

УДК 541.64:542.62:546.23

**В. А. Постников<sup>1</sup>, В. В. Нижник<sup>2</sup>, О. В. Соболев<sup>1</sup>, А. Ю. Соболев<sup>1</sup>**  
(<sup>1</sup>Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, <sup>2</sup>Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко)

### ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ АЦЕТАТ НАТРИЯ ТРИГИДРАТ – СУЛЬФАТ НАТРИЯ ДЕКАГИДРАТ

*Методами термического анализа впервые проведены исследования плавления и кристаллизации смесей в системе ацетат натрия тригидрат – сульфат натрия декагидрат. Определены температуры ликвидуса и солидуса и построена диаграмма состояния этих кристаллогидратов. Установленные предкристаллизационные переохлаждения нанесены на данную диаграмму. Проведен количественный анализ тепловых эффектов при плавлении и кристаллизации.*

*Ключевые слова: ацетат натрия тригидрат, сульфат натрия декагидрат, плавление, кристаллизация, диаграмма состояния, ликвидус, солидус, эвтектика, энтальпия плавления.*

#### Введение

В настоящее время в связи с развитием энергосберегающих технологий большую актуальность представляют термоаккумулирующие материалы (ТАМ) на основе скрытой теплоты фазового перехода жидкость ↔ твердое тело. Основными требованиями к ТАМ являются: наличие достаточно высокого значения энтальпии плавления  $\Delta H_L$ , устойчивость и повторяемость эндо- и экзотермических эффектов при многочисленном термоциклировании относительно температуры плавления  $T_L$ , управляемость величиной переохлаждения  $\Delta T$  и др. В этой связи для физико-химиков и материаловедов стоит задача поиска и синтеза материалов с наперед заданными свойствами, удовлетворяющими требованиям для ТАМ, что тесно связано с углублением и расширением понимания природы процессов плавления и кристаллизации.

Одним из перспективных материалов в качестве ТАМ является ацетат натрия тригидрат  $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (АН-3). В работе [1] представлены количественные исследования тепловых эффектов при плавлении и кристаллизации АН-3. Показано, что кристаллогидрат инконгруэнтно плавится при  $\sim 58^\circ\text{C}$  и имеет достаточно высокую удельную теплоту плавления  $\Delta H_L \approx 275$  кДж/кг. Однако использование чистого АН-3 в качестве ТАМ неудобно по причине склонности жидкой фазы к глубоким переохлаждениям перед кристаллизацией [2]. Один из путей решения данной проблемы — поиск модифицирующих добавок — катализаторов, подавляющих переохлаждения. Однако в большинстве работ, посвященных данному роду исследованиям, отсутствует системный подход в подборе модифицирующих компонентов.

В настоящей работе в качестве второй компоненты нами было выбрано вещество, перспективное с точки зрения термоаккумулирования — декагидрат натрия сульфат  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (СН-10). Во всем интервале концентраций исследованы закономерности плавления и кристаллизации смесей в

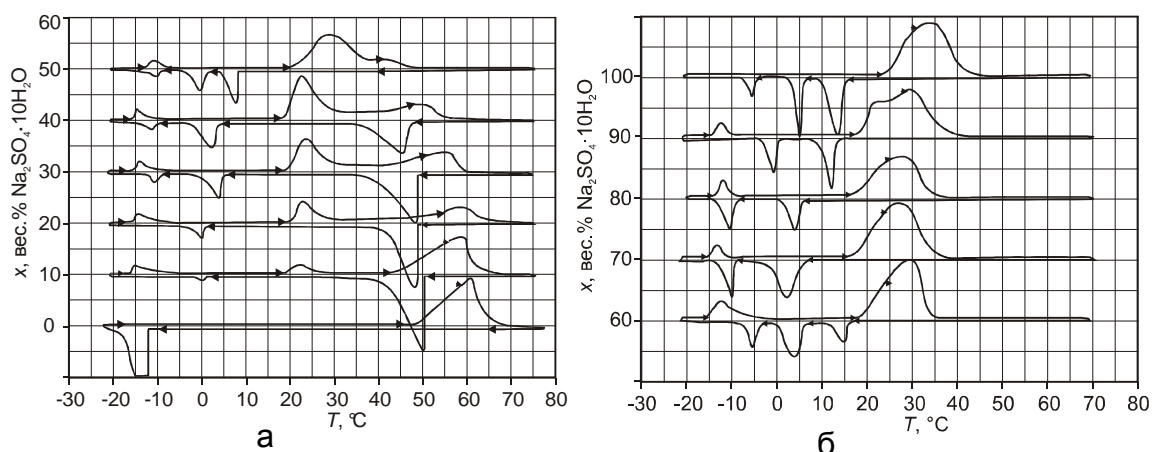
псевдобинарной системе  $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  —  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . В работе [3] представлены исследования предкристаллизационных переохлаждений растворов в системе  $\text{H}_2\text{O}$ –СН-10 и показано, что при кристаллизации расплав глауберовой соли переохлаждается с значительно меньшими переохлаждениями, чем АН-3.

Данная работа посвящена исследованию тепловых эффектов при плавлении  $\Delta H_L$  и кристаллизации  $\Delta H_S$  и построению на основе опытных данных по температурам ликвидуса  $T_L$  и солидуса  $T_S$  диаграммы состояния в псевдобинарной системе  $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , а также установлению величин предкристаллизационных переохлаждений  $\Delta T$  относительно линии ликвидус.

### Методика и результаты экспериментов

Процессы плавления и кристаллизации исследовали методами циклического (ЦТА) и дифференциально-термического (ДТА) анализов [1–4]. Исследовали образцы в системе АН-3<sub>(1-x)</sub> — СН-10<sub>x</sub> с шагом по концентрации  $x=10\%$  вес. глауберовой соли. Образцы готовили из чистых кристаллогидратов АН-3 и СН-10 марки Ч путем тщательного перетираия в фарфоровой ступке и дальнейшем расплавлении и перемешивании жидкой фазы. Термоциклировали образцы массой 0,50 г в герметизированных стеклянных пробирках диаметром 9 мм и высотой 88 мм в интервале от  $-20^\circ\text{C}$  до температуры на 30 градусов выше предполагаемой температуры ликвидус  $T_L$ . Для исследований в температурном интервале от  $-20^\circ\text{C}$  до  $100^\circ\text{C}$  были разработаны малогабаритные печи сопротивления с низкой тепловой инерцией. Данные печи с образцами помещали в морозильную камеру холодильника Samsung RT 22SCSW. Использовали по три образца каждого состава. Для температурных измерений использовали ХА-термопары диаметром 0.2 мм. Термоизмерения калибровали на основании плавления чистых материалов — льда, бензола и нафталина.

На рис. 1 представлена серия кривых ДТА, характеризующих плавление и кристаллизацию смесей в системе АН-3 — СН-10. На данном рисунке пики, характеризующие плавление (эндо-эффект), направлены вверх.



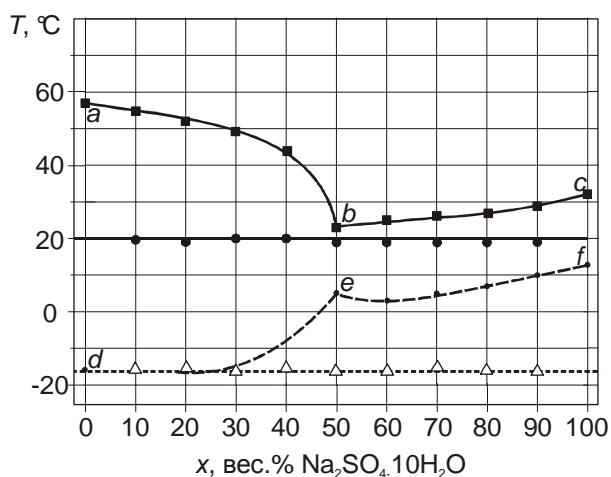
**Рис. 1.** Кривые ДТА, характеризующие плавление и кристаллизацию смесей в системе  $\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ : а - данные для смесей с концентрацией глауберовой соли от 0 до 50 вес. %; б - данные для смесей с концентрацией глауберовой соли от 60 до 100 вес. %

Как видно из рис. 1, плавление и кристаллизация чистого АН-3 характеризуется одним эндо- и одним экзо-эффектом соответственно. При

добавлении глауберовой соли к ацетату натрия тригидрату можно отметить следующие закономерности: в процессе нагревания твердой фазы на кривых ДТА появляется новый эндо-пик, максимум которого приходится на  $18 \div 21^\circ\text{C}$ ; по мере увеличения концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  вплоть до 50% вес. данный эндо-пик увеличивается в размерах, а максимум эндо-пика, соответствующий температуре ликвидус  $T_L$ , смещается вниз по температурной шкале. Начиная с 50% вес. СН-10 и более плавление характеризуется единым пиком.

В отношении экзо-пиков на кривых ДТА, регистрируемых при охлаждении расплавленных образцов, наблюдается менее регулярная картина: для чистого АН-3 на кривой ДТА имеет место единственный пик, характеризующий процесс взрывной кристаллизации, а для остальных составов при охлаждении наблюдаются 2 или 3 экзо-пика, положение которых варьируется от цикла к циклу.

Еще одна особенность, регистрируемая на ДТА кривых: после выдержки образцов всех составов кроме чистых кристаллогидратов в течение 10 часов при температуре  $-18 \div -20^\circ\text{C}$  при нагревании в районе температур  $-16 \div -14^\circ\text{C}$  наблюдался небольшой эндотермический эффект (см. рис. 1), площадь которого составляла не более 10% от площади последующего эффекта плавления. При охлаждении образцов в районе данных температур тепловые экзо-эффекты не наблюдались. Такое поведение возможно связано с



**Рис.2.** Диаграмма состояния в системе  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; ■, ● – экспериментальные данные температур ликвидуса и солидуса соответственно; Δ – температуры твердофазных эндо-эффектов при нагревании образцов после отжига при  $T = -18 \div -20^\circ\text{C}$  (линия *a-b-c* – линия ликвидус, линия *d-e-f* – граница метастабильности переохлажденной жидкой фазы)

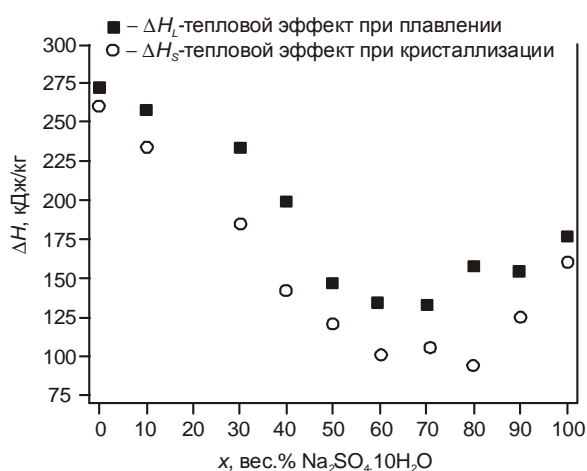
происходит образование эвтектических смесей с координатами эвтектики:  $T_3 = 19^\circ \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $x_3 = 50 \pm 2,5$  вес. %  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

На рис. 3 приведены удельные тепловые эффекты при плавлении и кристаллизации смесей в системе АН-3 – СН-10, рассчитанные по площадям соответствующих эндо- и экзо-пиков. Как видно из данного рисунка, тепловые эффекты плавления исследуемых составов количественно на 15–20% выше тепловых эффектов кристаллизации. Превалирование тепловых эндо-эффектов над экзо-эффектами встречается в работе [7] при исследовании плавления и кристаллизации кристаллогидратов неорганических солей.

полиморфным превращением промежуточных составов, протекающим в районе одной и той же температуры. Подобного рода диаграммы бинарных систем с изотермой полиморфного превращения в твердом состоянии в литературе встречаются [5–6].

На основании спектра кривых ДТА по стандартной методике [4] установлены средние температуры ликвидуса  $T_L$  и солидуса  $T_S$ , с помощью которых построена диаграмма фазовых состояний в системе  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (рис. 2). Судя по характеру геометрии линий ликвидуса и солидуса на фазовой плоскости можно предположить, что при смешении АН-3 и СН-10

Причина этого расхождения возможно кроется в следующем: плавление



**Рис. 3.** Удельные тепловые эффекты при плавлении и кристаллизации смесей в системе  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

происходит достаточно медленно, так, что выполняется условие квазиadiaбатичности, при котором тепловой эффект пропорционален площади соответствующего эндо-пика на кривой ДТА. Кристаллизация, как правило, реализовывалась в условиях значительного переохлаждения жидкой фазы по схеме взрывного типа на начальном этапе. В этой ситуации, по-видимому, условие квазиadiaбатичности не выполняется, в связи с чем нарушается линейность между количеством теплоты и площадью экзо-эффекта, что, возможно, и приводит к гистерезису эндо- и экзо-эффектов на кривых ДТА.

Величины эндо-эффектов, регистрируемых при  $-16 \div -14^\circ\text{C}$  при нагревании составляли  $10 \div 15$  кДж/кг.

Методом ЦТА в системе АН-3 – СН-10 определены величины средних переохлаждений  $\Delta T$  относительно температур ликвидус. Установленная граница метастабильности переохлажденных жидких растворов нанесена на диаграмму состояния (рис. 2, пунктирная линия *def*). Как видно из этого рисунка для доэвтектических составов характерны большие величины переохлаждений, монотонно уменьшающиеся по мере добавления СН-10, и достигающие минимума в эвтектическом составе  $\Delta T_m$ . Для заэвтектических составов величины  $\Delta T$  лежат в интервале от 16 до 21 градусов.

Ниже в таблице 1 приведены установленные для системы  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  средние температуры ликвидуса  $T_L$  и солидуса  $T_S$ , величины средних переохлаждений  $\Delta T$  относительно температуры ликвидуса, удельные тепловые эффекты при плавлении  $\Delta H_L$  и кристаллизации  $\Delta H_S$  смесей.

**Таблица 1.** Физико-химические параметры плавления в псевдобинарной системе  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ : температуры ликвидуса  $T_L$  и солидуса  $T_S$ , средние переохлаждения жидкой фазы  $\Delta T$  относительно температуры ликвидуса, удельные тепловые эффекты при плавлении  $\Delta H_L$  и кристаллизации  $\Delta H_S$  смесей

Концентрация $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ x, % вес.	$T_L$ , °C	$T_S$ , °C	$\Delta T$ , К	$\Delta H_L$ , кДж/кг	$\Delta H_S$ , кДж/кг
0	58	-	$\geq 75$	272	261
10	55	20	$\sim 75$	258	233
20	52	19	$\sim 75$	-	-
30	49	19	$\sim 70$	234	185
40	44	20	-	200	142
50	23	19	12	146	138
60	25	19	21	134	101
70	26	19	20	132	106
80	27	19	19	157	94
90	29	19	19	154	125
100	32	-	16	192	174

Для обоснования эвтектического типа диаграммы состояния рассмотрим кристаллические структуры АН-3 и СН-10. При различии кристаллических структур компонентов при смешении в твердом состоянии взаимная растворимость, как правило, ничтожная, т. е. образуются эвтектические смеси [5]. Ацетат натрия тригидрат имеет моноклинный тип решетки с параметрами  $a = 12,475$ ,  $b = 10,407$ ,  $c = 10,449$  Å,  $\beta = 112,65^\circ$ , с координационным числом  $Z = 8$  [8]. Молекулы  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  также образуют моноклинную кристаллическую решетку, но с параметрами  $a = 11,51$ ,  $b = 10,38$ ,  $c = 12,83$  Å,  $\beta = 107^\circ 45'$  и с координационным числом  $Z = 4$  [9]. Кристаллические структуры АН-3 и СН-10, несмотря на одинаковый тип решеток и незначительное отличие параметров решеток, имеют существенное различие, выраженное в разном количестве молекул воды, приходящихся на одну молекулы соли. Это обстоятельство указывает на различие характеров взаимосвязей катионов, анионов и молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в решетках АН-3 и СН-10, что подкрепляет предположение об образовании эвтектических смесей в исследуемой системе.

В заключении проанализируем полученные по системе АН-3 — СН-10 данные относительно перспективы использования составов в качестве ТАМ. По причине склонности к большим переохлаждениям жидкой фазы перед кристаллизацией в доэвтектических составах, применение их в качестве ТАМ неблагоприятно. Эвтектический и последующие за ним составы в этом отношении более привлекательны. Так, для эвтектики параметры плавления:  $T_L = 19^\circ \pm 1^\circ \text{C}$ ,  $\Delta H_L \approx 140$  кДж/кг, переохлаждение жидкой фазы перед самопроизвольной кристаллизацией  $\Delta T = 10 \div 15$  К.

### Литература

1. Александров В. Д. Анализ тепловых эффектов различных превращений в процессе непрерывного нагревания и охлаждения от водного до безводного ацетата натрия / В. Д. Александров, Н. В. Щebetовская, Е. Э. Самойлова и др. // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2008. — Вип. 137(11). — С. 47–51.
2. Постников В. А. Кинетика плавления и кристаллизации ацетата натрия тригидрата / В.А. Постников, А.Ю. Соболев, С.В. Горбань // Вісник Донецького національного університету. Серія А: Природничі науки. — 2010. — № 2. — С. 205–210.
3. Александров В. Д. Дослідження передкристалізаційних переохолоджень у системі вода-сульфат натрію / В. Д. Александров, В. А. Постников, О. В. Соболев // Фізика і хімія твердого тіла. — 2009. — Т. 10, № 1. — С. 177–181.
4. Топор Н.Д. Термический анализ минеральных и неорганических соединений / Топор Н.Д., Огородова Л.П., Мельчакова Л.В. — М.: Изд-во МГУ, 1987. — 190 с.
5. Гордон Смит Ф. Физическая геохимия / Гордон Смит Ф. — М.: Недра, 1968. — 474 с.
6. Вест А. Химия твердого тела. Ч.1. — М.: Мир, 1988. — 560 с.
7. M. Hadjjeva, Tz. Filipova Thermophysical and structural comparison of salt hydrate composites for thermal energy storage / M. Hadjjeva, Tz. Filipova, R. Stojkov, Al.Penchev. // IEA, ECES IA Annex 10, Phase Change Materials and Chemical Reactions for Thermal Energy Storage. 6 -th Workshop, 22-24 December 2000, Stockholm, Sweden.
8. Cameron T. S. The crystal structure of sodium acetate trihydrate / Cameron T. S., Mannan K. M. and Rahman M. O. // Acta Cryst. B. — 1976. — Vol. 32, № 1. — P. 87–90.
9. Ruben H.W. Olousson crystal. structure and entropy of sodium sulfate decahydrate / Ruben H.W., Templeton D.H. // J. Amer. Soc. — 1961. — V. 83, № 4. — P. 820–824.

© Постников В. А., Нижник В.В., Соболев О.В., Соболев А.Ю., 2011

Надійшла до редколегії 10.02.2011 з.