наличия

переохлаждения) и через точки  $a' \rightarrow c' \rightarrow f' \rightarrow \varepsilon$  с наличием переохлаждения относительно  $T_L$ .

Таким образом, в работе впервые методами термоциклирования подробно изучено влияние величины прогрева жидкой фазы на степень предкристаллизационного переохлаждения  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и установлены разновидности и закономерности его затвердевания. В системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  установлена метастабильная зона, а также зависимость переохлаждений от концентрации соли. На диаграмме  $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  указаны пути различных видов кристаллизации гептагидрата и других водных растворов  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

*Работа выполнена в рамках госбюджетной тематики по линии Министерства образования и науки Украины в области фундаментальных исследований.*

### Литература

1. Левенберг В. Д., Ткач М.Р. Аккумуляция тепла. — Киев: Техника, 1991. — 220 с.
2. Erbery Robert Von. The crystallization of sodium sulfate decahydrate // Ber. Bunsenges. Phys. Chem, 1975. — V. 79. — № 8. — P. 653–657.
3. Li Gyong Hui, Kim Sung Chol, Li Sung Hwan. Исследование декагидрата сульфата натрия как аккумулятора тепла // Chem. Eng., 1990 — № 5. — P. 25–27.
4. Шихеева Л. В., Зырянов В. В. Сульфат натрия. Свойства и производство. — Л.: «Химия». — 240 с.
5. Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии. — Киев: АН УССР, 1962. — 660 с.
6. Александров В.Д., Соболев О.В., Савенков Н.В. Дослідження передкристалізаційних переохолоджень в системі вода-пентагідрат тіосульфату натрію // Фізика і хімія твердого тіла. — Івано-Франківськ, 2007. — № 4. — С. 1–5.
7. Александров В.Д., Соболев О.В., Постников В.А. Дослідження передкристалізаційних переохолоджень у системі вода-сульфат натрію // Фізика і хімія твердого тіла. — Івано-Франківськ, 2008. — № 6. — С. 1–5.
8. Киргинцев А.Н., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. — Л.: «Химия», 1972. — С. 248.
9. Александров В.Д., Баранников А.А. Термические эффекты при кристаллизации капель воды в естественных условиях // Журнал физ. химии, 2000. — Т. 74. — № 4. — С. 595–599.

© Александров В.Д., Соболев О.В., 2009  
Поступила в редакцию 20.10.2008 г.

УДК 541.182.41

**Карпичев Е.А.** (ИнФОРУ НАНУ)

### СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ ДИМЕРНЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОЛЬВАТОХРОМНОГО ЗОНДА

*Изучены мицеллярные растворы симметричных димерных ПАВ с неорганическими противоионами. Показано влияние природы противоиона на величины критических концентраций мицеллообразования. С помощью сольватохромных зондов метилового оранжевого и индикатора Райхардта продемонстрирован характер изменения мицеллярного микроокружения.*

*Ключевые слова:* мицеллы, димерные ПАВ, критическая концентрация мицеллообразования, сольватохромный зонд, мицеллярное микроокружение.

Организованные молекулярные системы (мицеллы, микроэмульсии и т.д.) представляют несомненный интерес в качестве нанореакторов для протекания