

Министерство образования и науки  
Донецкой народной республики  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧЕРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»

На правах рукописи

Соболев Александр Юрьевич



**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ  
В КРИСТАЛЛОГИДРАТАХ СОЛЕЙ НАТРИЯ  
И ИХ СМЕСЯХ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В  
УСТАНОВКАХ ТЕПЛОАККУМУЛЯЦИИ**

Специальность 05.14.04 «Промышленная теплоэнергетика»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:  
Александров Валерий Дмитриевич,  
доктор химических наук,  
профессор

Макеевка 2018

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
РАЗДЕЛ 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	15
1.1. Теплофизические характеристики кристаллогидратов солей натрия ....	15
1.2. Плавление и кристаллизация кристаллогидратов .....	22
1.3. Физико-химические свойства исследуемых веществ .....	29
1.3.1 Кристаллогидраты карбоната натрия.....	29
1.3.2. Кристаллогидраты тиосульфата натрия .....	31
1.3.3. Кристаллогидраты сульфата натрия .....	33
1.3.4. Кристаллогидрат ацетата натрия.....	37
1.3.5. Кристаллизационная вода .....	38
Выводы к разделу 1.....	41
РАЗДЕЛ 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА .....	42
2.1. Материалы для исследования и подготовка образцов .....	42
2.2. Метод циклического термического анализа .....	44
2.3. Установка циклического термического анализа.....	47
2.4. Метод дифференциального термического анализа .....	49
2.5. Метод сканирующей калориметрии (ДСК).....	50
2.6 Метод термогравиметрического анализа (ТГА).....	51
2.7. Методы оптической микроскопии .....	52
2.8. Рентгеноструктурный анализ.....	52
2.9. Метод определения электропроводности кристаллогидрата .....	53
2.10. Математическая обработка результатов измерений .....	53
Выводы к разделу 2.....	54

РАЗДЕЛ 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ КАРБОНАТА, АЦЕТАТА, ТИОСУЛЬФАТА И СУЛЬФАТА НАТРИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ..... 56

3.1. Изучение термических эффектов при нагревании кристаллогидратов натрия методами ТГА и ДСК.....	56
3.2. Особенности кристаллизации десятиводного карбоната натрия из собственной кристаллизационной воды .....	60
3.3. Кинетика плавления и кристаллизации трехводного ацетата натрия ....	73
3.4. Особенности плавления и кристаллизации кристаллогидратов сульфата натрия и тиосульфата натрия .....	77
3.5. Электрические свойства кристаллогидратов .....	89
Выводы к разделу 3.....	92

РАЗДЕЛ 4. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ..... 95

4.1. Особенности кинетики кристаллизации воды .....	95
4.2. Кристаллизация десятиводного карбоната натрия из водного раствора .....	101
4.3. Система $H_2O - Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ .....	102
4.4. Кристаллизация трехводного ацетата натрия из водного раствора.....	106
4.5. О системе $H_2O - Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ .....	107
4.6. Анализ термограмм нагревания и охлаждения, характеризующих плавление и кристаллизацию вещества, методами численного моделирования .	110
Выводы к разделу 4.....	116

РАЗДЕЛ 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СИСТЕМ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ ..... 118

5.1. Диаграмма состояния системы $NaCH_3COO \cdot 3H_2O - Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ .....	118
5.2. Диаграмма состояния системы $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O - NaCH_3COO \cdot 3H_2O$ .....	125
5.3. Диаграмма состояния системы $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O - Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ .....	133

5.4. Анализ изменения энергии Гиббса в зависимости от температуры и концентрации для равновесной и неравновесной кристаллизации растворов бинарных кристаллогидратов .....	138
Выводы к разделу 5.....	146
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	147
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ .....	148
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	150

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** В современных исследованиях по проблемам промышленной теплоэнергетики к числу актуальных направлений относится создание новых и совершенствование имеющихся методов экспериментального анализа и расчета процессов теплообмена в многофазных средах применительно к тепловым процессам в установках для эффективного использования тепловой энергии, в частности тепловых аккумуляторов. С целью совершенствования теплоэнергетических устройств этого типа создаются новые теплоаккумулирующие материалы (ТАМ) с заданными характеристиками и свойствами.

В качестве достаточно перспективного направления развития технологии аккумуляции тепловой энергии в настоящее время рассматривается аккумуляция за счет фазовых превращений (плавления и кристаллизации) в ТАМ. Использование теплоты плавления для аккумуляции тепла обеспечивает высокую плотность запасаемой энергии при использовании небольших перепадов температур и достаточно стабильную температуру теплоносителя на выходе из аккумулятора теплоты.

Теоретические и экспериментальные исследования процессов теплопереноса в тепловых установках, использующих фазопереходные ТАМ, необходимы для подбора эффективных составов, оптимизации процессов зарядки-разрядки теплового аккумулятора и увеличения срока его эксплуатации. Наиболее часто в качестве ТАМ используют кристаллогидраты солей и их смеси, что обусловлено их низкой стоимостью, большим теплосодержанием и высокой безопасностью при эксплуатации. Оптимизация параметров тепловых технологических процессов, в которых задействованы тепловые аккумуляторы, позволяет повысить их КПД и также продлить срок его эксплуатации.

Вместе с тем при эксплуатации ТАМ можно столкнуться с определенными проблемами: снижением теплоты фазового перехода с течением времени, значительным переохлаждением перед началом фазового перехода, расслоением

компонентов ТАМ. Фазовые превращения в ТАМ характеризуются сложностью релаксационных и гистерезисных процессов. Поскольку точная структура их водных растворов и ее изменение при фазовых превращениях во многих случаях детально не изучены, необходимы систематические экспериментальные исследования влияния многочисленных факторов (в особенности термической предыстории жидкой фазы) на кинетику массовой кристаллизации, а также расширение номенклатуры исследуемых объектов. В этой связи особенно важным является проведение подобных исследований для ранее не изученных перспективных материалов, каковыми являются кристаллогидраты солей натрия, их водные растворы и смеси.

Представленные соображения обуславливают актуальность тематики исследований данной работы для создания новых конструкций установок теплоаккумуляции, обладающих улучшенными эксплуатационными технико-экономическими характеристиками, обусловленными использованием фазопереходных теплоаккумулирующих материалов на основе кристаллогидратов солей натрия.

**Связь работы с научными программами, планами, темами.** Работа связана с тематикой конкурсного исследовательского проекта «Развитие фундаментальных основ физико-химической кинетики зародышеобразования и кристаллизации переохлажденных расплавов с целью получения материалов с заданной структурой и свойствами» (МОНУ, № 0106U002595, 2006-2009 гг.); Межгосударственного конкурсного исследовательского проекта «Разработка и химическая/физическая модификация теплоаккумулирующих материалов на основе физико-химического моделирования фазовых диаграмм двух- и трехкомпонентных смесей» (МОН Республики Казахстан, №0113РК00961, 2013-2015гг.); внутривузовского исследовательского проекта «Развитие кластерно-коагуляционной модели неравновесной кристаллизации переохлажденных жидкостей» (ГОУ ВПО ДонНАСА МОН ДНР, К-2-15-16, 2016-2020 гг.).

**Цель работы** заключается в получении данных о теплофизических закономерностях фазовых переходов в теплоаккумулирующих материалах на базе кристаллогидратов солей натрия и их смесей в виде разработки усовершенствованных методик их экспериментального и теоретического анализа.

Для реализации этой цели в работе ставятся и решаются следующие задачи:

– экспериментальное исследование процессов плавления и кристаллизации кристаллогидратов десятиводного карбоната натрия (КН-10), трехводного ацетата натрия (АН-3), пятиводного тиосульфата натрия (ТСН-5), десятиводного сульфата натрия (СН-10) и их смесей с учетом химических и фазовых превращений;

– установление условий, влияющих на переохлаждения, как одну из важнейших характеристик работоспособности ТАМ;

– экспериментальное изучение процессов фазовых превращений в ТАМ на основе водных растворов карбоната, ацетата, тиосульфата, сульфата натрия и построение равновесных и неравновесных диаграмм состояния в системах вода–КН-10, вода–АН-3, вода–ТСН-5, вода–СН-10 с целью подбора оптимального по теплоэнергетическим характеристикам состава;

– построение равновесных и неравновесных диаграмм состояния бинарных смесей кристаллогидратов КН-10–АН-3, КН-10–ТСН-5, СН-10–АН-3 с целью создания ТАМ, обладающих улучшенными эксплуатационными характеристиками;

– построение математической модели, описывающей процессы плавления и кристаллизации кристаллогидратов, использующихся в качестве ТАМ.

– установление условий наиболее эффективного использования кристаллогидратов и их бинарных смесей в качестве ТАМ для применения в теплоэнергетических установках на основании анализа полученных экспериментальных и теоретических данных.

**Объект исследования:** характеристики фазовых превращений ТАМ в виде кристаллогидратов солей натрия и их водных растворов.

**Предмет исследования:** закономерности плавления и кристаллизации кристаллогидратов карбоната, ацетата, сульфата, тиосульфата натрия и их смесей.

**Методы исследования:** циклический термический анализ, дифференциальный термический анализ, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, методы математической обработки экспериментальных данных, математическое моделирование процессов нестационарной теплопроводности, теоретическое построение диаграмм состояния, экспериментальный метод измерения электропроводности, методы оптической микроскопии и рентгенофазового анализа.

**Научная новизна полученных результатов исследования заключается в том, что:**

– впервые описан и систематизирован широкий спектр термодинамических и кинетических характеристик процессов фазовых превращений кристаллогидратов из водных растворов для выяснения механизмов, определяющих структуру и свойства ТАМ;

– впервые установлены оптимальные температурные режимы эксплуатации ТАМ на основе самостоятельных кристаллогидратов, их водных растворов, а также смесей кристаллогидратов, при которых переохлаждения рабочих тел минимальны, а кристаллизация (разрядка теплоаккумулятора) проходит квазиравновесно;

– впервые установлены две разновидности термического гистерезиса для кристаллогидратов ТСН-5, растворов и смесей, содержащих ТСН-5, заключающиеся в том, что при постоянной скорости нагревания и охлаждения обнаружено резкое понижение температуры плавления от 48 °С в первом цикле до 31 °С во втором и последующих циклах нагревания и охлаждения, что послужило основанием для пересмотра соответствующих диаграмм состояния и построению метастабильных диаграмм;

– впервые построены и проанализированы неравновесные диаграммы в заэвтектических областях водных растворов кристаллогидратов КН-10, АН-3, СН-10, ТСН-5, на основании которых предложены оптимальные составы ТАМ и условия препятствования переохлаждениям;

– впервые построены равновесные и неравновесные диаграммы состояния в бинарных смесях кристаллогидратов КН-10–ТСН-5, КН-10–АН-3, АН-3–СН-10; установлено, что все они имеют эвтектический вид; установлена общая для всех смесей кристаллогидратов закономерность уменьшения переохлаждений по мере приближения к эвтектическим составам, что позволяет использовать данные смеси в усовершенствованных теплоэнергетических установках в качестве ТАМ.

**На защиту выносятся:**

– результаты экспериментальных исследований фазопереходных явлений в кристаллогидратах КН-10, АН-3, ТСН-5, СН-10, а также в их смесях и водных растворах;

– неравновесные диаграммы состояния водных растворов кристаллогидратов солей натрия, а также равновесные и неравновесные диаграммы состояния смесей кристаллогидратов КН-10–ТСН-5, КН-10–АН-3, АН-3–СН-10, как научная основа для разработки способов создания ТАМ;

– трактовка результатов исследований на основе взаимосвязи структуры жидких растворов и кристаллогидратов.

Практическое значение. Полученные экспериментальные данные существенно пополняют банк данных физических и теплотехнических параметров кристаллогидратов, которые могут быть использованы для управления структурой и свойствами смесей кристаллогидратов, как рабочих тел в установках теплоаккумуляции.

Разработанные диаграммы состояния могут быть использованы в виде справочной литературы.

Установлены, описаны и систематизированы данные о свойствах эвтектических смесей водных растворов кристаллогидратов, которые являются основой для рекомендации по практическому использованию кристаллогидратов в качестве тепло- и холодоаккумулирующих материалов.

Результаты работы внедрены в учебные курсы образовательных программ подготовки специалистов ОУ «Бакалавр» «Централизованное теплоснабжение» и «Автономные системы теплоснабжения» и в учебные курсы ОУ «Магистр»

«Повышение эффективности систем тепло-, газоснабжения и вентиляции», что отражено в учебных программах вышеуказанных дисциплин ДонНАСА.

**Достоверность** результатов работы подтверждается соответствующей точностью и тарировкой измерительных систем (сертификаты поверки приборов), воспроизводимостью результатов экспериментов, использованием современных компьютерных аппаратных и программных средств сбора и обработки данных, удовлетворительным согласованием отдельных тестовых результатов работы с работами других исследователей.

**Личный вклад соискателя.** Все основные экспериментальные и теоретические результаты исследований получены лично соискателем. Им осуществлена разработка и изготовление экспериментальной установки для автоматического управления режимами термографирования ТАМ с применением совмещенных методов термического анализа; сбор экспериментальных данных по тепловым процессам в ТАМ; обработка экспериментальных данных методами математической статистики; научное обоснование выбора температурных режимов при эксплуатации ТАМ на основе кристаллогидратов; научное обоснование метода построения новых ТАМ на основе кристаллогидратов.

**Апробация результатов диссертации.** Основные результаты работы были представлены, доложены и обсуждены на 11 разноуровневых конференциях, в том числе: XVII Международной конференции по химической термодинамике, (Казань, 2009); Четвертой Всеукраинской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, (Донецк, 2010); Международной научной конференции «Химическая термодинамика. Фазовые равновесия и термодинамические характеристики компонентов», (Донецк, 2010); XVIII Международной конференции по химической термодинамике, (Самара, 2011); VI Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика», (Тверь, 2016), Международной научной конференции «Интеграция, партнерство и инновации в строительной науке и образовании», (Москва, 2016); Международной научной конференции по термическому анализу, (С.-Петербург, 2016).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 19 научных работ, в том числе: в изданиях, рекомендованных ВАК ДНР – 5; в изданиях, рекомендованных ВАК ДНР и включенных в международные наукометрические базы – 4; в других изданиях – 9; патент на полезную модель – 1.

**Научные работы, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях**

1. Александров, В.Д. Теплоаккумулирующие материалы на основе кристаллогидратов: [Текст] / В.Д. Александров, О.В. Соболев, С.А. Фролова, И.В. Сельская, С.Г. Бугасова, Н.В. Щебетовская, Д.П. Лойко, В.Н. Ардатов, О.Е. Сильченко, М.В. Стасевич, **А.Ю. Соболев** // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Современные строительные материалы. – Вып. 2009-1(75). – 2009. – С. 100–103.
2. Александров, В.Д. Кристалізація гідрату  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  з водних розчинів  $\text{H}_2\text{O}$  –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : [Текст] / В.Д. Александров, **А.Ю. Соболев** // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т.12. – №2. – С. 407–410.
3. Постников, В.А. Тепловые эффекты при плавлении и кристаллизации в системе ацетат натрия тригидрат – сульфат натрия декагидрат: [Текст] / В.А. Постников, В.В. Нижник, О.В. Соболев, **А.Ю. Соболев** // Научные труды Донецкого национального технического университета. Серия: Химия и химическая технология. – 2011. – №17(187). – С. 33–37.
4. Александров, В.Д. Тепловые эффекты при плавлении и кристаллизации в системе карбонат натрия десятиводный – сульфат натрия десятиводный установленные методом ДТА: [Текст] / В.Д. Александров, **А.Ю. Соболев** // Научные труды Донецкого национального технического университета. Серия: Химия и химическая технология. – Вып. 19(199). – 2012. – С. 45–48.
5. Соболев, А.Ю. Исследование фазовых превращений трехводного ацетата натрия методами термического анализа: [Текст] / **А.Ю. Соболев** // Научные труды Донецкого национального технического университета. Серия: Химия и химическая технология. – Вып. 1(22). – 2014. – С. 30–37.

6. Александров, В.Д. Диаграммы состояния системы  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ : [Текст] / В.Д. Александров, **А.Ю. Соболев** // Неорганические материалы. – Т. 50, №7. – 2014. – С. 739–744. **Тоже:** Alexandrov, V.D. Phase diagram of the  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  system: [Текст] / V.D. Aleksandrov, **A.Yu. Sobolev** // Inorganic Materials. – Vol. 50, №7. – 2014. – P. 686–690.
7. Александров, В.Д. Анализ изменения энергии Гиббса при неравновесной кристаллизации сплавов эвтектического типа методами геометрической термодинамики: [Текст] / В.Д. Александров, С.А. Фролова, **А.Ю. Соболев**, О.В. Соболев, Н.В. Щebetовская // Металлы. – № 5. – 2015. – С. 75–81. **Тоже:** Alexandrov, V.D. Geometrical thermodynamics analysis of the change in the Gibbs energy during the nonequilibrium solidification of eutectic alloys: [Текст] / V.D. Alexandrov, S.A. Frolova, A.Y. Sobolev, O.V. Sobol // Russian Metallurgy (Metally). №9. – 2015. – P. 739-744.
8. Александров, В.Д. Термический гистерезис при плавлении и кристаллизации макрообъектов: [Текст] / В.Д. Александров, Е.А. Покинтелица, **А.Ю. Соболев** // Журнал технической физики. – Т. 87, вып. 5. – 2017. – С. 722–726. **Тоже:** Aleksandrov, V.D. Thermal hysteresis during the melting and crystallization of macroobjects [Текст] / V.D. Aleksandrov, , O.A. Pokyntelytsia, A.Y. Sobolev // Technical Physics. – Vol. 62, №5. – 2017. – P. 741-744.
9. Gritsuk I. Features of application materials while designing phase transition heat accumulators of vehicle engines: [Электронный ресурс] / I. Gritsuk, V. Aleksandrov, S. Panchenko, A. Kagramanian, O. Sobol, **A. Sobolev** // SAE Technical Paper. – 2017. – DOI: <https://doi.org/10.4271/2017-01-5003>.

#### Публикации в других изданиях

10. Александров, В.Д. Термодинамический подход к анализу термограмм плавкости индивидуальных веществ: [Текст] / В.Д. Александров, **А.Ю.**

**Соболев, С.А.** Фролова, Н.В. Щебетовская // Вестник Донецкого университета. Серия А. Естественные науки. – Ч1, № 2. – 2008. – С. 223–230.

11. Александров, В.Д. Диаграмма состояния системы кристаллогидратов  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ : [Текст] / В.Д. Александров, О.В. Соболев, **А.Ю. Соболев** // Украинский химический журнал. – Т. 78, № 2. – 2012. – С. 88–93.
12. Соболев, А.Ю. Изменение энергии Гиббса от температуры и концентрации при кристаллизации растворов бинарных кристаллогидратов: [Текст] / **А.Ю. Соболев**, С.М. Решетников, В.Д. Александров // Бутлеровские сообщения. – Т.39, №9. – 2014. – С. 86–91.
13. Александров, В.Д. Анализ процессов плавления и кристаллизации кристаллогидратов по термограммам плавкости: [Текст] / В.Д. Александров, Ш.К. Амерханова, В.А. Постников, **А.Ю. Соболев**, О.В. Соболев // Межвузовский сборник научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов». – Вып. 7. – Тверь. – 2015. – С. 5–15.

#### **Научные работы в материалах конференций**

14. **Sobolev, A. Yu.** Definition of degree of crystallization of the species at equilibrium crystallization from the saturated solution: [Текст] / A. Yu. Sobolev, V.D. Alexandrov // XVII International conference on chemical thermodynamics in Russia, June 29 – July 3, Kazan, 2009. – Kazan. – 2009. – P. 323.
15. Alexandrov, V.D. Calculation activity of molecules in water solutions crystal hydrate: [Текст] / V.D. Alexandrov, A. **Yu. Sobolev**, O.V. Sobol // XVIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, 3 – 7 October, Samara, 2011. – Samara. – 2011. – P.23 – 24.
16. Александров, В.Д. Аккумуляция тепловой энергии на основе фазовых превращений в материалах: [Текст] / В.Д. Александров, В.А. Постников, Н.В. Щебетовская, О.В. Соболев, **А.Ю. Соболев**, С.В. Горбань // III межвузовская научно-техническая конференция «Энерго- и ресурсосберегающие технологии при эксплуатации машин и оборудования», 29 – 30 листопада, Донецьк, 2011. – Донецьк. – 2011. – С. 46 – 48.

17. Александров, В.Д. Циклический термический анализ (ЦТА) как способ изучения фазовых превращений первого рода: [Текст] / В.Д. Александров, В.И. Петренко, В.А. Постников, С.А. Фролова, Н.В. Щебетовская, **А.Ю. Соболев**, Е.А. Покинтелица // XIV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России, 23 – 28 сентября, С.-Петербург, 2013. – С.-Петербург. – 2013. – С.102 – 105.
18. Соболев, О.В. Расхождение экзотермических эффектов при кристаллизации водных растворов в системе  $H_2O - Na_2S_2O_3$ : [Текст] / О.В. Соболев, **А.Ю. Соболев** // International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia, September 16-23, St. Petersburg, 2016. – St. Petersburg. – 2016. – Vol. 1. – P. 142 – 145.

#### **Патенты на изобретения**

19. Патент № 80219U Украина, С09К 5/06 (2006.01). Способ нахождения теплоаккумулирующего материала в виде смеси кристаллогидратов на основе диаграммы состояния: [Текст] / В.Д. Александров, О.В. Соболев, В.А. Постников, Н.В. Щебетовская, С.А. Фролова, **А.Ю. Соболев**. Напеч. 27.05.2013. – Бюлл. №10.

#### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти разделов, заключения, общего вывода и списка литературы из 101 наименования. Диссертация изложена на 159 страницах основного текста, включая 90 рисунков (в том числе 16 фотографий), 61 формулу и 14 таблиц.

## РАЗДЕЛ 1

### ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

#### 1.1. Теплофизические характеристики кристаллогидратов солей натрия

Тепловые аккумуляторы (ТА) в промышленной теплоэнергетике занимают большое место, т.к. включение их в систему теплоснабжения позволяет существенно сократить финансовые расходы и сгладить суточные колебания температуры в зданиях и сооружениях. Одной из разновидностей ТА являются ТА с фазовым переходом. Широкое применение ТА предполагает наличие экспериментальной базы, содержащей информации о фазопереходных явлениях в различных веществах, расширении номенклатуры материалов. К числу малоизученных в этом отношении относится такой класс веществ, как кристаллогидраты, теплофизические свойства которых широко используются для получения фазопереходных теплоаккумулирующих материалов (ТАМ) [1-12].

Для использования в качестве ТАМ к кристаллогидратам предъявляют следующие требования:

- фазовый переход должен сопровождаться поглощением и выделением достаточно большого количества теплоты;
- кристаллогидрат должен иметь незначительное переохлаждение при кристаллизации;
- фазовый переход должен происходить в заданном интервале температур;
- кристаллогидрат должен обладать хорошей воспроизводимостью свойств на протяжении большого числа фазопереходных циклов без ухудшения эффекта скрытой теплоты;

Всем этим требованиям удовлетворяют кристаллогидраты карбоната (КН-10), ацетата (АН-3), тиосульфата (ТСН-5) и сульфата (СН-10) натрия, лежащих в основе исследований в данной диссертации.

В таблице 1.1 приведены теплофизические характеристики перечисленных кристаллогидратов. В скобках приведены данные из различных источников.

Таблица 1.1. Стандартные теплофизические характеристики кристаллогидратов солей натрия и воды [4,13].

	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (КН-10)	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (СН-10)	$\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (АН-3)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ТСН-5)	$\text{H}_2\text{O}$
Температура плавления $T_L$ , К	305	305	331	321	273
Энтальпия плавления, $\Delta H_L$ , кДж/кг	247 (259)	253 (251; 243,6)	276 (290; 220; 180)	210 (140; 193,55; 201)	334,4
Удельная теплоемкость твердой фазы $c_p^S$ , Дж/кг·К	1923	1700-1900	2790	1452	2050 (2100,2 060)
Удельная теплоемкость жидкой фазы $c_p^L$ , Дж/кг·К	-	3310	-	2400-3050	4178 (при 20°C)

Однако, из таблицы 1.1 видно, что даже для индивидуальных кристаллогидратов имеющиеся сведения по одному из важнейших параметров - теплоте фазового превращения имеют самые противоречивые литературные данные, приведенные в обзоре [13].

В таблице 1.2 приведены справочные данные о параметрах кристаллических решеток безводных солей и их кристаллогидратов.

Таблица 1.2. Кристаллофизические характеристики кристаллогидратов [13]. Плотности  $\rho_{\text{тв}}$  приведены для температуры 20°C, для льда – при 0°C

Вещество	Сингония	Параметры решетки				Координац ионное число	Плотность твёрдого вещества, кг/м <sup>3</sup>
		a, нм	b, нм	c, нм	$\beta$ , град		
$\alpha$ - Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	моноклинная	0,8907	0,5239	0,6043	101,35	4	2509
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	моноклинная	1,2754	0,9009	1,260	115,85	4	1440
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	ромбическая	1,448	1,950	0,7016	-	8	1510
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	ромбическая	1,072	0,5249	0,6469	-	4	2255
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ромбическая	0,975	1,229	0,585	-	8	2670-2700
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	моноклинная	12,82	10,35	11,48	107,66	4	1490
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	моноклинная	0,65	0,812	0,852	95,04	4	1667-1700
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	моноклинная	0,594	2,157	0,753	103,58	8	1715
$\alpha$ -NaCH <sub>3</sub> COO	ромбическая	1,785	0,9982	0,6068	-	12	1512
$\beta$ -NaCH <sub>3</sub> COO	ромбическая	0,5951	2,0213	0,5902	-	8	1535
NaCH <sub>3</sub> COO·3H <sub>2</sub> O	моноклинная	1,2475	1,047	1,049	112,65	8	1450
H <sub>2</sub> O (лёд)	гексагональная	0,4514	-	0,7352	-	4	0,9162

Физико-химическим характеристикам ТАМ, работающим в заданном интервале температур, удовлетворяют не только чистые кристаллогидраты, но и эвтектические водные растворы солей, смеси кристаллогидратов различной природы и пр.

Об эффективности использования теплоты фазового превращения кристаллогидратов солей натрия свидетельствуют различные литературные сведения и изобретения. Так, авторы изобретения [14] разработали ТАМ на основе глауберовой соли, позволяющий повысить теплоаккумулирующую способность и обеспечить автономное регулирование теплового режима здания. В работе [15] состав на основе кристаллогидратов СН-10, КН-10, ТСН-5 и др. применялся для покрытия крыш зданий для сглаживания температурного режима.

Исследования над таким кристаллогидратом, как тригидрат ацетата натрия (АН-3) [16, 17], показали его исключительные тепловые характеристики в качестве ТАМ. Работоспособность данного материала проверена на тепловозах и автомобилях. Так, во время отстоя транспортных средств в зимнее время двигатель оставляют включенным, чтобы избежать его остывания. При этом расходуется значительное количество теплоты. При использовании АН-3 поддерживается необходимая температура двигателя после его включения, в результате чего происходит значительная экономия топлива. Кроме того, ТАМ на основе кристаллогидратов используются для обогрева жилых помещений и полов, для создания комфортных жилетов монтажникам и другим работникам, работающим в экстремальных и аварийных условиях в зимнее время.

Более эффективными ТАМ являются водные растворы солей и смеси кристаллогидратов, удовлетворяющие основным требованиям ТАМ. Этим целям служат смеси кристаллогидратов 20÷90%  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 80 \div 10\% \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , глауберова соль — бикарбонат аммония в массовом соотношении от 100:20 до 100:50 [18-21] и др.

При соотношении компонентов 58%  $\text{H}_2\text{O} + 16\% \text{Na}_2\text{SO}_4 + 26\% \text{Na}_2\text{CO}_3$ , 58%  $\text{H}_2\text{O} + 25\% \text{Na}_2\text{SO}_4 + 17\% \text{Na}_2\text{CO}_3$ , 70%  $\text{H}_2\text{O} + 14\% \text{Na}_2\text{SO}_4 + 16\% \text{Na}_2\text{CO}_3$ , 70%

$\text{H}_2\text{O} + 4\% \text{Na}_2\text{SO}_4 + 26\% \text{Na}_2\text{CO}_3$ , уменьшается расслоение состава, снижающее емкость аккумуляции теплоты, и повышается стабильность состава,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  от 5:4 до 1:2,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (основа) +  $2 \div 15\% \text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  [21-25].

Авторы [25] предлагают многокомпонентный ТАМ состоящий из 59,6%  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и 8,85%  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , а также поташа и мочевины для уменьшения переохлаждения. В работе [26] предложен способ для предотвращения расслоения некоторых кристаллогидратов, в частности  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Для борьбы с переохлаждениями в этой работе использовали зародышеобразующие добавки, такие как боракс ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , порошковые медь и алюминий, оксид титана. Недостаток данной работы в том, что исследованы лишь самостоятельные кристаллогидраты, требующие достаточно дорогостоящих добавок, которые по отдельности повышают стабильность и предотвращают переохлаждение кристаллогидратов. В борьбе с переохлаждениями и расслоениями в работе [27] предлагается состав, основанный на смеси кристаллогидратов СН-10, КН-10 и др. с добавками полимера и ингибиторов. В работе [28] кристаллогидраты солей сульфата и карбоната натрия смешиваются с парафином и несколькими органическими кислотами, позволяющими снижать переохлаждаемость. Также, в работах [26, 29] указывается, что экспериментальные данные о переохлаждаемости растворов имеют значительный разброс, зависящий от природы вещества, его чистоты и условий опыта. Обычно в первых опытах переохлаждаемость раствора зависит от числа перекристаллизаций, а в последующих является не воспроизводимой случайной величиной.

В целом ряде работ можно найти противоречивые сведения о влиянии термоциклов на теплофизические характеристики. В работе [29] показана устойчивость ТАМ на основе кристаллогидратов солей натрия к многочисленному термоциклированию. Достигнуты величины выделения тепловой энергии при кристаллизации порядка 140 – 200 кДж/кг на протяжении

нескольких тысяч циклов нагревания – охлаждения. В работе [27] исследовано влияние числа термоциклов на зародышеобразование в растворе  $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4$ . В качестве зародышеобразующих веществ использованы бура и глинозем в количестве 2,6 и 9,3 масс.% соответственно. Экспериментальные результаты получены в 600 циклах нагревания – охлаждения в интервале 11 – 50 °С. Показано, что с увеличением числа циклов размер кристаллов возрастает, что отражается на изменении температуры кристаллизации, т.е. на переохлаждении.

Как видим, добавка к кристаллогидратам различных ингибиторов способствует уменьшению переохлаждения при кристаллизации растворов. Однако недостатком их использования является неустойчивость смесей кристаллогидратов с ингибиторами при многократном термоциклировании. Примером такого явления могут служить опыты с АН-3 с ингибитором  $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . На первых порах он снижает переохлаждение с 80 до 5 градусов, однако, через несколько термоциклов, либо при перегреве раствора переохлаждение вновь возвращалось к 80 градусам [18].

Здесь приведен лишь краткий перечень изобретений, относящихся к ТАМ, в которых используются смеси кристаллогидратов с различными добавками. Вместе с тем их анализ и анализ последующих изобретений и других литературных источников свидетельствует об отсутствии систематических исследований систем двойных и тройных кристаллогидратов.

Кроме того, в литературе авторы редко приводят диаграммы состояния систем типа вода-кристаллогидрат, ограничиваясь лишь формулами конкретных составов. При этом равновесные диаграммы состояний систем типа соль-вода построены для всех солей, образующих кристаллогидраты [30], но отсутствует информация о неравновесных диаграммах этих же систем, несмотря на то, что в технологических процессах часто условия фазовых переходов далеки от равновесных.

В литературе практически отсутствуют сведения о диаграммах состояния кристаллогидрат А – кристаллогидрат В. И это при том, что смеси

кристаллогидратов, как следует из приведенного выше списка изобретений, широко используются для изготовления ТАМ.

Очевидно, необходим поиск других методик, снижающих переохлаждение и, одновременно, повышающих стабильность работы ТАМ в циклах плавления-кристаллизации без привлечения дополнительных дорогостоящих компонентов.

Одним из основных факторов, влияющих на характер кристаллизации, является термическая предыстория жидкой фазы.

В работах [31-33] была обнаружена зависимость переохлаждений при кристаллизации кристаллогидратов  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  от температуры предварительного прогрева жидкой фазы. При этом слабо прогретые жидкости при охлаждении кристаллизовались квазиравновесно, практически без переохлаждений, а относительно сильно прогретые затвердевают со значительными переохлаждениями  $\Delta T$  относительно температур плавления  $T_L$ . Это же относится и к водным растворам указанных кристаллогидратов, что позволило построить и проанализировать неравновесные диаграммы вода-кристаллогидрат, а также установить зависимость  $\Delta T$  от состава водного раствора с минимальными переохлаждениями, приходящимися на эвтектическую смесь.

Условия кристаллизации кристаллогидратов влияют на структуру и свойства материалов. Например, при изучении глауберовой соли [31] было обнаружено, что при кристаллизации она может находиться в двух различных формах: кристаллогидрат игольчатой формы (с длиной иголок от 10 до 45 мкм) и гелеобразная структура с иголками, длиной от 0,05 до 2 мкм. Процесс кристаллизации в первом случае протекает с постепенным выделением тепла. Кристаллизация в зависимости от концентрации сульфата натрия начинается по достижении критической температуры. Во втором случае, инициирующим фактором кристаллизации является простое встряхивание образца, которая протекает мгновенно. Авторами было изучено влияние числа термоциклов нагревания и охлаждения на зародышеобразование в растворе на основе  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Установлено, что с увеличением числа циклов размер кристаллов

растет, а при наличии зародышеобразующих добавок понижается температура кристаллизации.

Разброс и расхождение данных различных авторов по фазообразованию кристаллогидратов связаны с тем, что эксперименты проводятся в разных условиях, подбираются произвольно взятые составы, скорости нагревания и охлаждения, разрозненные примеси и т.д. Это не позволяет использовать имеющиеся сведения для удовлетворительного представления о механизмах и кинетике кристаллизации данных веществ.

Проведенный выше обзор касался, в основном, анализа экспериментальных и технологических способов получения ТАМ на основе кристаллогидратов. Вместе с тем, в литературе практически отсутствует разбор теоретических основ фазопереходных процессов для кристаллогидратов. Это касается, в первую очередь, взаимосвязи теории кристаллизации и плавления с теорией дегидратации и гидратации, от которых напрямую зависят особенности процессы фазовых превращений. Нет анализа различных термодинамических функций при фазовых и химических превращениях, энергий внутри- и межмолекулярных связей в жидком и твердом состояниях, влияющих на тот или иной механизм кристаллизации и пр.

## 1.2. Плавление и кристаллизация кристаллогидратов

Кристаллизация из водных растворов относится к числу наиболее распространенных процессов химической технологии. В отличие от кристаллизации безводных солей из растворов, кристаллогидраты могут образовываться как из собственной кристаллизационной воды, так и из водного раствора. В первом случае синтез происходит как бы из расплава кристаллогидрата. Во втором случае синтез кристаллогидрата подчиняется законам кристаллизации из раствора.

Процессы кристаллизации из жидкой фазы напрямую зависят от степени пересыщения растворов и от величины переохлаждения [32-34]. В зависимости от

концентрации растворенного вещества растворы бывают ненасыщенными, насыщенными или пересыщенными. Растворимость зависит от температуры, и характер этой зависимости может быть различным.

Как ненасыщенные, так и насыщенные растворы находятся в устойчивом состоянии и сохраняются в неизменном виде неограниченное время. В отличие от них пересыщенные растворы нестабильны. Как долго может продолжаться это состояние – зависит от степени отклонения раствора от равновесия и от природы образующих раствор веществ. Переход из неравновесного состояния в равновесное сопровождается кристаллизацией. Способ выражения степени отклонения раствора от равновесного состояния зависит от условий кристаллизации.

Предельное пересыщение – это максимальное пересыщение, при достижении которого начинается спонтанная кристаллизация. Особенно склонны к образованию пересыщенных растворов соединения, имеющие в своем составе кристаллизационную воду, т.е. кристаллогидраты. Граница метастабильности делит область пересыщений на две части: лабильную и метастабильную (рис. 1.1). Лабильная область характерна тем, что растворы имеют концентрацию выше предельной, а кристаллизация происходит мгновенно. Метастабильная область характерна тем, что в ней растворы имеют концентрацию ниже предельной, а кристаллизация в таких растворах не происходит.

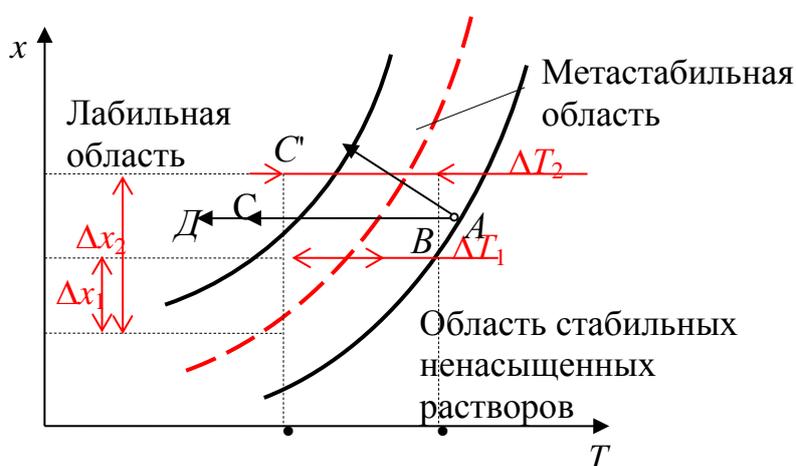


Рис. 1.1. Схематическое изображение различных состояний растворов и пути их охлаждения до наступления кристаллизации.

Если раствор, представленный точкой А на рис. 1.1, охлаждается без потери растворителя (линия АВС), то спонтанная кристаллизация не произойдет до тех пор, пока не будут достигнуты условия, представленные точкой С. Кристаллизацию можно вызвать затравкой, перемешиванием, ультразвуковым воздействием и др. Для начала кристаллизации необходимо дальнейшее охлаждение до некоторой точки Д. При частичном испарении растворителя путь охлаждения будет пролегать по линии АВС' с началом кристаллизации в условиях, представленной точкой С'.

При охлаждении из точки М в точке С при температуре  $T_c$  начинает образовываться кристаллогидрат, состав которого соответствует концентрации  $x$ . При этом в равновесии находятся три фазы: жидкая, кристаллогидрат и соль; причем число степеней свободы равно нулю:  $i=3-3=0$ , что указывает на постоянство температуры  $T_c$  и состава  $x$  раствора в точке С.

Водные растворы солей натрия, в основном, характеризуются диаграммами состояния с инконгруэнтно плавящимся кристаллогидратом в точке С (рис.1.2) [30]. В перитектической точке С, так же как и в эвтектической Е, в равновесии находятся раствор и две твердые фазы. Однако процессы при охлаждении трехфазной системы существенно различаются. В эвтектической точке Е одновременно выпадают две твердые фазы, а в перитектической точке С одна твердая фаза выпадает, а другая растворяется. На кривой охлаждения при перитектической температуре  $t_c$  наблюдается горизонтальный участок (линия bb' на рис. 1.2, б). Эта точка является температурой плавления кристаллогидрата состава  $x$ , либо температурой равновесной кристаллизации. При неравновесной кристаллизации имеет место переохлаждение  $\Delta T^-$  (рис. 1.2, б – правая термограмма).

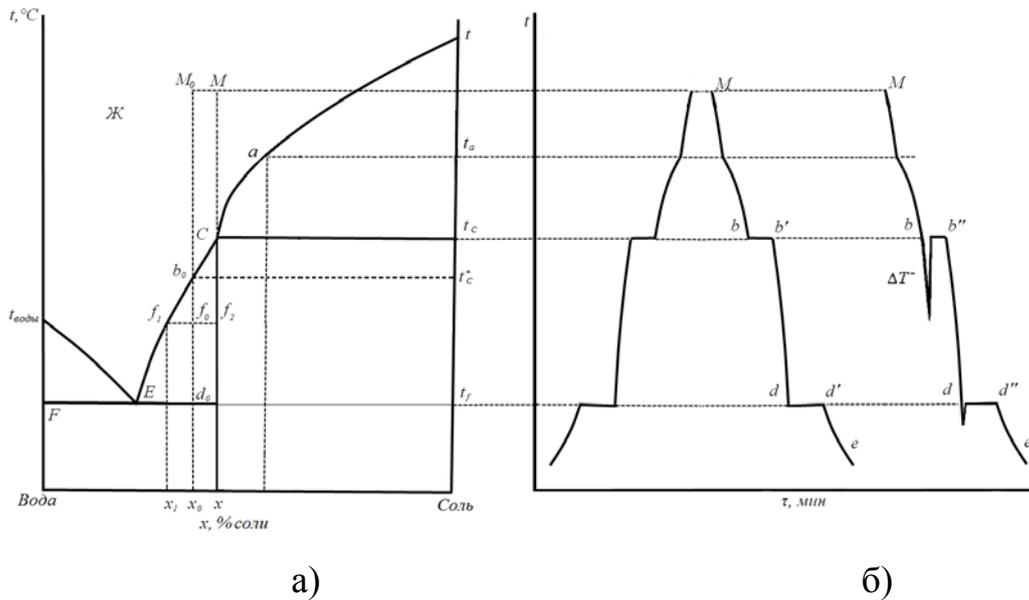


Рис.1.2. Диаграмма состояния бинарной системы с химическим соединением, плавящимся инконгруэнтно (а), термограммы с точками фазовых превращений (б).

Из диаграммы состояния вода – соль можно выделить самостоятельную диаграмму вода – кристаллогидрат состава  $x$  (точка  $C$ ), с границей на линии  $Sx$ . Ряд кристаллогидратов, таких как  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  при нагревании от точки  $C$  и выше разлагаются с образованием метастабильных кристаллогидратов:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Допустим, что эти превращения происходят в условной точке  $a$  при температуре  $t_a$ . Тогда на кривых нагревания и охлаждения в точках будут наблюдаться соответствующие изломы (рис. 1.2, б).

Теория массовой кристаллизации является универсальной, как при затвердевании расплавов, так и растворов [34-36]. Поэтому основные постулаты этой теории могут быть перенесены и на образование кристаллогидратов как из собственной кристаллизационной воды (из расплава), так и из водных растворов солей.

Процесс затвердевания состоит из следующих этапов: образования зародышей, их роста и объединения. Масса твердеющей фазы  $m$  за время  $t$ , по

отношению к массе исходного раствора  $m_0$  выражается уравнением Джонсона-Мэла-Аврами-Колмогорова [37]:

$$\eta = 1 - \exp(-Jv^{n-1}(t - \tau)^n), \quad (1.1)$$

где  $\eta = \frac{m}{m_0}$  – степень кристалличности,  $J$  – скорость возникновения центров

затвердевания;  $v$  – скорость роста зародышей твердой фазы;  $\tau$  – инкубационный период зарождения кристаллогидратов;  $n$  – показатель Аврами, который в зависимости от формы зародышей обычно имеет значения от 2 до 4.

Скорость образования зародышей имеет вид  $J = \frac{\rho}{m} \frac{dN}{dt}$ , где  $\rho$ ,  $m$  – плотность

и масса вещества соответственно;  $N$  – число зародышей.

Формально скорость зарождения новой фазы  $J$  из идеально чистых растворов может быть описана уравнениями кинетики химических реакций, связывающими величину  $J$  с концентрацией пересыщенного раствора  $x$

$$J = K_p x^p, \quad (1.2)$$

где  $p$  – порядок реакции,  $K_p$  – константа реакции.

Из уравнения (1.2) следует, что с увеличением пересыщения скорость образования зародышей резко возрастает.

Скорость зародышеобразования зависит также от работы формирования зародыша кристалла. Эта работа равна разности свободных энергий Гиббса  $\Delta G$  между сосуществующими фазами  $\Delta G_{LS} = \Delta G_L - G_S$ , которая является функцией переохлаждения  $\Delta T^-$  (рис.1.3) либо пересыщения  $\Delta x$  (рис.1.4).

Величина переохлаждения (не путать с концентрационным) является важной характеристикой при изучении термодинамики и кинетики неравновесной кристаллизации. Она достаточно надежно определяется методами термического анализа, являющимися основными в данной диссертации.

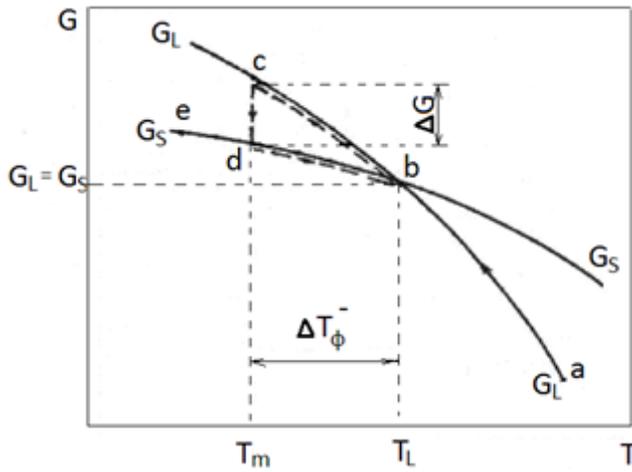


Рис. 1.3. Зависимость энергии Гиббса  $G$  для твердой (S) и жидкой (L) фаз от температуры  $T$ .

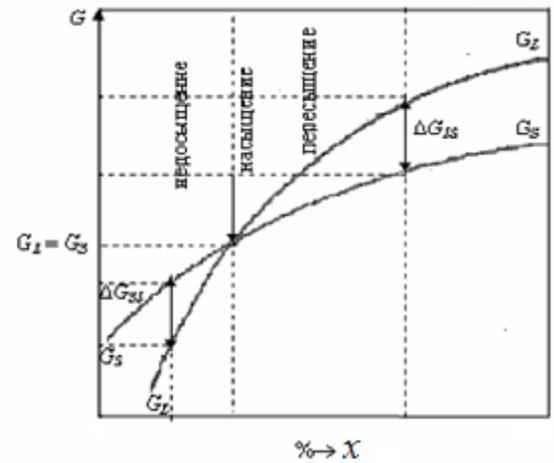


Рис. 1.4. Зависимость энергии Гиббса  $G$  для твердой (S) и жидкой (L) фаз от концентрации  $x$ .

С учетом величины  $\Delta G_{LS}$  скорость зародышеобразования, в зависимости от температуры  $T$  представляют в виде [38, 39]

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{LS}}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{\eta}}{RT}\right), \quad (1.3)$$

где  $J_0$  – предэкспоненциальный множитель, слабо зависящий от температуры и концентрации,  $\Delta G_{\eta}$  – энергия активации, необходимая для диффузии молекул из раствора к кристаллу.

Ключевым звеном в теории зародышеобразования является вопрос об условиях формирования стабильных зародышей новой фазы в переохлажденной жидкости. Так, в работе [36] экспериментально установлена прямая связь между тенденцией к переохлаждению и разностью химических потенциалов в переохлажденном расплаве и насыщенном растворе для  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и др. А в работе [38] установлена связь химического потенциала  $\Delta\mu$  с активностями молекул в пересыщенном  $a_1$  и насыщенном  $a_2$  растворах  $\Delta\mu = RT \ln \frac{a_1}{a_2}$ . При анализе изменения свободной энергии Гиббса  $\Delta G_{LS}$  в процессе возникновения зародыша твердой фазы из растворов обычно ограничиваются двумя слагаемыми – объемной  $\Delta G_V$  и

поверхностной  $\Delta G_s$  составляющими. Знак  $\Delta G_{LS}$  зависит от соотношения  $\Delta G_v$  и  $\Delta G_s$ , которые в свою очередь зависят от размеров  $l$  образующихся зародышей. Функция  $\Delta G_{LS} = f(l)$  для идеальных кристаллов проходит через максимум  $\Delta G_{max}$ , который отвечает определенному числу частиц в зародыше с критическим размером  $l_{кр}$ . Зародыши новой фазы, имеющие размеры  $l < l_{кр}$  растворяются, а частицы с  $l > l_{кр}$  становятся устойчивыми и способными к дальнейшему росту. Так, при кристаллизации пентагидрата тиосульфата натрия  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  размеры зародышей колеблются в пределах 10-15 мкм [40], а при образовании зародышей  $Na_2SO_4$  и  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  из водных растворов критические размеры составляют 1-5 мкм [41].

Для реальных кристаллов с дефектами график  $\Delta G_{LS} = f(l)$  имеет минимум и максимум [42]. Для кристаллогидратов в качестве дефектообразующих элементов, кроме классических дефектов, могут выступать т.н. молекулярные вакансии в виде молекул воды и «осколков» в виде дегидратных соединений.

В заключение данного параграфа следует отметить, что, несмотря на известный огромный теоретический и экспериментальный материал по кристаллизации растворов, тем не менее, теория зародышеобразования и массовой кристаллизации растворов изучена недостаточно. Особенно это касается формирования реальных кристаллогидратов. Отсутствуют надежные экспериментальные данные по теплофизическим характеристиками кристаллогидратов, критическим предкристаллизационным переохлаждениям и влиянию на них различных факторов, по структуре растворов вблизи тех или иных фазовых превращений и пр.

Для выяснения тех или иных механизмов кристаллизации кристаллогидратов необходимы систематические экспериментальные исследования.

### 1.3. Физико-химические свойства исследуемых веществ

Кристаллогидраты – вещества, включающие в себя обособленные частицы воды, в которых атомы кислорода связаны с атомами водорода ковалентными связями, а молекулы воды в целом связаны с другими атомами межмолекулярными связями [13].

#### 1.3.1. Кристаллогидраты карбоната натрия

Натрия карбонат (кальцинированная сода)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – бесцветные кристаллы. До  $350\text{ }^\circ\text{C}$  существует  $\alpha$ -модификация (см. табл.1.2), в интервале  $350\text{-}479\text{ }^\circ\text{C}$  -  $\beta$ -фаза с моноклинной кристаллической решеткой. Высшим кристаллогидратом является десятиводный гидрат. Схема распределения связей, характеризующая пары водных октаэдров в молекуле десятиводного кристаллогидрата изображена на рис. 1.5.

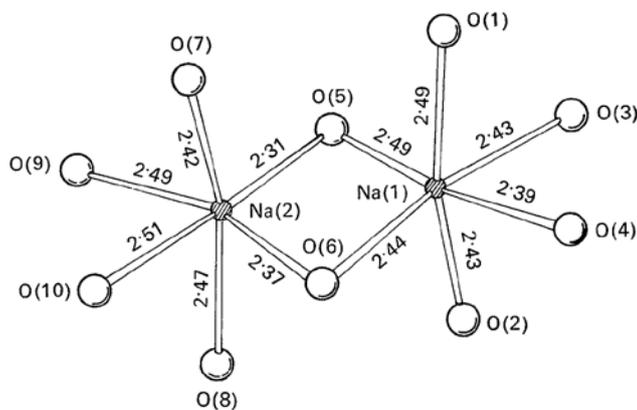
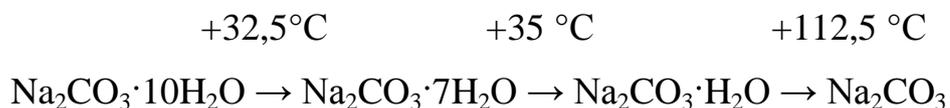


Рис. 1.5. Схема распределения связей в молекуле десятиводного кристаллогидрата.

Ниже  $32\text{ }^\circ\text{C}$  из водных растворов образуется декагидрат, в интервале  $32\text{-}35\text{ }^\circ\text{C}$  - гептагидрат, выше  $35\text{ }^\circ\text{C}$  - моногидрат, а выше  $112,5\text{ }^\circ\text{C}$  - безводная соль по схеме:



В работе [43] методом компьютерного моделирования на основе рентгеноструктурного анализа получена структура карбоната натрия декагидрата (рис. 1.6) в проекции.

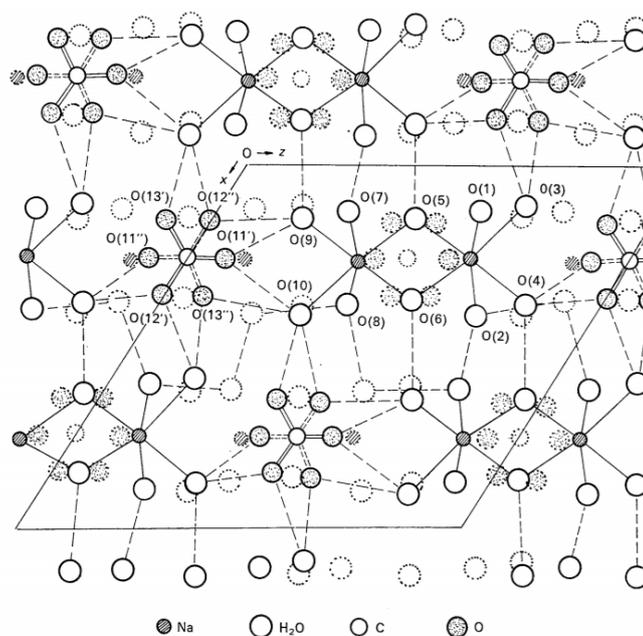


Рис. 1.6. Кристаллическая структура Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O.

В этом кристалле все молекулы воды связаны с натрием, каждый ион натрия окружен шестью молекулами воды. Кристаллическая структура схожа с искаженной структурой NaCl, состоящей из ионов [Na<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>]<sup>2+</sup> и CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, структура иона [Na<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>]<sup>2+</sup> показана на рис. 1.5.

Таблица. 1.3. Особые точки диаграммы вода – карбонат натрия [30].

Особые точки	T, °C	X, %
Лед + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	-2,1	5,75
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	32,5	31,2
α- Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	35,4	33,1
β- Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	(25)	(34)
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O (мет.)	(>33)	(>33,3)

Диаграмма состояния H<sub>2</sub>O – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> является диаграммой эвтектического типа с инконгруэнтной точкой плавления T<sub>L</sub>=32,5°C при концентрации карбоната натрия (КН) x<sub>i</sub>=31,2 масс. %. В таблице 1.3. приведены особые точки диаграммы

состояния вода – карбонат натрия. Для доэвтектической точки, приходящейся на температуру  $T_3 = -2,1^\circ\text{C}$  при концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  5,75 масс. %, в процессе затвердевания ниже линии ликвидус  $T_L$  выкристаллизовывается в основном лед с незначительным содержанием эвтектической смеси лед – КН-10. В заэвтектической зоне выпадают крупные кристаллы десятиводного карбоната натрия КН-10 –  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  с мелкозернистой эвтектической смесью лед – КН-10.

Равновесная диаграмма  $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{CO}_3$  строится на основании кривых нагревания. В то же время в литературе отсутствует информация по построению неравновесной диаграммы при охлаждении водных растворов.

### 1.3.2. Кристаллогидрат тиосульфата натрия

Тиосульфат натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (ТСН) – бесцветные кристаллы. Строение иона  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  таково, что три атома кислорода и один атом серы образуют пирамиду, в центре которой находится второй атом серы (рис. 1.7). Эту пирамиду можно рассматривать как искаженный тетраэдр.

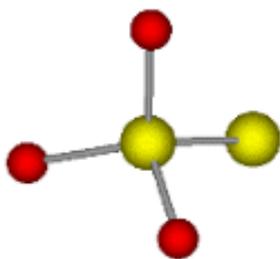


Рис. 1.7. Строение иона  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

Из водных растворов ТСН при 11—48 °С кристаллизуется пентагидрат  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (ТСН-5) кристаллографические параметры которого приведены в табл. 1.2

В работах [44-46] на основании данных измерений дифракции нейтронов рассчитана кристаллическая структура  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , представленная на рис. 1.8.

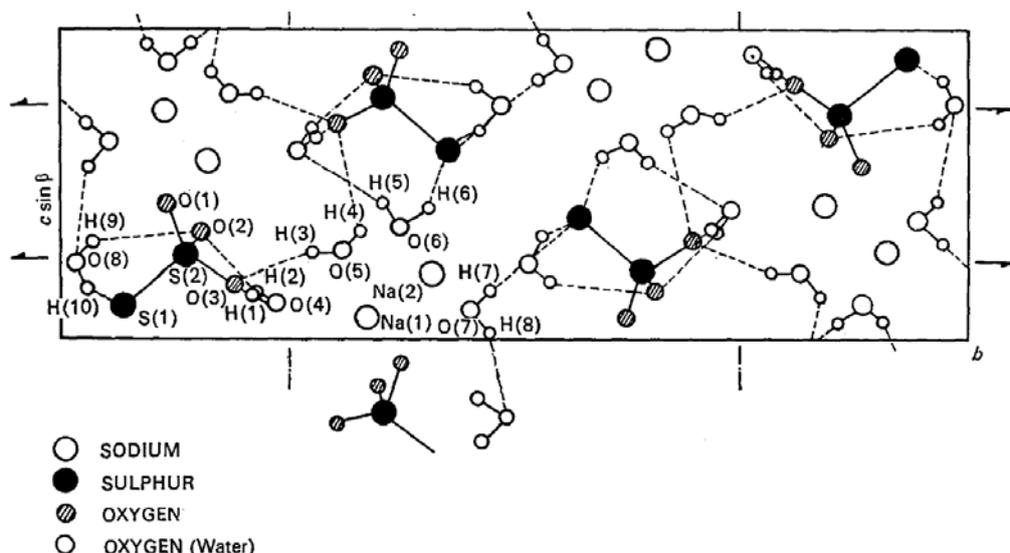


Рис. 1.8. Структура  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Обособленные водные октаэдры, подобные изображенным на рис. 1.8, свойственны гидратированным солям натрия, например десятиводному сульфату натрия. Система водородных связей в ТСН-5 разбита на 4 класса: две сильные: вода – кислород ТСН; две слабые: вода – кислород ТСН; две: вода – вода; три: вода – сера.

С точки зрения геометрии окружения один из атомов водорода можно рассматривать как не участвующий в водородной связи. При плавлении кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  происходит поэтапное разрушение кристаллического каркаса, начиная от слабых связей. В небольшом интервале температур выше температуры плавления жидкая фаза далека от френкелевской и в ней сосуществуют молекулярные фракции различного состава ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Не исключено, что в подобной жидкости могут сохраняться и более крупные комплексы, включая и кристаллоподобные кластеры. По мере повышения температуры в жидкой фазе происходит дальнейшее «дробление» молекулярных группировок по схеме:

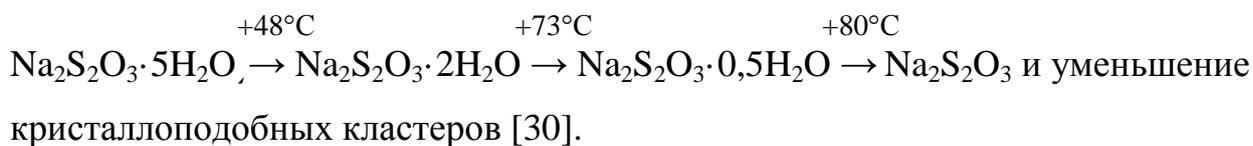


Диаграмма состояния  $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  является диаграммой эвтектического типа с инконгруэнтной точкой плавления  $T_L=48,2^\circ\text{C}$  при концентрации тиосульфата натрия (ТСН)  $c = 61,5$  масс. % [30]. Для доэвтектической точки, приходящейся на температуру  $T_3 = -12^\circ\text{C}$  при концентрации  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  29 масс. %, в процессе затвердевания ниже линии ликвидуса  $T_L$  выкристаллизовывается лед с незначительным содержанием эвтектической смеси лед – ТСН. В заэвтектической зоне выпадают крупные кристаллы пятиводного тиосульфата натрия  $\text{ТСН-5} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  с мелкозернистой эвтектической смесью лед – ТСН либо лед – ТСН-5.

В таблице 1.4 приведены особые точки диаграммы состояния вода – тиосульфат натрия.

Таблица. 1.4. Особые точки диаграммы растворимости системы вода – тиосульфат натрия [30].

Состав	Лед	Лед+ $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (эвтектика)	$\alpha$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\alpha$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\alpha$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	$\alpha$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\beta$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (мет)
$T, ^\circ\text{C}$	0	-10,6	48,5	65,5	74	>74	30,2
$x, \%$	0	30,3	63,7	67,8	69,0	>70	(57,1)

В литературе отсутствует информация по построению неравновесной диаграммы при охлаждении водных растворов в системе вода - ТСН-5.

### 1.3.3. Кристаллогидраты сульфата натрия

Соль  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  устойчива выше  $32,383^\circ\text{C}$ , а в интервале  $32,4-400^\circ\text{C}$  образуется ряд полиморфных модификаций. Из них в первую очередь следует отметить тенардит (рис. 1.9), на основе которого формируется мирабилит [47-49].

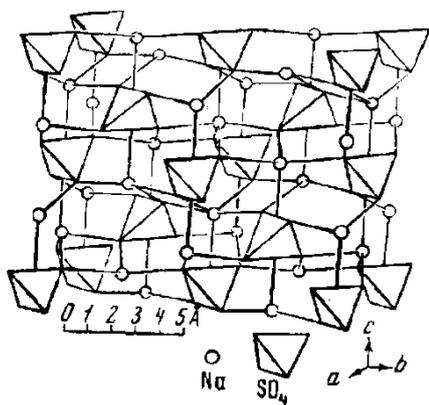


Рис. 1.9. Структура тенардита  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Строение сульфат иона таково, что 4 атома кислорода и один атом серы образуют пирамиду, в центре которой находится атом серы (рис. 1.10).

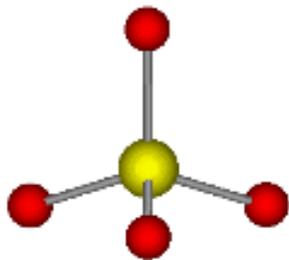


Рис. 1.10. Строение иона  $\text{SO}_4^{2-}$ .

В интервале от  $-1,2$  до  $32,4^\circ\text{C}$  из водных растворов  $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4$  в качестве стабильной формы кристаллизуется декагидрат сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Образование  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  сопровождается трехкратным увеличением объема по сравнению с безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , что является причиной возрастания кристаллизационного давления в твердой фазе от нуля при  $32,38^\circ\text{C}$  до  $2 \cdot 10^7$  Па при  $25^\circ\text{C}$  и до  $7 \cdot 10^7$  Па при  $0^\circ\text{C}$  [49]. Структура молекулы СН-10 имеет вид, показанный на рис. 1.11. Параметры решетки СН-10 приведены в табл. 1.2.

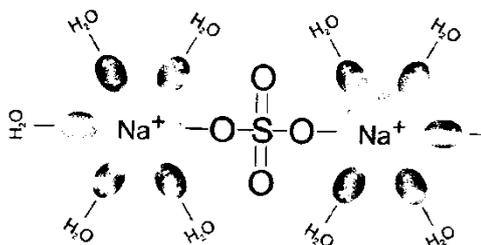


Рис. 1.11. Структура молекулы  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Размер катионного радиуса  $\text{Na}^+ = 0,09$  нм очень мал, поэтому он легко притягивает 5 диполей молекул воды. Структура моноклинных кристаллов состоит из ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и ионов  $\text{Na}^+$ , окруженных молекулами воды, расположенными в вершинах искаженного октаэдра (рис. 1.12). Октаэдры имеют общие ребра и образуют цепи вдоль оси «с». Средние расстояния между атомами  $\text{S}-\text{O}: 0,146$  нм и  $\text{Na}-\text{O}: 0,243$  нм. В искаженных октаэдрах с цепями вдоль оси «с» заняты 8 из 10 молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Все молекулы воды участвуют в водородных связях  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_4$  с неравнозначными энергиями связи. Два типа молекул из занятых в октаэдре образуют при помощи водородных связей 4-х членное кольцо, в котором водородные связи могут осуществляться двумя различными способами. Кроме того, имеются катионные цепочки ионов, координированные мостиковыми молекулами –  $\text{H}_2\text{O}$  параллельно оси «с» [49] Н-связи в цепочках соединяют соседние немостиковые молекулы воды. Анионы образуют линейные цепочки Н-связей и заполняют каналы на краях катионных сеток. Имеется некоторый изгиб цепочек, так что соседние октаэдры отклоняются от параллельной конфигурации. Вследствие этого внутрицепочечные Н-связи короче, чем расстояния между центрами соседних октаэдров.

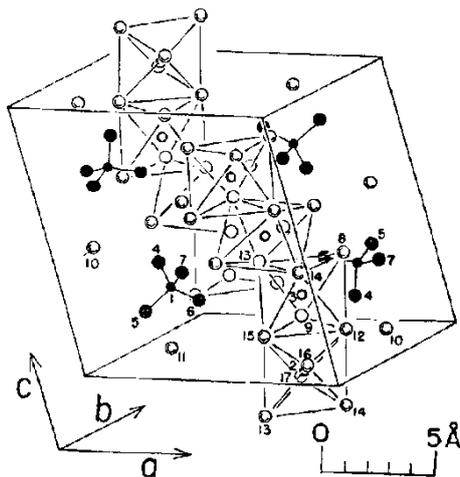


Рис. 1.12. Кристаллическая структура  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Из приведённых кристаллохимических параметров строения молекулы и кристаллогидрата СН-10 следует, что не все молекулы воды в решетке СН-10 прочно связаны с кристаллическим каркасом. Слабо связанные молекулы воды

легко удаляются из решетки, что может привести к образованию других модификаций (СН-7, СН-5 и др.).

Диаграмма состояния  $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4$  является диаграммой эвтектического типа с точкой плавления  $T_L=32,4^\circ\text{C}$  при концентрации сульфата натрия (СН)  $x=33$  масс. % [30]. Для доэвтектической точки, приходящейся на температуру  $T_Э = -1,5^\circ\text{C}$  при концентрации СН меньше 10 масс. %, в процессе затвердевания ниже линии ликвидус  $T_L$  выкристаллизовывается в основном лед с незначительным содержанием эвтектической смеси лед – СН. В заэвтектической зоне выпадают крупные кристаллы десятиводного сульфата натрия СН-10 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  с мелкозернистой эвтектической смесью лед – СН либо лед - СН-10. В таблице 1.5 приведены особые точки в системе вода – сульфат натрия. Кроме того, в работе [49] указываются наличие метастабильной фазы  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , а также особая точка в этой области: лед+ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (мет.) с эвтектическим составом 12,7 при температуре  $-3,6^\circ\text{C}$ . Выше температуры  $32,4^\circ\text{C}$  происходит полная дегидратация с образованием безводного сульфата натрия ромбической сингонии. Растворимость сульфата натрия в системе  $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4$  с повышением температуры уменьшается по принципу подвижного равновесия Ле-Шателье – Брауна. Это объясняется тем, что растворение  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в воде сопровождается выделением теплоты (+0,28 ккал/моль).

Равновесная диаграмма  $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4$  строится, как и для предыдущих систем, на основании кривых нагревания. Для построения неравновесных диаграмм необходимы исследования на основе кривых охлаждения водных растворов.

На рис. 1.13 показаны структуры ацетат-иона  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (а) и проекция структуры кристаллогидрата АН-3 (б) [50-52]. Пунктиром показаны водородные связи между молекулами воды и карбоксильными группами ацетатных ионов. Как видно из рисунка, ацетатные ионы образуют кластеры (в плоскости рисунка в кластере 4 иона), причем метильные группы ориентированы внутрь кластера, а карбоксильные – наружу.

Таблица. 1.5. Особые точки диаграммы растворимости системы вода – сульфат натрия [30].

Особые точки	t, °C	x, %
Лед	0	0
Лед+Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O (эвтектика)	-1,2	4,0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	32,4	33,3
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	>32,4	>33,3
Лед+Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O (эвтектика - мет.)	-3.6	12.7
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	24	34,2

### 1.3.4. Кристаллогидрат ацетата натрия

Т.о., ацетатные кластеры находятся в матрице, состоящей из молекул воды и ионов натрия.

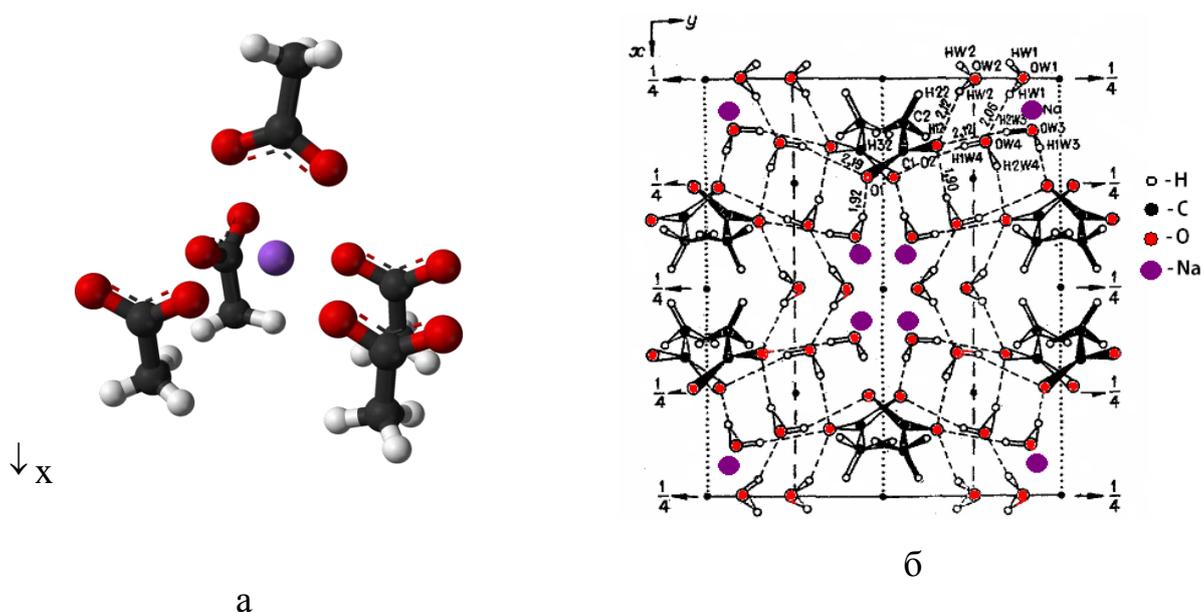


Рис. 1.13. Структура ацетат-ионов (а) и кристаллическая решетка ацетата натрия трехводного (б).

Ацетат натрия с водой образует систему с инконгруэнтно плавящимся тригидратом, который, в свою очередь, с водой при затвердевании образует эвтектические смеси [30]. В работе [51] представлен комплекс исследований температур начала самопроизвольной кристаллизации и температур стеклования

переохлажденных растворов в системе  $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCH}_3\text{COO}$ . Заметим, что растворы промежуточных составов (от ~30 до ~40 масс.% ацетата натрия) при охлаждении самостоятельно не кристаллизуются и приходят в стеклообразное состояние.

### 1.3.5. Кристаллизационная вода

Вода, как компонент в виде «свободной» составляющей в водных растворах солей натрия либо в «связанном» состоянии в виде кристаллизационной воды в кристаллогидратах  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и др. является одним из основных фигурантов этих гидратов. Кроме того, при кристаллизации водных растворов эвтектического типа наряду с кристаллогидратами выпадают кристаллы льда.

Структура молекул воды, строение и свойства воды и разнообразных формах льда изучена достаточно основательно [53-61]. В свободной молекуле воды каждый из двух атомов водорода (или протонов) соединен с атомом кислорода валентной связью, образованной «обобществлением» электрона из атома водорода. Молекула воды (рис. 1.14, а) имеет угловую форму с расстоянием  $\text{O}-\text{H} = 0,9584 \text{ \AA}$  (обе связи  $\text{O}-\text{H}$ ) равноценны и углом  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ , равным  $104^\circ 3'$ , откуда следует, что расстояния между протонами составляет  $1,515 \text{ \AA}$ .

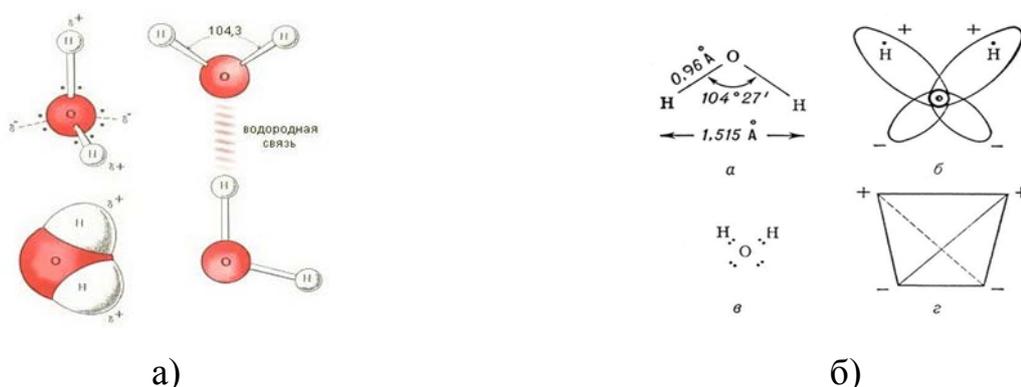


Рис. 1.14. Модель молекулы воды, построенная с использованием межмолекулярных радиусов.

В кристаллической структуре льда (рис. 1.15) [57] каждая молекула воды окружена четырьмя ближайшими к ней молекулами, находящимися на одинаковых расстояниях от нее, равных  $2,76 \text{ \AA}$  и размещенных в вершинах правильного тетраэдра.

В кристаллах льда задействованы все четыре водородные связи на каждую молекулу, так что все молекулы оказываются жестко соединенными между собой системой связей в виде регулярной пространственной решетки. В природе лед представлен главным образом, одной кристаллической разновидностью, кристаллизующейся в гексагональной решетке.

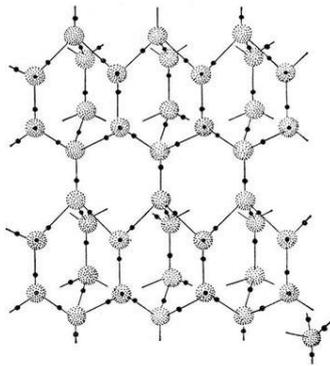


Рис. 1.15. Структура льда.

Структурным отличием жидкой воды от кристаллического льда является хаотическая пространственно-временная незавершенность системы связей. В каждый момент времени в ней присутствуют молекулы, охваченные всеми возможными (от 0 до 4) количествами водородных связей. Такое статически неустойчивое строение воды с непрерывно мигрирующими водородными связями придает ей свойство текучести, определяющее жидкое состояние. Структурный анализ обнаруживает сходство усредненного ближнего порядка структуры воды с элементами решетки льда (рис. 1.16).

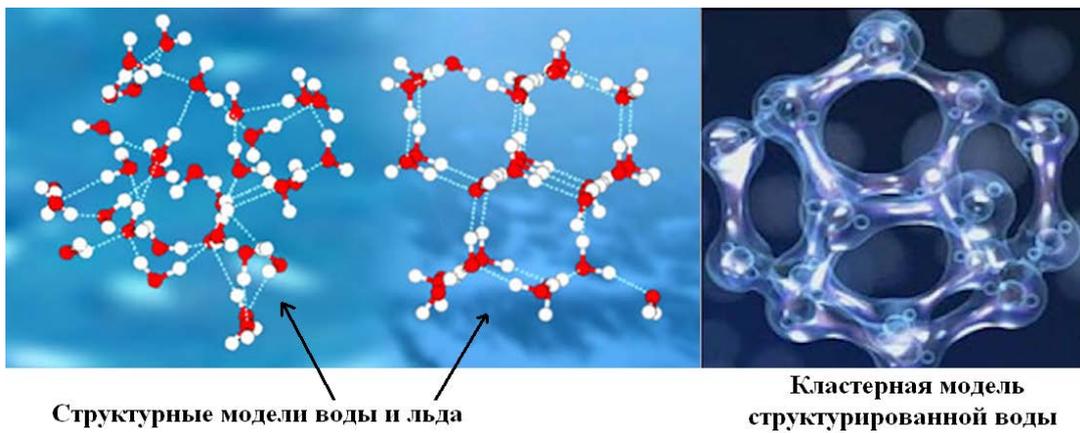


Рис. 1.16. Кластеры воды.

Для объяснения известных аномалий в свойствах воды принимается [53, 58-59], что водородные связи отдаляют друг от друга охваченные ими молекулы по сравнению с колебательными связями. Поэтому плотность воды с ее частично реализованными водородными связями оказывается выше плотности льда с его полностью водородосвязанной структурой. Расширительным эффектом водородных связей объясняется аномалия в плотности воды с максимумом при  $+4^{\circ}\text{C}$  и прогрессирующее ее уменьшение с понижением температуры в переохлажденном состоянии, т.к. удельная концентрация водородных связей находится в обратной зависимости от энергии тепловых колебаний молекулы. Поэтому с понижением температуры плотность воды, с одной стороны, должна увеличиваться за счет ослабления тепловых колебаний молекул, а с другой – уменьшаться за счет увеличения концентрации водородных связей, отдаляющих молекулы друг от друга. При перегревах воды выше  $4^{\circ}\text{C}$  преобладает первая тенденция, а с увеличением переохлаждения – вторая. Эту «границу» ( $\sim 4^{\circ}\text{C}$ ) удалось зафиксировать методом термического анализа в работе [61] и воспроизвести в нашей работе (см. §4.1) при изучении влияния температуры прогрева воды на ее кристаллизацию при охлаждении. Было установлено, что недогретая до  $4^{\circ}\text{C}$  вода кристаллизуется без переохлаждения, а прогретая выше  $4^{\circ}\text{C}$  – с заметным переохлаждением. Причем, переход от одного вида кристаллизации к другому носил скачкообразный характер, а кристаллизация переохлажденной воды была взрывной.

## ВЫВОДЫ К РАЗДЕЛУ 1

1. На основании критического обзора литературы выделены основные области применения и достоинства кристаллогидратов солей натрия в ГА.
2. Выделены основные недостатки при работе с кристаллогидратами, на основании чего сформулирована основная цель диссертационной работы и задачи для ее реализации, приведенные во введении.

## РАЗДЕЛ 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовались общепринятые методы исследования [62-64], поэтому в этом разделе по ним представлены лишь основные сведения. В тех же случаях, когда применялись нетрадиционные подходы к исследованию выбранных объектов, было подробно рассмотрено их описание.

Для каждого метода исследования приведены доверительные интервалы, в пределах которых с вероятностью равной 0,95, находились значения соответствующих параметров, представленных в таблицах и на рисунках. Подобный анализ был использован при построении линий ликвидуса и солидуса на диаграммах состояния, границ метастабильности на них, при построении обобщающих графиков зависимостей переохлаждений от перегревов и т.д.

Все аналитические зависимости получены по экспериментальным данным, обработанным по методу наименьших квадратов. Среднеквадратичные значения экспериментальных отклонений от расчетных приведены в таких случаях в скобках при соответствующих уравнениях, либо показаны на соответствующих графиках.

### 2.1. Материалы для исследования и подготовка образцов

В работе были исследованы индивидуальные кристаллогидраты: декагидрат карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , декагидрат сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , пентагидрат тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , тригидрат ацетата натрия  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , их водные растворы, а так же бинарные промежуточные и эвтектические составы в системах  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , дважды перегнанная дистиллированная вода. Все вещества были либо марки ХЧ, либо чистые для анализа ЧДА.

В работе [65] на многочисленных веществах было доказано, что переохлаждаемость жидкой фазы практически не менялась при использовании нормальных скоростей охлаждения в интервале от 0,001 до 10 К/с, и массы образцов от 1 мг до нескольких грамм. Подобное наблюдалось и при кристаллизации кристаллогидратов. Поэтому нами были использованы наиболее оптимальные значения масс и скоростей охлаждения. Основная доля экспериментов приходилась на образцы массами 0,5г и скорости охлаждения от 0,1 до 0,2 К/с. В некоторых случаях использовались образцы массами от 0,1 до 1г, а скорости нагрева и охлаждения варьировались от 0,1 до 0,2 К/с. Число образцов каждого состава лежало в пределах от 5 до 20, как от одной, так и разных поставок того или иного вещества. Количество термоциклов составляло от 20 (при установлении температуры фазового перехода) до 100 (при установлении зависимости величины теплового эффекта от числа термоциклов).

Образцы готовили по стандартной методике [64]. При изготовлении растворов навески компонентов (кристаллогидратов, безводных солей и воды) взвешивали на аналитических весах ВЛА-200г-М. Погрешность взвешивания кристаллогидратов составила 0,1 мг, а воды – 10 мг. Водные растворы солей получали путем их растворения при соответствующих температурах растворимости. Бинарные смеси твердых кристаллогидратов готовили путем перетирки в алундовой ступке. Навески помещали в кварцевые пробирки диаметром 5 мм и толщиной стенок 0,5 мм, закрытые притертыми крышечками.

При исследовании эндо- и экзотермических эффектов фазовых превращений и химических реакций применяемыми методами являются дифференциальный термический анализ (ДТА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термогравиметрический анализ (ТГА) и др., позволяющие количественно и качественно определять температурные интервалы фазовых превращений, степени переохлаждений, превращений и др. В наших работах в основном был использован последовательный циклический термический анализ (ЦТА), а также методы ДСК, ТГА и ДТА.

## 2.2. Метод циклического термического анализа

Методом циклического термического анализа определялись кинетические параметры процессов плавления и кристаллизации образцов, их устойчивость к длительному термоциклированию, характер кристаллизации.

В методе ЦТА источником информации является целая группа параметров, характеризующих процессы плавления, кинетику кристаллизации переохлажденных растворов и др. фазовых превращений, сопровождающихся экзо- и эндотермическими эффектами. Такими параметрами являются:

$T_L$  - температура плавления;

$T_S$  - температура равновесной кристаллизации;

$\Delta T^+$  - величина перегрева жидкой фазы относительно температуры плавления  $T_L$ ;

$\Delta T_{\min}$  – граница метастабильности;

$\Delta T^- = T_L - T_{\min}$  - степень предкристаллизационного переохлаждения;

$\Delta T_L^\circ$ ,  $\Delta T_S^\circ$  - переохлаждения относительно линий ликвидуса и солидуса для бинарных систем;

$T_k^+$  - критический перегрев жидкой фазы;

$\Delta H_{LS}$  – энтальпия плавления;

$\Delta H_{SL}$  - энтальпия кристаллизации;

$\tau$  и  $v$  - время и скорость плавления, либо кристаллизации;

$\tau_1$  - инкубационный период зарождения новой фазы;

$\tau_b$  - время изотермической выдержки расплава;

$\tau_2$  и  $v_k$  - время и скорость коагуляции зародышей;

$\tau_3$  - время затвердевания после коагуляции зародышей; и др.

Сущность метода ЦТА заключается в достижении специально подобранным режимом включения или выключения печи, чем обеспечивается минимальное различие в температурах печи и образца (за счет инерционности печи). Тем самым с повышенной чувствительностью регистрируются температуры

термических превращений. Для обнаружения новых эндо- и экзотермических эффектов проверяется каждый сигнал, после чего тщательно исследуется обнаруженный фазовый переход путем термоциклирования. В качестве эталонного вещества была выбрана дистиллированная вода (рис. 2.1). Видна хорошая воспроизводимость при многократном термоциклировании в заданном интервале температур.

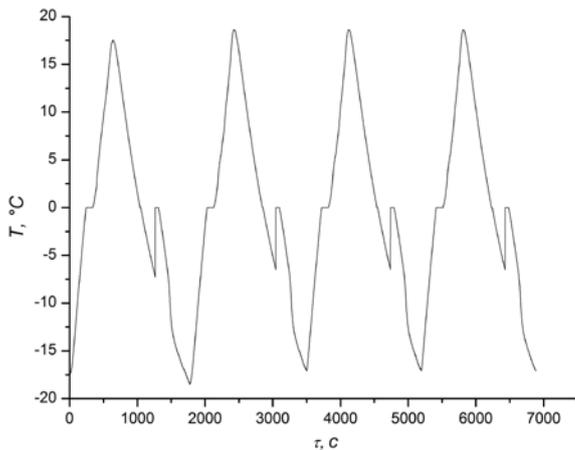


Рис. 2.1. Циклические термограммы охлаждения и нагревания воды методом ЦТА.

На рис. 2.2 для двух последовательных термоциклов приведены схематические обобщенные кривые нагревания и охлаждения, характеризующие плавление и разные виды кристаллизации. На участках  $abcd$  (термоцикл 1) и  $hklm$  (термоцикл 2) происходит нагрев. Участки  $bc$  термоцикла 1 и  $kl$  термоцикла 2 свидетельствуют о плавлении образца за время  $\tau_L$  (при одинаковой скорости нагрева). На линии  $dd'e$  (в 1-м термоцикле) образец охлаждается. На участке  $d'e$  жидкость находится в переохлажденном метастабильном состоянии в течение времени  $\tau_1$ .

Охладившись до некоторой минимальной температуры  $T_{\tau}$ , образец в течение времени  $\tau_2$  самопроизвольно прогревается до температуры плавления  $T_L$  (линия  $ef$ ). На участке  $fg$  идет дальнейшее затвердевание образца в течение времени  $\tau_3$ , и далее, на линии  $gh$  затвердевший образец охлаждается. Таким образом, полное время кристаллизации составляет  $\tau' = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$ . Скорость охлаждения  $v_{\text{охл}}$  (либо нагревания  $v_{\text{нагр}}$ ) в любой момент времени (в отсутствии

фазовых превращений) определяются как тангенс угла  $\varphi$  между касательной к температурной кривой в данной точке и осью времени -  $v_{\text{охл}} = dT/d\tau = \text{tg}\varphi$ .

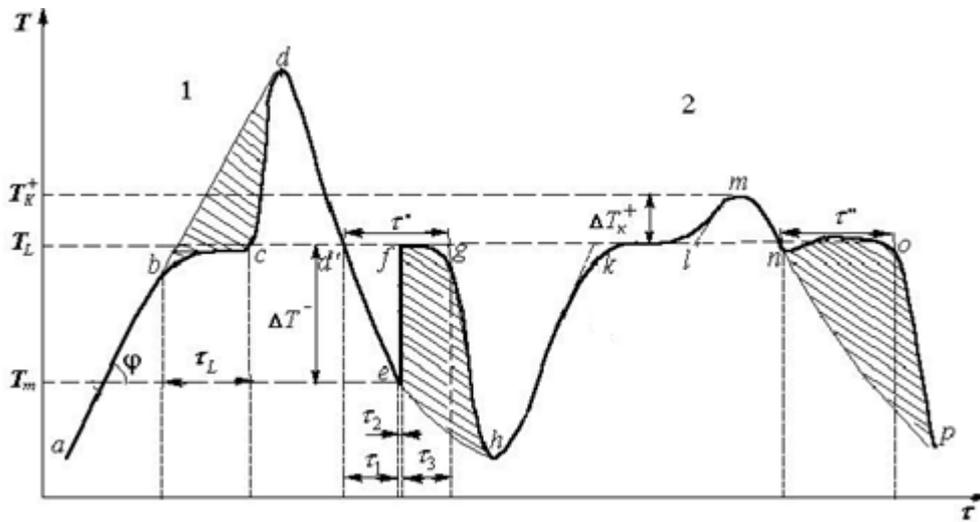


Рис. 2.2. Схематические кривые нагрева и охлаждения, характеризующие кристаллизацию вещества с переохлаждением (термоцикл 1) и без переохлаждения (термоцикл 2), получаемые методом ЦТА. Заштрихованные области эквивалентны теплотам для соответствующих эндо- и экзотермических эффектов.

Термоцикл 1 является обобщенным примером неравновесно-взрывной кристаллизации (НРВК) с последующей изотермической докристаллизацией при  $T_L$ . Термоцикл 2 является обобщенным примером квазиравновесной кристаллизации (КРК), происходящей практически без переохлаждения  $\Delta T^-$ . Два последовательных термоцикла, в одном из которых кристаллизация проходит по типу НРВК, а в другом по типу КРК, служат источником для определения степени кристалличности  $\eta$  на различных этапах НРВК. Долю  $\eta$  затвердевшего образца в течение времени  $\tau_1 + \tau_2$  оценивали на основании сравнения времен изотермической кристаллизации в случае КРК ( $\tau''$ ) и НРВК ( $\tau'$ ). Отношение  $\xi = \tau_3 / \tau''$  по правилу рычага определяет количество образца, затвердевшего при изотермической кристаллизации на участке  $fg$  рис. 2.2. Тогда  $\eta = 1 - \xi$  – доля вещества,

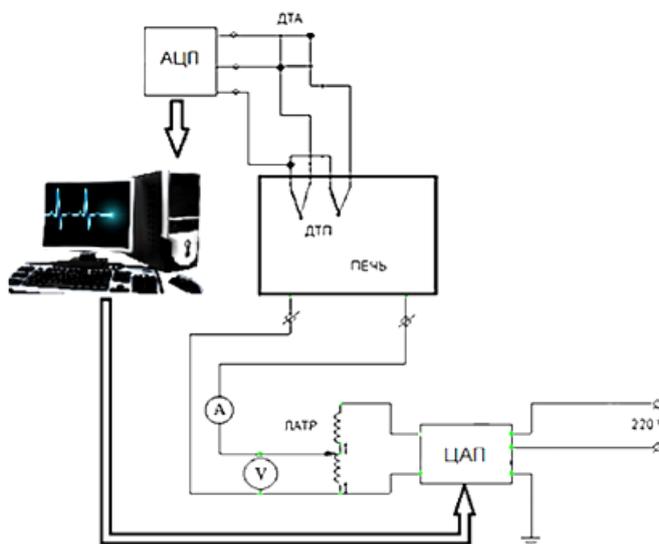
затвердевшего за время  $\tau_1 + \tau_2$ . По заштрихованным областям определяли теплоты соответствующих эндо-и экзотермических эффектов при фазовых превращениях.

Из уравнения теплового баланса оценивали долю вещества  $\alpha$ , кристаллизация которой приводила к прогреву образца от  $T_m$  до  $T_L$ :  $Q_x = c_p m_0 \Delta T = m_x \Delta H_L$ , откуда получаем  $\beta = m_x / m_0 = c_p \Delta T / \Delta H_L$ , где  $m_0$  – масса образца;  $m_x$  – масса доли  $\beta$  образца. Это уравнение достаточно обоснованно, т.к. теплоотвод примерно на три порядка меньше, чем поступление теплоты за счет кристаллизации на данном этапе.

Погрешность измерения температуры составляла 0,5 К. На каждом образце проводилось от 10 до 20 термоциклов нагревания и охлаждения, в зависимости от задач термоциклирования. Достоверность результатов подтверждалась на основании их повторяемости при достаточно большом количестве термоциклов.

### 2.3. Установка циклического термического анализа

Структурная схема установки для циклического термического анализа, изображена на рис. 2.3. Установка состоит из следующих функционально связанных между собой частей и систем: измерительной системы; блока стабилизации напряжения питания ФСТ-1000; блока управления ЦАП, блока регистрации данных АЦП.



а



б



*в*

Измерительная система включает в себя дифференциальную термопару ДТП, печь, измеритель-регулятор ТРМ202 фирмы «Овен», компьютер.

Для термографирования при отрицательных температурах использовалась холодильная морозильная камера ВЕКО FSE 1010, работающая при температуре -20°C.

При исследовании различных веществ применялись хромель-алюмелевые и хромель-копелевые термопары диаметрами от 0,1 до 0,5 мм. Использовали термопары с незащищенным спаем, поскольку исследуемые вещества являются не активными по отношению к веществу термопар. Эксперименты проводились в специально изготовленной «безградиентной» печи в центральной части (рис. 2.4) с потребляемой мощностью от 10 до 50 Вт, что определялось условиями проведения эксперимента.

Рис.2.3. Схема установки для термографирования вещества методом ЦТА с ДТА методом (а), экспериментальные установки: для малых образцов (б), для больших образцов (в).

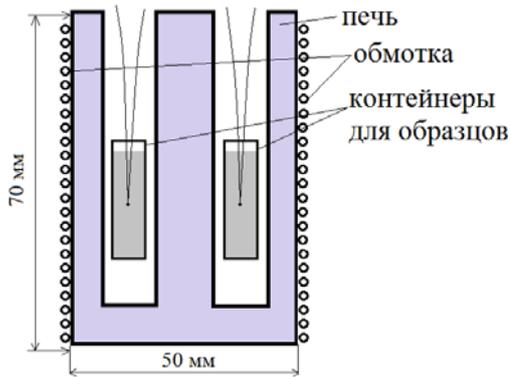


Рис. 2.4. Схема используемой печи.

## 2.4. Метод дифференциального термического анализа

Методом ДТА в работе определялись величины тепловых эффектов при плавлении и кристаллизации образцов, а также, совместно с ЦТА, температуры начала и завершения фазового перехода.

Метод ДТА [64] основан на сравнении термических свойств образца исследуемого вещества и термически инертного вещества, принятого в качестве эталона. Регистрируемым параметром служит разность их температур  $\Delta T$ , измеряемая при нагревании или охлаждении образца с постоянной скоростью, которая может быть представлена в виде функции температуры образца (или времени), эталона и нагревателя. На рис.2.5 приведены обобщенные кривые ДТА для вещества, кристаллизующегося с переохлаждением  $\Delta T^-$  (НРВК) (термоцикл 1) и без него (КРК) (термоцикл 2).

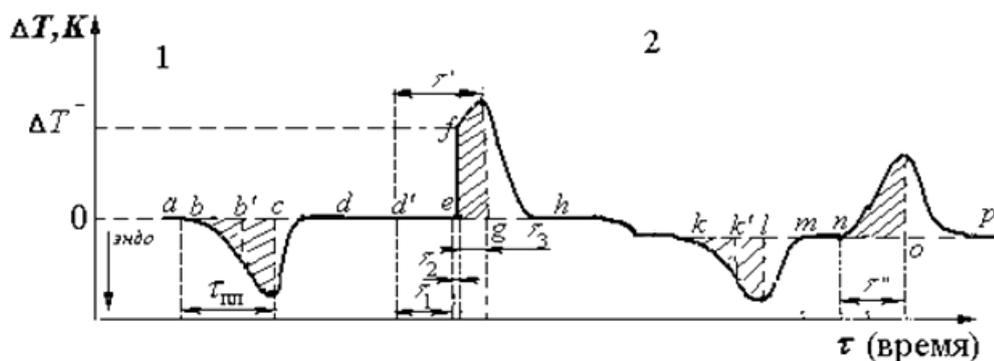


Рис. 2.5. Обобщенные кривые ДТА, характеризующие кристаллизацию с переохлаждением  $\Delta T^-$  (термоцикл 1) и без него (термоцикл 2).

Буквы, отмечающие характерные точки на кривой ДТА, соответствуют одноименным буквам на кривых ЦТА на рис. 2.2. Метод ДТА позволяет достаточно хорошо провести количественный анализ происходящих в образце фазовых превращений, сопровождающихся эндо- или экзотермическими эффектами. Тепловым эффектам плавления и кристаллизации на кривой ДТА на рис. 2.5 соответствуют заштрихованные области тепловых пиков.

Методы ДТА и ЦТА по отношению друг к другу имеют преимущества и недостатки. Метод ЦТА достаточно информативен для изучения кинетики кристаллизации, однако по кривым ЦТА невозможно удовлетворительно оценивать величины тепловых эффектов, поскольку площади эффектов (заштрихованные участки на рис. 2.2) зависят от скорости охлаждения (нагрева). Основные недостатки метода ДТА для исследования кинетики зародышеобразования при кристаллизации индивидуального вещества – это отсутствие на дифференциальных кривых информации об инкубационном периоде нуклеации, а также сложности подбора материала для эталона. Но очевидно, что эти два метода дополняют друг друга: ДТА дает оценку происходящих в образце эндо-и экзотермических эффектов фазовых превращений (погрешность определения удельной величины энтальпии превращения может составлять не более 2%); ЦТА же представляет общую картину изменения температуры образца от времени.

Определение величин термических эффектов производилось путём сравнения площадей соответствующих пиков для эталонных веществ (в нашем случае пальмитиновой кислоты и дистиллированной воды) с известными температурой и энтальпией плавления, не меняющимися от цикла к циклу.

## 2.5. Метод сканирующей калориметрии (ДСК)

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии использовался для уточнения данных, полученных методом ДТА, а также для проверки

литературных данных касательно энтальпий плавления самостоятельных кристаллогидратов.

При ДСК – анализе использовался термоаналитический комплекс Du Pont 9900 в условиях линейного повышения температуры со скоростью 10 °С/мин. Метод ДСК основан на нагревании (охлаждении) образца и эталона с заданной скоростью (при сохранении их температур одинаковыми) и измерении компенсирующего теплового потока от температуры, а в изотермических опытах от времени [64]. Изменение температуры в этом методе используется для регулирования компенсирующего потока, прямо пропорционального изменению внутренней энергии (энтальпии) образца. Площадь под ДСК – пиком пропорциональна суммарному изменению энтальпии. В установке Du Pont 9900 производится автоматический подсчет теплового эффекта и интервала температур, а информация наносится на ДСК – граммы.

## 2.6. Метод термогравиметрического анализа (ТГА)

Метод термогравиметрического анализа использовался для определения доли потерянной за счет дегидратации воды в образцах в области рабочих температур.

Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе Q-1500D системы Paulik-Paulik-Erdey, модернизированный подключением многоканального АЦП модуля МВА8 фирмы «Овен» и подключенный к компьютеру. Эксперимент проводили в динамическом режиме нагревания в диапазоне температур 15-200°С в алундовых тиглях без крышки в среде неподвижного воздуха. Скорость нагревания составила 5°С/с. В качестве эталона использовался оксид алюминия.

## 2.7. Методы оптической микроскопии

Методы оптической микроскопии [66] использовались для визуального наблюдения за фронтом кристаллизации, а также для определения формы кристаллов в зависимости от типа кристаллизации.

Микроструктуру кристаллогидратов изучали методом оптической микроскопии на микроскопах МИМ-8 и БИОЛАМ. Размер частиц и фазовый состав определяли методом секущих как при непосредственном наблюдении в микроскоп, так и по микрофотографиям. Капли раствора помещали на предметное стекло микроскопа, при этом капли растекались в жидкое «пятно» толщиной  $\sim 70 \div 80$  мкм и площадью  $\sim 100 \div 110$  мм<sup>2</sup>. За процессом кристаллизации и структурой образовавшихся кристаллов наблюдали при увеличениях от  $\times 20$  до  $\times 200$ . Структуру кристаллов на отдельных этапах затвердевания фотографировали цифровым фотоаппаратом «OLYMPUS», встроенным в микроскоп. Массовую скорость зародышеобразования определяли путем подсчета кристаллитов за определенные промежутки времени, а линейную скорость роста находили с помощью микрометрической линейки и секундомера.

## 2.8. Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ использовался для сравнения кристаллических структур образцов при разных типах кристаллизации.

Состав и кристаллическую структуру образцов исследовали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 методом порошка с применением  $\text{Cu}_{K\alpha}$  и  $\text{Fe}_{K\alpha}$  -излучений при напряжении 30 кВ и силе тока 30 мА. Монохроматором служил кристаллографит. Съемку проводили с использованием внутреннего и внешнего стандартов [67, 68]. Погрешность определения параметров кристаллической решетки находилась в пределах  $\pm 0,0003$  нм.

## 2.9. Метод определения электропроводности кристаллогидрата

Для исследования электропроводности кристаллогидрата в процессе фазового превращения была изготовлена установка [69, 70], показанная на рис. 2.6.

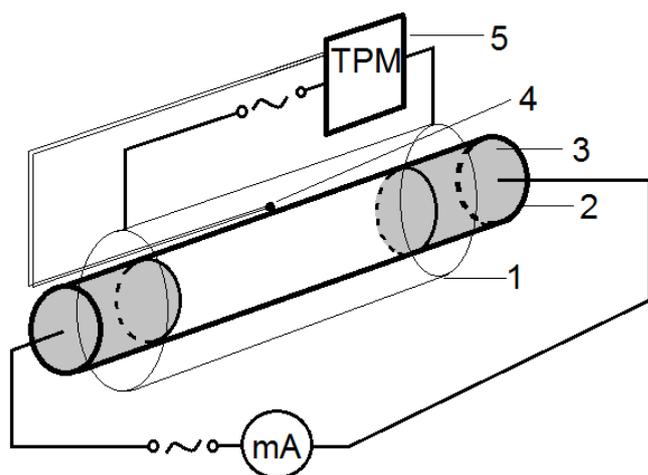


Рис. 2.6. Схема установки для измерения электропроводности.

1. Печь сопротивления.
2. Стекло́нная трубка.
3. Угольные электроды.
4. Термопара.
5. Терморегулятор.

В работе определялось значение  $\sigma$  по стандартной методике [69]. Эксперимент проводился в стеклянных трубках диаметром 6 мм и длиной 40 мм. В качестве электродов использовались угольные стержни такого же диаметра. Трубка помещалась в печь сопротивления, которая, в свою очередь, помещалась в холодильную камеру с температурой  $-3^{\circ}\text{C}$ . Скорость нагревания и охлаждения поддерживалась постоянной  $\sim 0,01^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . Сила тока в трубке измерялась при каждой температуре в прямом и обратном направлениях с частотой переключений  $1\text{ c}^{-1}$ .

## 2.10. Математическая обработка результатов измерений

Истинное значение измеряемой величины оценивали по формуле [62-63]:

$$x = \bar{x} \pm t_{\alpha} \sqrt{\frac{S^2}{n(n-1)}}, \quad (2.1)$$

где  $\bar{x}$  - среднее значение оцениваемой величины, вычисленное из нескольких измерений (не менее 15);  $t_\alpha$  - коэффициент Стьюдента для заданного доверительного интервала  $\alpha = 0,95$ ,  $S$  - среднеквадратичное отклонение.

Средствами Microsoft Excel проводили статистический анализ при помощи встроенных в пакет функций. При этом определялись следующие величины: максимальное и минимальное значения по выборке, размах вариации  $r = x_{\max} - x_{\min}$ ,

среднее линейное отклонение  $d = \frac{\sum |x_i - x_{cp}|}{n}$ , дисперсия по генеральной

совокупности  $\sigma^2 = \frac{\sum (x_i - x_{cp})^2}{n}$ , дисперсия по выборке  $s^2 = \frac{\sum (x_i - x_{cp})^2}{n - 1}$ ,

среднеквадратичные отклонения по генеральной совокупности  $\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x_{cp})^2}{n}}$

и по выборке  $s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x_{cp})^2}{n - 1}}$ , коэффициент вариации  $v = \frac{s}{x_{cp}} \cdot 100\%$ ,

коэффициент осцилляции  $V_R = \frac{x_{\max} - x_{\min}}{x_{cp}} \cdot 100\%$ .

## ВЫВОДЫ К РАЗДЕЛУ 2

1. Описан основной способ исследования в работе – циклический термический анализ (ЦТА), приведена схема установки и методика исследования влияния термовременной обработки растворов на их кристаллизацию, а также методика расшифровки термограмм.

2. Дан сравнительный анализ двух способов термографирования (дифференциального термического (ДТА) и циклического термического анализов), дополняющих друг друга при исследовании экзо – и эндотермических эффектов.

3. Приведены методики дополнительных методов термического анализа – дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА).

4. Даны методики структурных исследований рентгеноструктурного анализа и оптической микроскопии.

5. Дана методика измерения электропроводности кристаллогидратов и их водных растворов.

### РАЗДЕЛ 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ КАРБОНАТА, АЦЕТАТА, ТИОСУЛЬФАТА И СУЛЬФАТА НАТРИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

#### 3.1. Изучение термических эффектов при нагревании кристаллогидратов натрия методами ТГА и ДСК

Целью данного параграфа являлось экспериментальное изучение термических эффектов при плавлении и дегидратации кристаллогидратов натрия: ацетата трехводного (АН-3), тиосульфата пятиводного (ТСН-5), сульфата десятиводного (СН-10) и карбоната натрия десятиводного (КН-10) в режиме непрерывного нагревания методами термогравиметрического анализа (ТГА) и сканирующей калориметрии (ДСК).

Проанализируем экспериментальные графики, полученные методами ТГА и ДСК для перечисленных веществ.

Ацетат натрия трехводный ( $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ).

На рис. 3.1 показан результат термогравиметрического анализа при нагревании исходного трехводного ацетата натрия в интервале от комнатной температуры до  $250^\circ\text{C}$ . График характеризует медленную дегидратацию кристаллогидрата  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  до безводного  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  и испарение 9,476% кристаллизационной воды в интервале температур от  $\sim 50^\circ\text{C}$  до  $100^\circ\text{C}$  с последующим интенсивным испарением и выпариванием основной массы 27,99% кристаллизационной воды в интервале от  $\sim 100^\circ\text{C}$  до  $170^\circ\text{C}$ .

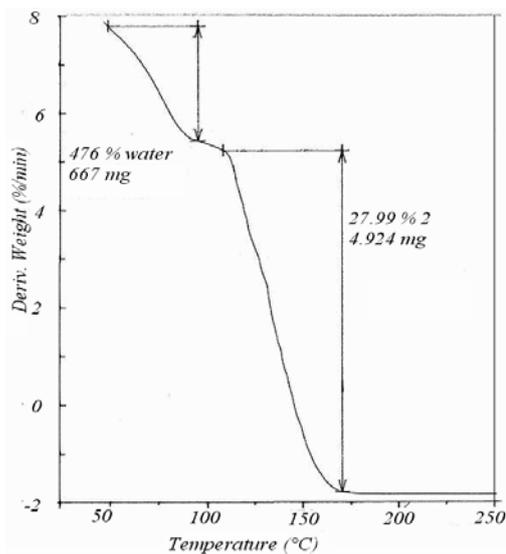


Рис. 3.1.  
Термогравиметрическая  
кривая АН-3→АН

На рис. 3.2 приведена запись эндотермических эффектов при нагревании ацетата натрия от водного до безводного в интервале температур от  $-60^{\circ}\text{C}$  до  $+400^{\circ}\text{C}$  методом ДСК. Согласно данным, приведённым на этом рисунке, плавление  $\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  начинается при  $55,54^{\circ}\text{C}$  и заканчивается при температуре  $66,05^{\circ}\text{C}$ . Касательная к линии эндотермии пересекает ось температур на отметке  $\sim 58^{\circ}\text{C}$ , что совпадает со справочным значением [30, 51]. Энтальпия плавления  $\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  при этом составила  $\Delta H_L = 274,4$  Дж/г. Энтальпия плавления  $\Delta H_L$  достаточно чувствительна к условиям эксперимента и состояния кристаллогидрата ацетата натрия. В наших опытах на различных образцах величина  $\Delta H_L$  колебалась от 273,5 до 289,0 Дж/г.

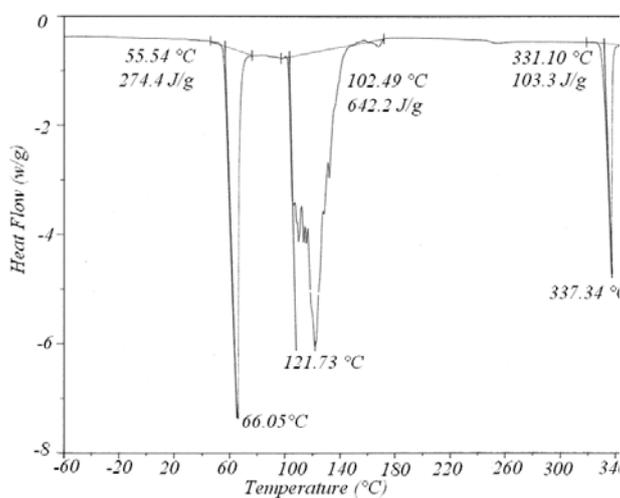


Рис. 3.2. ДСК-граммы  
термических эффектов при  
нагревании АН-3.

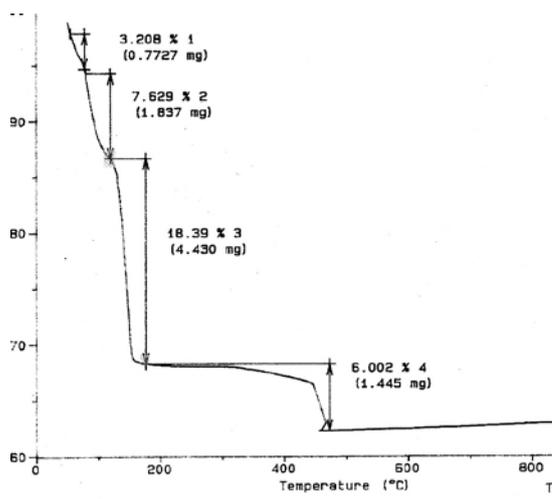
Следующий эндотермический эффект, показанный на рис. 3.2, соответствует термогравиметрическому эффекту потери кристаллизационной воды в интервале от 100°C до +175°C. Тепловой эффект испарения кристаллизационной воды составил при этом 642,2 Дж/г.

И наконец, на том же рис. 3.2 виден тепловой эффект плавления безводного ацетата натрия, который начинается при температуре 324°C и заканчивается при температуре 337°C. Температура 324°C соответствует справочному значению температуры плавления ацетата натрия [30], а энтальпия плавления  $\Delta H_L(\text{АН}) = 103$  Дж/г, что меньше энтальпии плавления водного ацетата натрия в 2,66 раза. Максимальное поглощение теплоты имеет место при 331°C при скорости нагрева 10°C/мин.

Тиосульфат натрия пятиводный ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

Для полноты картины приведем сведения по этому веществу из работы [30, 44]. На рис. 3.3 представлен график изменения массы ТСН-5 по мере его нагревания от комнатной температуры до  $\approx 900^\circ\text{C}$  методом ТГА. Видно, что потеря массы происходит в несколько этапов. Очевидно, что потеря массы связана с явлением дегидратации ТСН-5 и выпариванием кристаллизационной воды. В жидкой фазе до  $\approx 80^\circ\text{C}$  слабо связанные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  могут отрываться из раствора и испаряться. Их процент, как видно из рис. 3.3 составляет  $\approx 3,208\%$  от общей массы кристаллогидрата. Согласно диаграмме состояния вода – тиосульфат натрия [27] до этих температур в растворе происходит деструкция молекул  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  по схеме  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Рис. 3.3. График изменения массы ТСН-5 по мере его нагревания от комнатной температуры до  $\approx 900^\circ\text{C}$ .



Сульфат натрия десятиводный ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ).

На рис. 3.4 дан график потери массы при нагревании СН-10 от температуры плавления  $T_L$  до  $\approx 425^\circ\text{C}$  [30, 47]. Из него следует, что выпаривание воды происходит в интервале температур от  $30^\circ\text{C}$  до  $\approx 140^\circ\text{C}$ . Таким образом, в процессе нагревания происходит почти полная (94,15%) дегидратация СН-10.

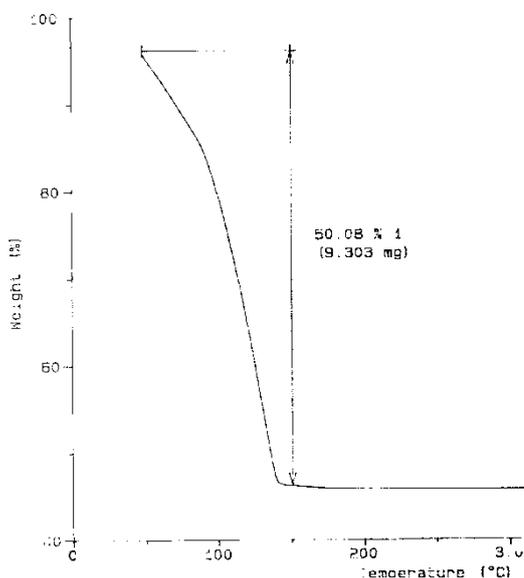


Рис. 3.4 График потери массы при нагревании СН-10 от температуры плавления  $T_L$  до  $\approx 300^\circ\text{C}$ , полученный методом ТГА.

Карбонат натрия десятиводный ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ).

На рис. 3.5 приведен график потери массы при нагревании КН-10 от комнатной температуры до  $150^\circ\text{C}$ , полученный нами методом ТГА. Из него

следует, что основная потеря воды происходит в интервале температур  $T_L = 50^\circ\text{C}$  до  $\approx 100^\circ\text{C}$  с потерей массы воды  $\approx 59\%$  от  $m(\text{CH-10})$ .

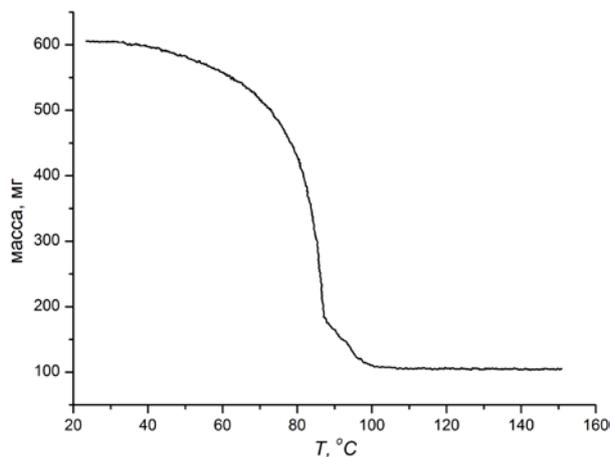


Рис. 3.5. График потери массы при нагревании КН-10 от комнатной температуры до  $150^\circ\text{C}$ , полученный нами методом ТГА.

Согласно диаграмме состояния, данный кристаллогидрат переходит в одноводное состояние при температуре  $35^\circ\text{C}$ , а при температуре  $\approx 100^\circ\text{C}$  полностью дегидратируется. Основная же потеря массы приходится на интервал температур  $50\text{-}100^\circ\text{C}$ , очевидно ввиду того, что при низких температурах скорость испарения воды значительно меньше, чем при температурах выше  $70^\circ\text{C}$ .

### 3.2. Особенности кристаллизации десятиводного карбоната натрия из собственной кристаллизационной воды

В данном параграфе описаны особенности кристаллизации КН-10 из собственной кристаллизационной воды в зависимости от величины предварительного перегрева  $\Delta T^+$  жидкой фазы относительно температуры плавления  $T_L$  [71]. На рис. 3.6 приведены две термограммы, характеризующие влияние слабого (термограмма 1.) и относительно сильного перегрева (термограмма 2) на физическое переохлаждение  $\Delta T_\phi^-$  и вид кристаллизации десятиводного карбоната натрия.

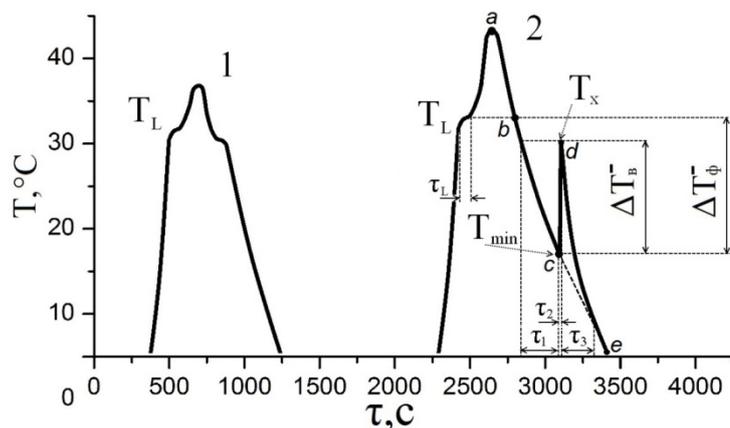


Рис. 3.6. Термограммы охлаждения и нагревания  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , характеризующие переход от квазиравновесной кристаллизации (термограмма 1) к неравновесно-взрывной (термограмма 2) в зависимости от величины предварительного перегрева раствора.

Из этих термограмм следует, что плавление кристаллогидрата происходило в интервале от 31 до 33<sup>0</sup>С, что близко к справочному значению температуры плавления декагидрата карбоната натрия  $T_L = 32,5^0\text{C}$  [30]. При охлаждении жидкой фазы регистрировались различные виды кристаллизации в зависимости от предварительного перегрева  $\Delta T^+$  раствора относительно температуры  $T_L$ . Установлено, что при прогреве раствора до некоторой «критической» температуры  $T_k \approx 40^0\text{C}$  (т.е. при  $\Delta T_k^+ \approx 7\text{K}$ ) и дальнейшем охлаждении кристаллизация наступает при 32,5<sup>0</sup>С, т.е. без переохлаждения. Подобный вид кристаллизации назовём равновесной (РК).

При охлаждении раствора, предварительно перегретого выше температуры  $T_k$  хотя бы на один градус, характер кристаллизации резко меняется. Кристаллизация наступает при температуре  $T_{\min} \approx 19^0\text{C}$ , т.е. при среднем переохлаждении  $\Delta T_{\phi}^- \approx 13^0\text{C}$  и носит взрывной характер. При этом температура резко поднимается от  $T_{\min}$  со скоростью порядка 5 К/с. Данная кристаллизация в отличие от РК является неравновесно-взрывной (НРВК). В целом, НРВК происходит за промежуток времени  $\tau_s$ , который можно разделить на три отрезка  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$ , т.е.  $\tau_s = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$  (рис. 3.8). Время  $\tau_1$  можно считать инкубационным

периодом зародышеобразования,  $\tau_2$  – временем коагуляции зародышей,  $\tau_1$  – временем докристаллизации оставшейся части раствора [80].

По термограммам (рис. 3.6) находим целый спектр кинетических параметров плавления и кристаллизации, таких как время  $\tau_L$  плавления, скорость плавления  $v_L$ , времена  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$ , и общее время  $\tau_s$  при неравновесной кристаллизации, время затвердевания  $\tau_s'$  при равновесной кристаллизации, температура плавления  $T_L$ , минимальная температура  $T_{\min}$  начала взрывной кристаллизации, физическое переохлаждение  $\Delta T_{\phi}^-$ .

Используя эти данные и физические характеристики КН-10 (табл. 1.1) вычислялись следующие кинетические и термодинамические параметры кристаллизации [65]:

– скорость массовой кристаллизации  $v_s$

$$\text{при РК: } v_s = \frac{m}{\tau_s'}, \text{ при НРВК: } v_s = \frac{m}{\tau_s}; \quad (3.1)$$

– степень переохлаждения при НРВК  $\Delta T_{\phi}^-$ ;

– температурная скорость  $\varpi$  взрывной кристаллизации

$$\varpi = \frac{\Delta T_{\phi}^-}{\tau_2}; \quad (3.2)$$

– доля  $\alpha$  всех зародышей в переохлажденном расплаве, образовавшихся за время  $\tau_1$

$$A = \tau_1 / \tau_s; \quad (3.3)$$

– доля  $\beta$  расплава, затвердевшего в объеме  $V_x$  (массой  $m_x$ ) за время  $\tau_2$

$$\beta = \frac{m_x}{m} = \frac{c_p^L \cdot \Delta T_{\phi}^-}{\Delta H_L} \quad (\text{см. §2.2}) \quad (3.4),$$

– константа  $k$  скорости коагуляции зародышей из формулы

$$\beta = \alpha \exp(-k\tau_2). \quad (3.5)$$

Для определения константы  $k$  применена формальная кинетика гомогенных односторонних реакций [72]. Учитывая быстрый характер этой реакции, ее можно приближенно считать реакцией первого порядка, подчиняющейся приведенному

уравнению, где  $\alpha$  – начальная концентрация зародышей во всем образце,  $\beta$  – концентрация зародышей в объеме  $V_x$ , убывающая за время  $\tau_2$  за счет их коагуляции и образования сплошной твердой фазы долей  $\beta$  в том же объеме;

– незатвердевшая часть  $\gamma$  образца за время  $\tau_1 + \tau_2$  определялась по отношению промежутков времени  $\tau_3$  при НРВК и  $\tau_s'$  при РК (по длинам плато) для одного и того же образца при прочих равных условиях эксперимента:

$$\gamma = \tau_3 / \tau_s'; \quad (3.6)$$

– затвердевшая часть  $1-\gamma$  (учитывается, как затвердевшая доля  $\beta$  зародышей в объеме  $V_x$ , так и зародышей в оставшейся части расплава);

– доля  $\delta$  зародышей, не задействованных в коагуляции (т.е. доля зародышей в объеме  $V-V_x$ )

$$\delta = \alpha - \beta; \quad (3.7)$$

– скорость изотермического дозатвердевания при НРВК

$$v_3 = \frac{m(1-\alpha)}{\tau_3}; \quad (3.8)$$

– константы  $K$  скорости изотермической кристаллизации без учета стадии зародышеобразования

$$\text{при РК: } K_1 = \frac{1}{\tau_s'} \ln \frac{\rho_s}{\rho_L}, \quad \text{при НРВК: } K_2 = \frac{1}{\tau_3} \ln \frac{\rho_s}{\rho_L}, \quad (3.9)$$

где  $\rho_s$ ,  $\rho_L$  – плотности твердой и жидкой фаз;

– критический размер  $l_k$  зародыша кубической формы [73, 74]

$$l_k = 4\sigma_L T_L / \rho_s \Delta H_L \Delta T_\phi^-, \quad (3.10)$$

где  $\sigma_L$  – межфазная поверхностная энергия на границе расплав – кристалл;

– работа  $A_k$  – образования зародыша размером  $l_k$  [74]

$$A_k = 32\sigma_L^3 T_L^2 / \rho_s^2 \Delta H_L^2 (\Delta T_\phi^-)^2, \quad (3.11)$$

– работа  $A_k'$ , приходящаяся на одну элементарную ячейку

$$A_k' = \frac{A_k}{N_{\text{яч}}}, \quad (3.12)$$

где  $N_{\text{яч}} = \frac{l_k^3}{V_{\text{яч}}}$  – число ячеек в зародыше,  $l_k^3$  – объем зародыша,  $V_{\text{яч}} = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \delta$  –

объем ячейки,  $a, b, c, \delta$  – параметры моноклинной решетки (табл. 1.2);

– скорость зародышеобразования  $I$  во всем объеме при НРВК

$$I = \frac{1}{V} \frac{N_{\text{зар}}}{\tau_s} = \frac{1}{V} \frac{V}{\tau_s V_{\text{зар}}} = \frac{1}{\tau_s l_k^3}, \quad (3.13)$$

где  $V$  – объем тела.

Расчетные данные перечисленных параметров для кристаллогидрата карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  массой 0,4 г приведены в табл. 3.1.

Из таблицы 3.1 видна существенная разница в параметрах кристаллизации типа РК и НРВК. Так, например, если общее время (75 с) при равновесной кристаллизации было равно времени плавления, то при неравновесной кристаллизации общее время (468,6 с) было больше времени плавления и времени равновесной кристаллизации (75 с). Это указывает на весомую роль инкубационного периода (~250 с) в зародышеобразовании метастабильной области в интервале переохлаждений  $\Delta T_{\phi}^-$  до 13 К.

Таблица 3.1. Расчетные значения кинетических параметров плавления и кристаллизации КН-10.

Параметры	РК	НРВК	Параметры	РК	НРВК
$\tau_s, \text{с}$	75	468.6	$\gamma$	-	0.842
$v_s, \text{мг/с}$	6.6	1.07	$1 - \gamma$	-	0.158
$\tau_1, \text{с}$	-	250	$\delta$	-	0.052
$\tau_2, \text{с}$	-	2,6	$v_3, \text{мг/с}$	-	1.08
$\tau_3, \text{с}$	-	216	$K, \text{с}^{-1}$	$9.28 \cdot 10^{-4}$	$3,22 \cdot 10^{-4}$
$\Delta T_{\phi}^-, \text{К}$	0	13	$l_k, \text{нм}$	-	18.4
$\varpi, \text{К/с}$	-	5	$I, \text{см}^{-3}\text{с}^{-1}$	-	$3.4 \cdot 10^{14}$
$\alpha$	-	0.053	$N_{\text{яч}}$	-	4795
$\beta$	-	0.105	$A_k, \text{эВ}$	-	297
$k$	-	0,63	$A_k', \text{эВ}$	-	0,062

Кроме того, вычислялись константы  $Z_1$  и  $Z_2$  массовой кристаллизации, включающей все стадии затвердевания, а также параметры Авраами  $n_1$  и  $n_2$ :

$$\text{при РК } \eta = 1 - \exp[-Z_1 t^{n_1}], \quad (3.14)$$

$$\text{при НРВК } \eta = 1 - \beta - \exp[-Z_2 (t - \tau_1)^{n_2}]. \quad (3.15)$$

В качестве примера приведем расчет этих параметров для КН-10 из уравнения Авраами-Колмогорова [37] в случае НРВК. Для этого по ДТА (рис. 3.7 а) либо ЦТА-граммам строили зависимость  $\eta$  от времени  $t$  (рис. 3.7 б).

Затем путем двойного логарифмирования и построения графика зависимости  $\ln \ln(1/(1-\eta))$  от  $\ln t$  (рис. 3.8) по углу наклона находили показатель  $n_2 = \text{tg} \alpha = 1.2$ .

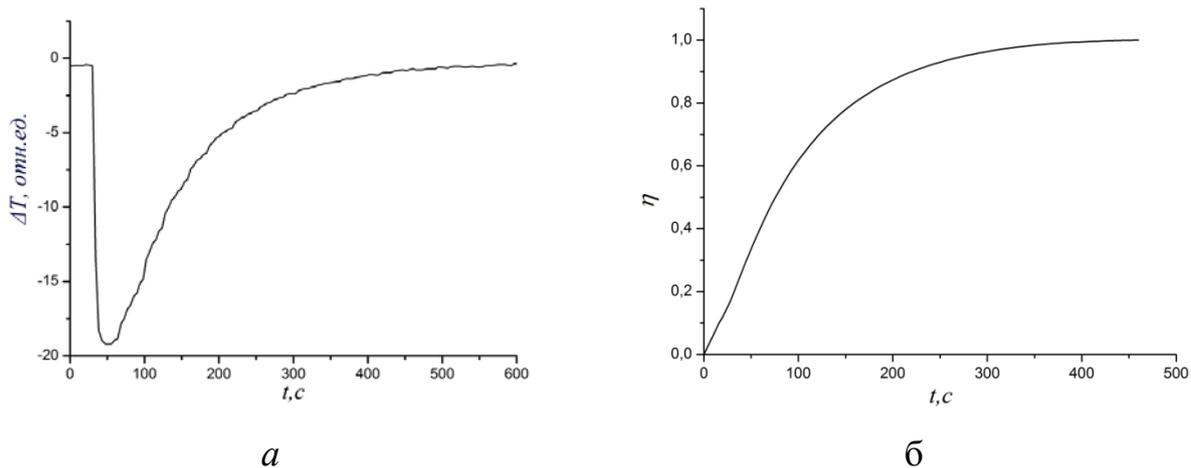


Рис. 3.7. ДТА-грамма неравновесной кристаллизации КН-10 (а), график зависимости степени кристалличности  $\eta$  от времени  $t$  при неравновесной кристаллизации КН-10 (б).

По двум отдаленным точкам на этой прямой находили значение  $Z_2 = \ln((1-\eta_1)/(1-\eta_2))/(t_2^{n_2} - t_1^{n_2})$ ,  $Z_2 \approx 3.65 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-2}$ . В этом случае зависимость степени кристалличности  $\eta$  от времени  $t$  при НРВК имеет вид  $\eta = 1 - 0.102 - \exp[-3.65 \cdot 10^{-3} (t - \tau_1)^{1.2}]$ . По той же схеме рассчитывали параметры  $Z_1$  и  $n_1$  для кристаллизации типа РК.

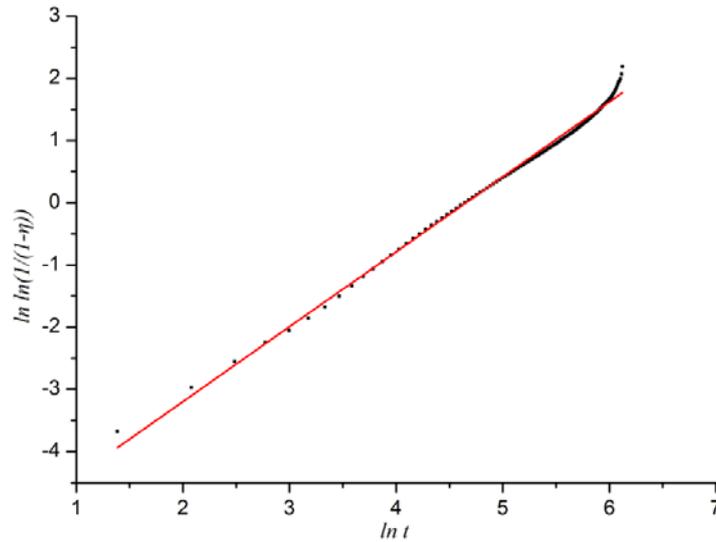


Рис. 3.8. График зависимости  $\ln \ln(1/(1-\eta))$  от  $\ln t$  при НРВК КН-10.

Аналогичным образом были получены значения  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $n_1$ ,  $n_2$  для кристаллизации типа РК и НРВК для КН-10. Эти данные для сравнения занесены в табл. 3.2.

Таблица 3.2. Константы кристаллизации  $Z$  и показатели Аврами  $n$  при РК и НРВК

Вещество	$T_L$ , К	$\langle \Delta T_{\phi}^- \rangle$ , К	$Z_1$	$n_1$	$Z_2$	$n_2$
КН-10	305.5	13.0	$1.76 \cdot 10^{-4}$	2.4	$3.65 \cdot 10^{-4}$	1.2

Как видно из этой таблицы, при изменении вида кристаллизации от РК к НРВК увеличивается величина константы кристаллизации  $Z$  и уменьшается показатель Аврами  $n$ . Как известно, параметр Аврами характеризует форму кристаллитов. Получается, что при кристаллизации слабо прогретого расплава образуются кристаллы, представленные на рис. 3.13 а, а при кристаллизации типа НРВК образуются кристаллы, показанные на рис. 3.13 б.

По экспериментальным кривым вычислены разности энтропий  $\Delta S$  при РК ( $\Delta S'$ ) и НРВК ( $\Delta S''$ ) (табл. 3.3).

Здесь  $\Delta S'$  – изменение энтропии в обратимом процессе с кристаллизацией без переохлаждения, т.е. при РК

$$\Delta S' = - \frac{\Delta H_L}{T_L}, \quad (3.16)$$

где  $\Delta S''$  – изменение энтропии в необратимом процессе с кристаллизацией с переохлаждением, т.е. при НРВК (по пути  $b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow e$  на термограмме 2 рис. 3.6):

$$\Delta S'' = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3, \quad (3.17)$$

где  $\Delta S_1$  – изменение энтропии при охлаждении ( $b \rightarrow c$ ) и формировании зародышей за время  $\tau_1$

$$\Delta S_1 = \int_{T_L}^{T_m} c_p^L \frac{dT}{T} + \int_0^\alpha \frac{\Delta H_L}{T} d\alpha. \quad (3.18)$$

Если интенсивное зародышеобразование будет происходить вблизи минимальной температуры расплава  $T_m$  в метастабильной области, то выражение  $\Delta S'' = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$  можно представить в виде

$$\Delta S_1 \approx -c_p^L \ln\left(\frac{T_L}{T_m}\right) - \alpha \frac{\Delta H_L}{T_m}. \quad (3.19)$$

Слагаемое  $\alpha \frac{\Delta H_L}{T_m}$  характеризует изменение энтропии при образовании доли  $\alpha$ , затвердевшей в процессе охлаждения от  $T_L$  до  $T_m$ .

$\Delta S_2$  – изменение энтропии при взрывной кристаллизации за время  $\tau_2$

$$\Delta S_2 = \int_{T_m}^{T_L} c_p^L \frac{dT}{T} + \int_0^\beta \frac{\Delta H_L}{T} d\beta' \quad (3.20)$$

Слагаемое  $\int_0^\beta \frac{\Delta H_L}{T} d\beta'$  относится к изменению энтропии при образовании в ходе взрывной кристаллизации твердой доли  $\beta$ . Положим  $\beta' = \frac{T - T_m}{\Delta T_\phi^-}$ , тогда

$$\Delta S_2 \approx c_p^L \ln\left(\frac{T_L}{T_m}\right) - \beta \frac{\Delta H_L}{\Delta T_\phi^-} \ln\left(\frac{T_L}{T_m}\right). \quad (3.21)$$

Наконец,  $\Delta S_3$  соответствует изменению энтропии при изотермической докристаллизации оставшейся части расплава за время  $\tau_3$ :

$$\Delta S_3 = -\gamma \frac{\Delta H_L}{T_m}. \quad (3.22)$$

В таблице 3.3 приведены величины изменения общей энтропии при равновесной ( $\Delta S'$ ) и неравновесной ( $\Delta S''$ ) кристаллизации, а также энтропии  $\Delta S_1$ ,  $\Delta S_2$ ,  $\Delta S_3$  каждого из трех этапов НРВК для КН-10. Из таблицы видна также разница  $\Delta S = \Delta S'' - \Delta S'$  общих энтропий при РК и НРВК.

На начальном этапе НРВК за время  $\tau_1$  и  $\tau_2$  можно рассчитать степень кристалличности  $\beta$  образца по формуле  $\beta = \frac{m_x}{m}$ , где  $m_0$  – масса первично затвердевшей части образца,  $m$  – масса всего образца.

Таблица 3.3. Изменение энтропии (в Дж/кг·К) при равновесной и неравновесной кристаллизации КН-10

$\Delta S'$	$\Delta S_1$	$\Delta S_2$	$\Delta S_3$	$\Delta S''$	$\Delta S = \Delta S'' - \Delta S'$	$\Delta T_{\phi}^-, K$ (НРВК)
РК	НРВК					
-810,47	-536,39	0,789	-372,82	-908,43	-97,95	13,00

Учитывая адиабатный характер теплового эффекта первичной кристаллизации, можно считать, что теплота  $Q_1 = \Delta H_L m_x$ , выделяющаяся при синтезе гидрата, идёт на прогрев всего образца массой  $m$  на величину  $Q_2 = c_p m \Delta T^-$ . Учитывая, что  $\Delta H_L = 67,8$  кДж/моль,  $c_p = 536$  Дж/моль·К (табл. 1.1), то степень кристалличности  $\beta$  будет равна  $\beta = c_p \Delta T^- / \Delta H_L$ , т.е.  $\eta = 0,1$ .

На основании многократного термоциклирования установлены средние значения  $\langle \Delta T_{\phi}^- \rangle \approx 13^\circ$  (рис.3.9).

Эти термограммы свидетельствуют также о том, что при кристаллизации из раствора выпадают кристаллы именно КН-10, т.е. происходит полная гидратация соли. Данное утверждение справедливо только для процессов плавления-кристаллизации, происходящих в закрытом сосуде, т.е. в условиях, препятствующих безвозвратному удалению молекул воды из раствора.

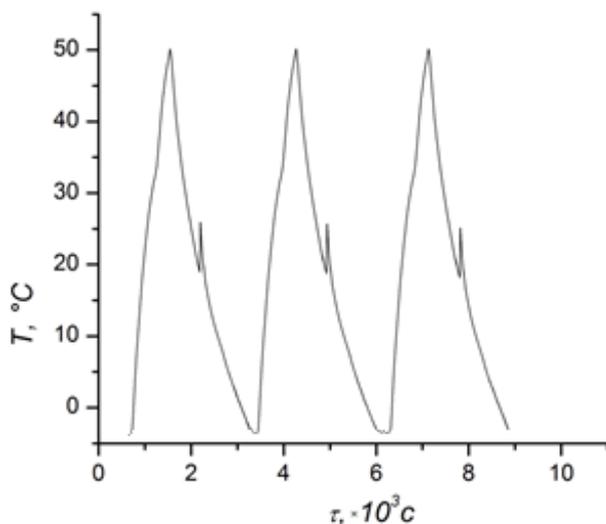


Рис.3.9. Термограммы нагрева – охлаждения карбоната натрия декагидрата.

На рис. 3.10 приведен обобщенный график зависимости переохлаждений  $\Delta T_{\phi}^{-}$  от величины предварительного перегрева  $\Delta T^{+}$  жидкой фазы.

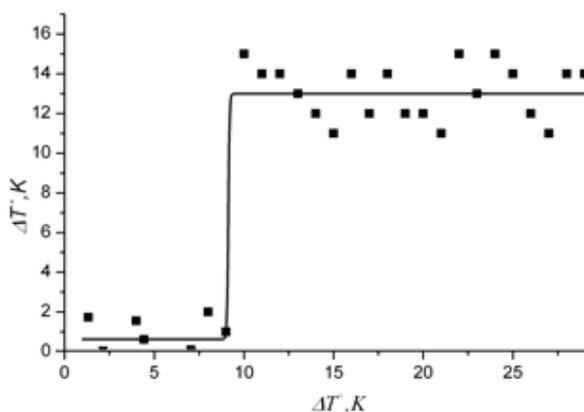


Рис. 3.10. Зависимость переохлаждения  $\Delta T^{-}$  от величины предварительного перегрева  $\Delta T^{+}$  раствора при кристаллизации декагидрата карбоната натрия из собственной кристаллизационной воды.

Следует отметить, что дальнейший перегрев жидкой фазы до температуры  $\sim 62^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T^{+} \approx 30^{\circ}$ ) не влияет на величину  $\Delta T_{\phi}^{-}$  (рис.3.10). Кроме того, на средние значения  $\langle \Delta T_{\phi}^{-} \rangle$  не влияла продолжительность выдержки жидкой фазы при  $\Delta T^{+} > \Delta T_{\kappa}^{+}$ . При выдержке переохлажденного расплава при  $T < T_L$  наблюдали следующую особенность, показанную на рис. 3.11. Здесь приведены две совмещенные термограммы, полученные методами ЦТА и ДТА, характеризующие плавление и кристаллизацию КН-10 после изотермической выдержки жидкой фазы. В первом случае после выдержки при  $23^{\circ}\text{C}$  в течение  $\approx 9$  мин (с учетом инкубационного

периода  $\tau_1' \approx 10$  мин) наступала самопроизвольная кристаллизация, в результате чего температура скачком поднималась от  $23^\circ\text{C}$  до  $29,0^\circ\text{C}$ . Можно говорить о том, что за время  $\approx 19$  мин в метастабильной жидкости происходило постепенное накопление зародышей с их последующей коагуляцией. Во втором случае изотермическая выдержка при  $29^\circ\text{C}$  в течение  $\sim 15$  мин не приводила к самопроизвольной кристаллизации. Она наступала лишь после «принудительного» охлаждения до  $4^\circ\text{C}$ , т.е. при физическом переохлаждении  $\Delta T_{\text{ф}}^- = 28^\circ\text{C}$  относительно температуры плавления  $T_L = 32^\circ\text{C}$ .

Анализируя термограммы I и II на рис.3.6, можно сделать вывод: при слабом прогреве кристаллогидрата КН-10 (от  $\sim 32^\circ\text{C}$  до  $\sim 35^\circ\text{C}$ ) согласно данным [30], из жидкого раствора должны выпадать кристаллы КН-7, а при температуре выше  $\sim 35,4^\circ\text{C}$  – кристаллы одноводного карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (КН-1). При охлаждении раствора в первом случае кристаллизация происходит опять при  $\sim 32^\circ\text{C}$  (то есть при температуре плавления КН-10), а во втором кристаллизация происходит с переохлаждением. Следующие термоциклы в том и другом случаях опять приводят к плавлению кристаллов при  $\sim 32^\circ\text{C}$  (рис.3.11).

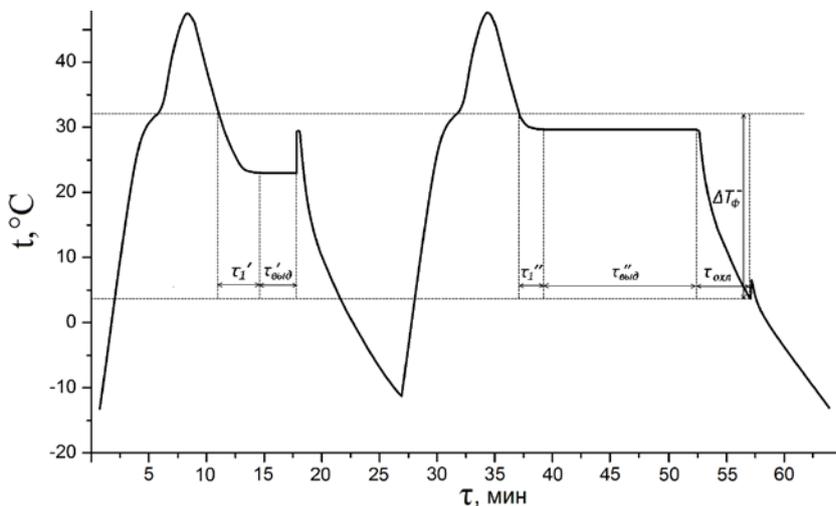


Рис. 3.11. Термограммы нагревания и охлаждения кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , отражающие влияние изотермической выдержки переохлажденного расплава.

Если в первом случае в осадок выпадают кристаллы  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , то наличие эндоэффекта при  $\sim 32^\circ\text{C}$  во втором (и последующих циклах в этих условиях) говорит об обратном явлении – гидратации по мере нагревания раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ , что приводит опять к образованию

кристаллогидратов  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . После относительно сильного прогрева раствора в осадок выпадают кристаллы  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а при нагревании переохлажденного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 9\text{H}_2\text{O}$  вновь образуются кристаллы  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Здесь также, по видимому, происходит гидратация по схеме  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 9\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , а в последующем цикле гидрат КН-10 вновь плавиться при  $\sim 32^\circ\text{C}$ .

В зависимости от условий кристаллизации КН-10 меняется структура кристаллов, о чем свидетельствуют рентгенограммы (рис. 3.12) и микрофотографии (рис. 3.13).

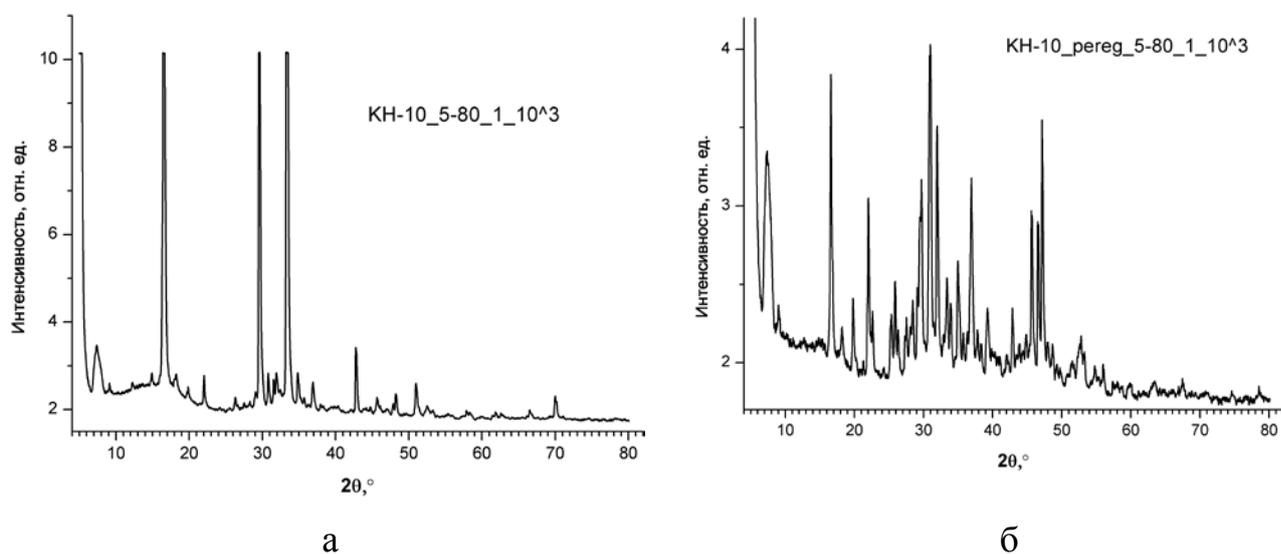
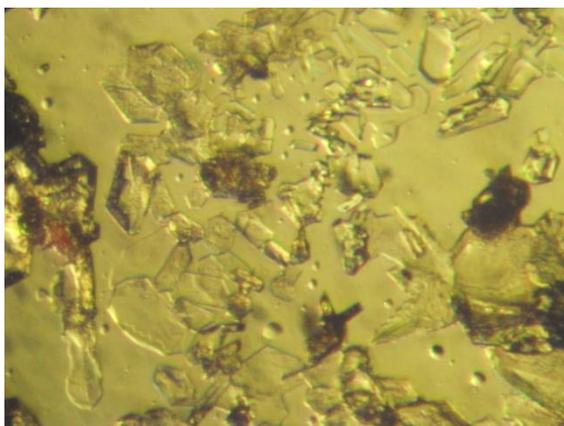


Рис.3.12. Рентгенограммы кристаллов КН-10, полученных в результате равновесной (а) и неравновесной (б) кристаллизации.

Из анализа рентгенограмм (рис. 3.12) следует, что структура КН-10, закристаллизованного из слабо прогретого раствора соответствует структуре кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (а) [67]. Рентгенограмма (б), полученная от кристалла КН-10, закристаллизованного при охлаждении сильно перегретого раствора, свидетельствует о том, что наряду с основными линиями, относящимися к гидрату  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  появляются дополнительные, по-видимому связанные с гидратами  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



а



б

Рис. 3.13. Оптические микрофотографии кристаллов КН-10, полученных из слабо нагретого (а) и перегретого (б) раствора (x100).

Из фотографий кристаллогидратов КН-10 видно, что после слабых прогревов растворов при охлаждении растут мелкие кристаллы, а в случае относительно больших прогревов и взрывной кристаллизации образуются игольчатые кристаллы с резко выраженной анизотропией роста.

Результаты экспериментов можно объяснить с позиции структурных изменений, происходящих в жидкой фазе по мере увеличения. На рис. 1.6 показана кристаллическая решетка  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  [43], свидетельствующая о достаточно сложном переплетении различных связей между ионами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{CO}_3^-$  и молекулами воды - от ковалентных, ионных до водородных и ван-дер-ваальсовых. Наличие анизотропии связей может свидетельствовать о том, что при плавлении вначале должны разрушаться слабые связи с сохранением ближнего порядка между отдельными молекулами, либо должна происходить частичная дегидратация КН-10 за счет слабосвязанных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и образованием гептагидрата  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . При охлаждении подобного раствора слабые связи могут быстро восстанавливаться, а молекулы  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  за счет регидратации должны восстанавливать стехиометрию КН-10:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Естественно, что затвердевание в данном случае должно происходить как бы на собственных затравках (оставшихся не расплавившимися) и носить

квазиравновесный характер с отсутствием переохлаждения. В сильно нагретом растворе могут, во-первых, разрушаться и более прочные связи, а, во-вторых, может происходить «обвальная дегидратация» по схеме  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В последнем случае в осадок должны выпадать моногидраты  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . При охлаждении подобного водного раствора с осадком  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  происходит его гидратация кристаллизационной водой до стехиометрического состава декагидрата. Об этом свидетельствует тот факт, что в повторных циклах при нагревании постоянно фиксируется одна и та же температура плавления ( $T_L=32^\circ$ )  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (рис.3.9). Естественно, что для восстановления связей хотя бы до размеров зародышей кристаллогидратов требуется инкубационный период, а система переходит в метастабильное переохлажденное состояние. Взрывная кристаллизация, по-видимому, происходит за счет коагуляции зародышей при их сближении. Уменьшение переохлаждения по мере снижения концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в воде связано с возрастающей ролью воды и малочисленностью кристаллогидратов  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в растворе.

### 3.3. Кинетика плавления и кристаллизации трехводного ацетата натрия

Данный параграф посвящен исследованию кинетики плавления и кристаллизации ацетата натрия трехводного методами ЦТА, ДТА и визуальной политермии.

На рис. 3.14 [72] представлены кривые нагревания и охлаждения трехводного ацетата натрия массой 1г методом ЦТА, характеризующие его плавление и кристаллизацию. Как видно из рисунка, при нагревании со скоростью 0.07 К/с при температуре  $\sim 58^\circ\text{C}$  наблюдается небольшое горизонтальное плато, свидетельствующее о начале плавления. При дальнейшем нагревании АН-3 визуально не наблюдалось выделение жидкости, так что вещество образца оставалось в твердом состоянии вплоть до  $\sim 70^\circ\text{C}$ . При нагревании выше  $70^\circ\text{C}$  наблюдалось двухфазное состояние: прозрачная жидкость с осадком в виде белых

кристаллов. По мере дальнейшего нагревания происходило растворение кристаллов, которое полностью заканчивалось при температуре выше  $95^{\circ}\text{C}$ .

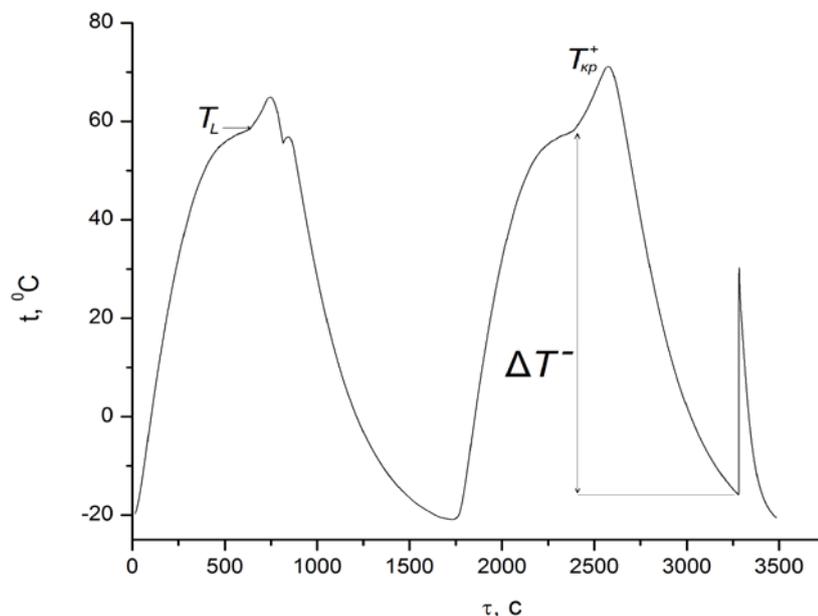


Рис.3.14. Кривые нагревания и охлаждения АН-3: термоцикл 1 характеризует квазиравновесную кристаллизацию, а термоцикл 2 – неравновесно-взрывную.

Рис. 3.14 характеризует явление скачкообразного перехода от квазиравновесной кристаллизации (КРК) с небольшим переохлаждением (термоцикл 1) к неравновесно-взрывной кристаллизации (НВК) с значительным переохлаждением (термоцикл 2). Предварительно не перегретый выше  $T_{\text{к}}^+ = T_{\text{L}} + \Delta T_{\text{к}}^+ \approx 69^{\circ}\text{C}$  образец при охлаждении кристаллизуется с небольшим переохлаждением  $\Delta T^- = 3 \div 8$  К. После выдержки образца в течение 1,5 часа при  $64 \div 65^{\circ}\text{C}$  кристаллизация также проходила квазиравновесно. Перегретые выше  $T_{\text{к}}^+$  образцы сильно переохлаждались и могли не кристаллизоваться в течение 2-х месяцев при температуре выдержки  $-15^{\circ}\text{C}$ . По этой причине взрывную кристаллизацию инициировали с помощью собственных затравок (кристалликов АН-3 массой до 10 мг). В этом случае кристаллизация происходила на порядки быстрее, о чем свидетельствуют быстрый саморазогрев образца сразу же после введения затравки (участок 9-10 на рис.3.14) и непосредственные визуальные

наблюдения. Аналогичный эффект фиксировали методом ДТА (рис. 3.15). Эффект скачкообразного перехода от КРК к НВК представлен на рис.3.16 в виде обобщающего графика зависимости величины переохлаждения от перегрева  $\Delta T^- = f(\Delta T^+)$ .

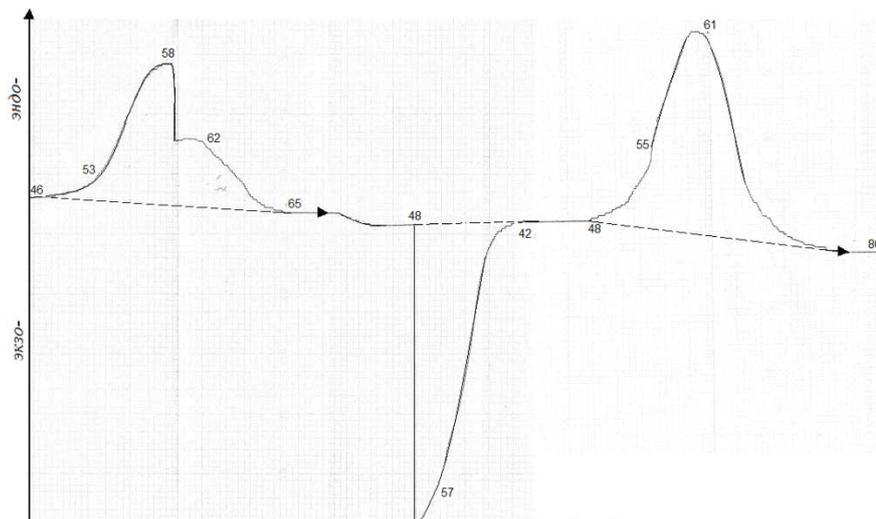


Рис.3.15. Кривые ДТА, характеризующие плавление и кристаллизацию  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (цифрами указаны температуры в  $^{\circ}\text{C}$ ).

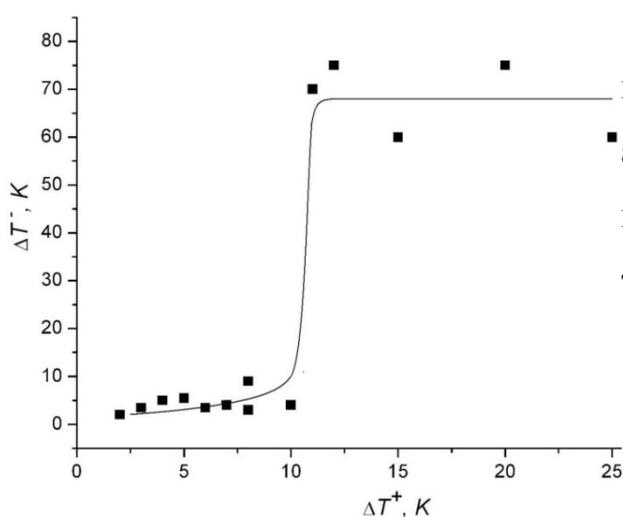


Рис.3.16. Зависимость переохлаждения  $\Delta T^-$  расплава ацетата натрия тригидрата от перегрева  $\Delta T^+$  выше температуры  $T_L \approx 58^{\circ}\text{C}$ .

Известно, что существенным недостатком трехводного ацетата натрия, используемого в качестве термоаккумулирующего материала, является его склонность к значительным переохлаждениям. Исходя из полученных на данном этапе результатов, можно сделать вывод об управляемости величины

переохлаждения, и рекомендовать АН-3 в качестве ТАМ предварительно не перегретым в жидком состоянии выше критического значения  $T_k^+ = 10$  К относительно температуры  $T_L$ .

При охлаждении жидкого АН-3 в прозрачных пробирках визуально наблюдали следующую картину: по мере снижения температуры в жидкости формируются нитевидные полупрозрачные сгустки (рис.3.17), имеющие гелеобразную консистенцию. Причем, чем ниже температура раствора, тем больше доля данных образований. При длительной выдержке расплава в переохлажденном состоянии (от 3-х суток и выше) в верхней части образца выделяется прозрачная однородная фаза. При добавлении затравки данная фаза быстро кристаллизуется, что свидетельствует о пересыщенности отделившейся области.

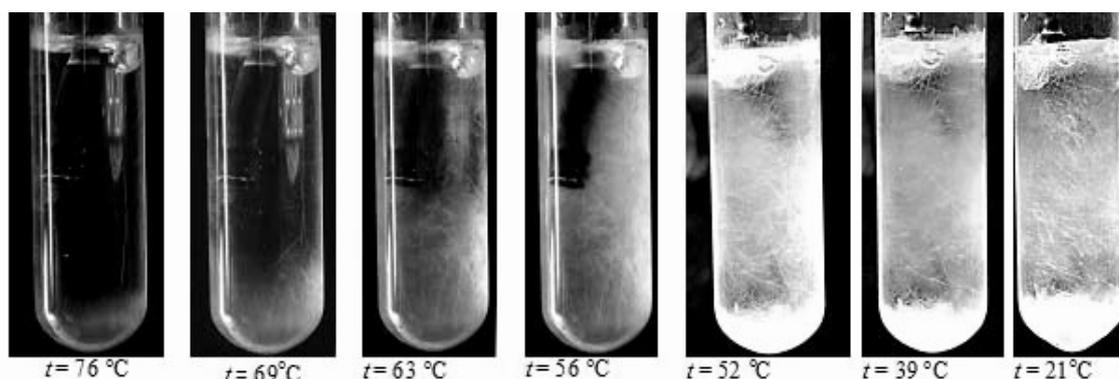


Рис.3.17. Фотографии макроструктуры жидкого раствора  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  при разных температурах.

На рис.3.18 представлены графики зависимости линейной скорости продвижения фронта кристаллизации  $v$  от величины переохлаждения жидкой фазы  $\Delta T$ , полученные методом визуальной политермии. Эта зависимость имеет вид «кривой с насыщением» при средней скорости роста  $v_m \approx 7.6$  мм/с и интерполируется выражением

$$v = v_m (1 - \exp(-k(\Delta T)^n)) \quad (3.23)$$

где  $v_T \approx 7.6$  мм/с – скорость докристаллизации,  $k \approx 0.1045$  и  $n \approx 3.513$  – параметры интерполяции (среднеквадратичное отклонение  $s = 0.81$  мм/с). На рисунке также приведены данные авторов [54] (точки, соединенные тонкой линией), которые также имеют вид «кривой насыщения», однако установленная ими скорость насыщения составляла  $v_T \approx 6$  мм/с, а переохлаждение «порога насыщения» лежала в районе 20 К, что приблизительно на 10 К превосходит наши результаты.

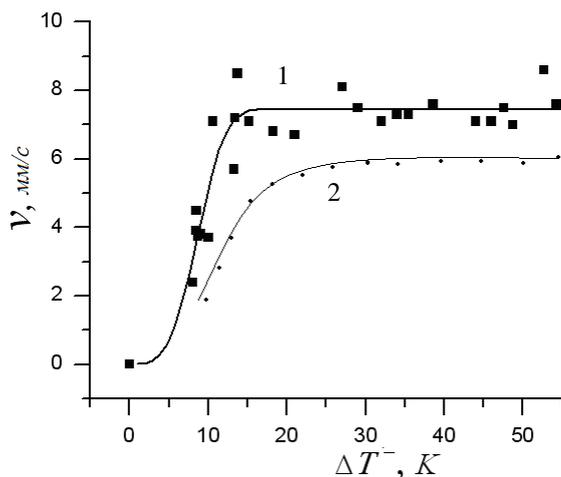


Рис.3.18. Зависимость линейной скорости продвижения фронта кристаллизации АН-3 от величины переохлаждения (кривая 1). Кривая 2 - данные авторов [54].

Эффект влияния перегрева на предкристаллизационное переохлаждение можно объяснить следующим образом. Согласно Уббелюде [73], структура ближнего порядка жидкости вблизи фазового перехода жидкость - твердое тело может быть либо квазикристаллической или антикристаллической. Если первый тип ближнего порядка жидкости обуславливает достаточно низкий барьер зародышеобразования при небольших переохлаждениях, то последний определяет более значительный порог для формирования зародышей кристаллов, тем самым порождая большие переохлаждения жидкости перед кристаллизацией.

#### 3.4. Особенности плавления и кристаллизации кристаллогидратов сульфата натрия и тиосульфата натрия

Ранее в работе [31-33] для кристаллогидратов  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  было обнаружено отличие температур равновесной

кристаллизации  $T_S$  от температур плавления  $T_L$ . Однако не было сказано об устойчивости температур плавления  $T_L$  и кристаллизации  $T_S$  при многократном термоциклировании. Принимая во внимание важность воспроизводимости теплофизических характеристик кристаллогидратов, например, при их использовании в качестве ГАМ и при построении равновесных и неравновесных диаграмм состояния с их участием, нами были проведены дополнительные исследования в этом направлении.

а) пятиводный тиосульфат натрия.

На рис. 3.19 приведены две последовательно записанные термограммы нагревания и охлаждения ТСН-5 совмещенным методом ЦТА и ДТА на одном и том же образце массой 0,5 г в интервале температур от  $-15$  до  $70^\circ\text{C}$ .

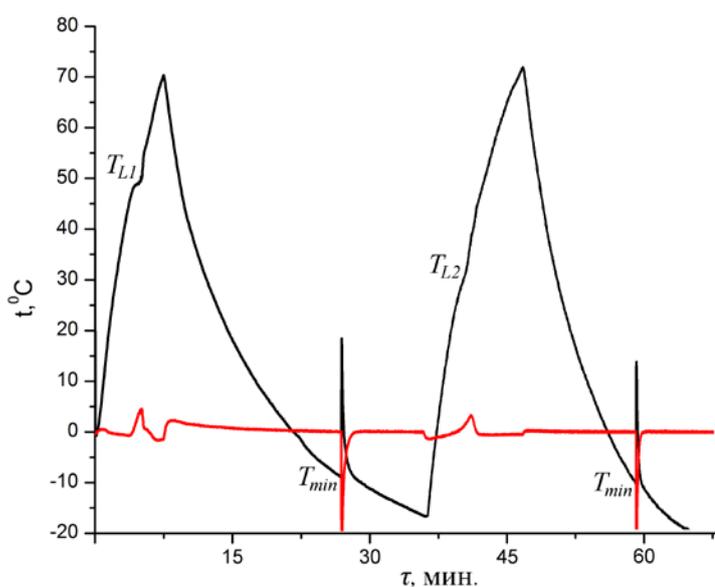


Рис. 3.19. ЦТА- и ДТА-граммы нагревания и охлаждения ТСН-5.

Из рис. 3.19. следует, что плавление ТСН-5 в первом цикле происходило в районе  $48^\circ\text{C}$ , что практически совпадает со справочным значением [30]. При охлаждении раствора начало кристаллизации приходится на  $T_{\min} = -8^\circ\text{C}$ , т.е. при переохлаждении  $\Delta T^- \approx 56^\circ$ . Далее при  $-8^\circ\text{C}$  начинается быстрый подъем температуры до  $+19^\circ\text{C}$  со скоростью порядка  $30^\circ$  в секунду. Это свидетельствует об адиабатном (взрывном) характере кристаллизации. Тот же образец при

последующем нагревании уже плавится не при температуре плавления ( $T_{L1} = 48^\circ\text{C}$ ), а при более низкой температуре ( $T_{L2} \approx 31^\circ\text{C}$ ). При этом температура  $T_{\min} = -8^\circ\text{C}$  остается той же, что и в первом цикле. Т.о. «новое» переохлаждение  $\Delta T_L^-$  составляет  $\sim 40$  градусов. В последующих циклах температура плавления  $T_{L2} \approx 31^\circ\text{C}$  не меняется и переохлаждения  $\Delta T^-$  остаются неизменными. Если же поменять образец на новый, то вновь наблюдается та же закономерность. На основании десяти термоциклов на одном и том же образце и по одной первой термограмме для десяти образцов построены графики зависимости  $\Delta T^-$  и  $T_L$  от числа термоциклов  $n$  и числа образцов  $m$  для ТСН-5 (рис. 3.20). Из этого рисунка видна неизменность величин  $\Delta T_{L1}^-$ ,  $\Delta T_{L2}^-$ ,  $T_{L1}$ ,  $T_{L2}$  по отношению к  $n$  и  $m$ .

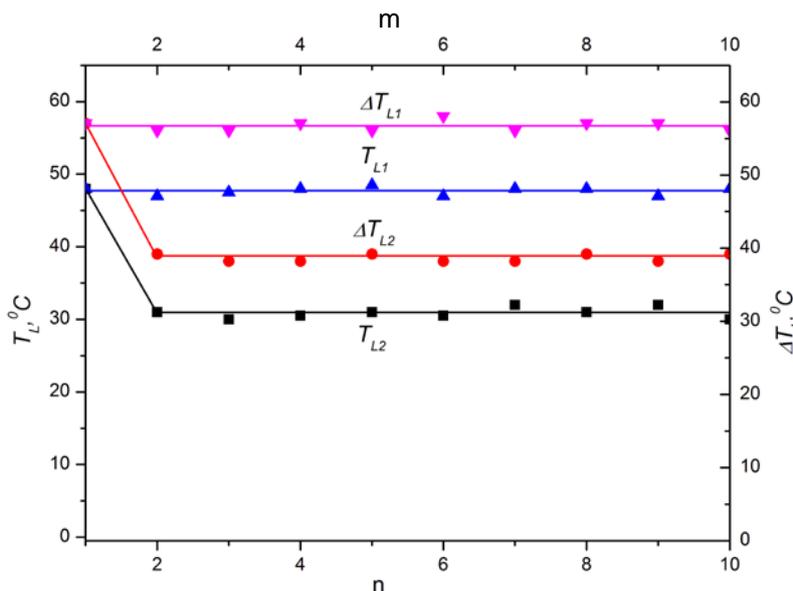


Рис. 3.20. Зависимость температур плавления  $T_{L1}$  и  $T_{L2}$ , а также переохлаждений  $\Delta T_{L1}^-$ ,  $\Delta T_{L2}^-$ , от числа термоциклов  $n$  и числа образцов  $m$  для ТСН-5.

Для «усиления» обнаруженного эффекта дополнительно были проведены исследования на образцах ТСН-5 массами по 4г. Изучалась кристаллизация после прогрева жидкой фазы от  $53^\circ\text{C}$ , то есть после слабых (до  $5^\circ\text{C}$ ) и сильных ( $22^\circ\text{C}$ ) прогревов относительно температуры плавления  $T_L \approx 48^\circ\text{C}$ . Было установлено следующее: в результате нагрева исходного образца ТСН-5 фиксировалось плавление при температуре  $T_{L1} \approx 48^\circ\text{C}$  на линии плато  $bc$  (рис. 3.21, термограмма 1), как и на рис. 3.19 для массы 0,5г. При охлаждении слабо прогретой жидкости (от точки  $d'$  до точки  $g$ ) кристаллизация происходила

изотермически по линии плато  $hk$  при температуре  $T_S \approx 31^\circ\text{C}$ , т.е. при своеобразном переохлаждении  $\Delta T_{LS}^- \approx 17^\circ$ . Следует подчеркнуть, что не смотря на это переохлаждение, как признак неравновесного состояния системы, кристаллизация при  $T_S$  носила равновесный характер типа КРК.

При последующем нагревании того же образца от точки  $a'$  до точки  $d'$  во втором цикле затвердевшее вещество плавилось уже не при  $48,5^\circ\text{C}$ , как и в первом цикле, а при температуре  $T_{L2} \approx 31^\circ\text{C}$ , которая совпадала с температурой  $T_S$  (см. плато  $k'h'$  во втором цикле). При последующем непрерывном термоциклировании того же самого образца ситуация повторялась как и во втором термоцикле. Обнаруженное явление было свойственно всем изученным образцам ТСН-5 разной массы и разной поставки.

Понижение температуры плавления от  $T_{L1}$  до  $T_{L2}$ , по-видимому, связано с частичной дегидратацией ТСН-5 при нагревании и образовании при охлаждении метастабильного кристаллогидрата  $\beta\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ТСН-4), имеющий температуру плавления  $\sim 31^\circ\text{C}$  [30].

Очевидно, за короткий промежуток времени после плавления могла произойти частичная дегидратация ТСН-5 с образованием метастабильной твёрдой фазы за счёт отрыва одной слабосвязанной молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  по схеме

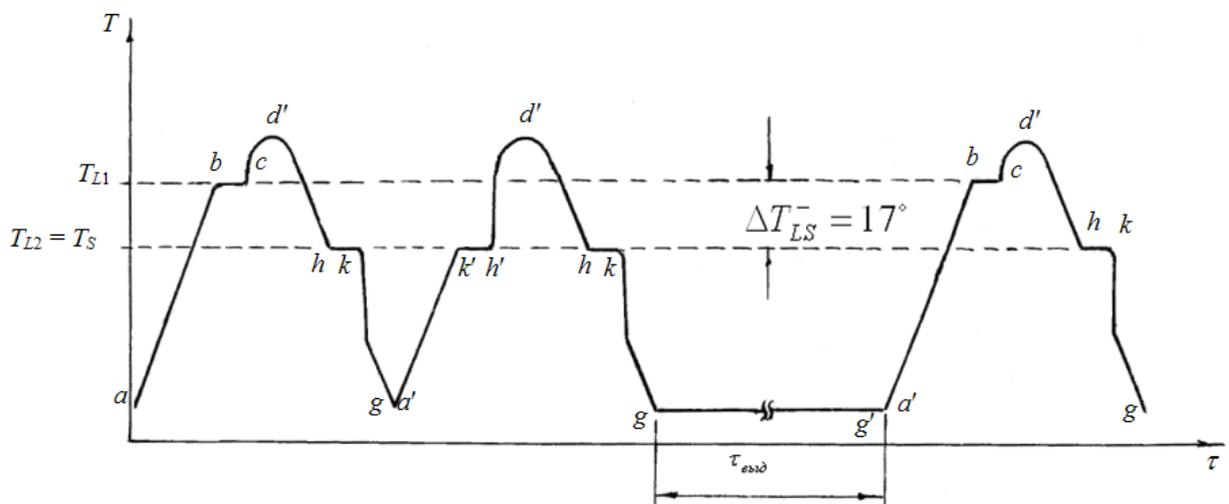
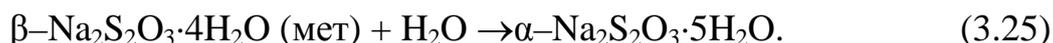


Рис. 3.21. Схематические термоциклы нагрева и охлаждения ТСН-5 массой 4г с учётом плавления и равновесной кристаллизации.

На следующем этапе изучали влияние времени  $\tau_{\text{выд}}$  выдержки твёрдой фазы, образовавшейся после охлаждения в первом цикле, на параметры плавления и кристаллизации. Выдержку проводили при температурах  $\sim -10^\circ\text{C}$ . Установлено, что при нагреве подобного образца через несколько часов выдержки температура плавления восстанавливалась до  $T_{L1} \approx 48^\circ\text{C}$ . Т.е. за время  $\tau_{\text{выд}}$  при температурах  $T < T_S$  возможно происходила гидратация по обратной схеме



Однако в новой серии термоциклов уже во втором и последующих циклах повторялась ситуация, как и в первой серии циклирования до выдержки.

Описанные выше явления относились к т.н. равновесным процессам плавления и кристаллизации. После относительно высоких прогревов жидкой фазы, как и в случае с массой 0,5г на рис. 3.19, и охлаждения происходила неравновесная кристаллизация с переохлаждениями  $\Delta T_{L1}^- = T_{L1} - T_{\text{min}} \approx 56^\circ$ ,  $\Delta T_{L2}^- = T_{L2} - T_{\text{min}} \approx 39^\circ$ ,  $\Delta T_{LS}^- = T_{L1} - T_S \approx 17^\circ$ , где  $T_{\text{min}} \approx -8^\circ\text{C}$  – температура начала самопроизвольной кристаллизации (рис. 3.22).

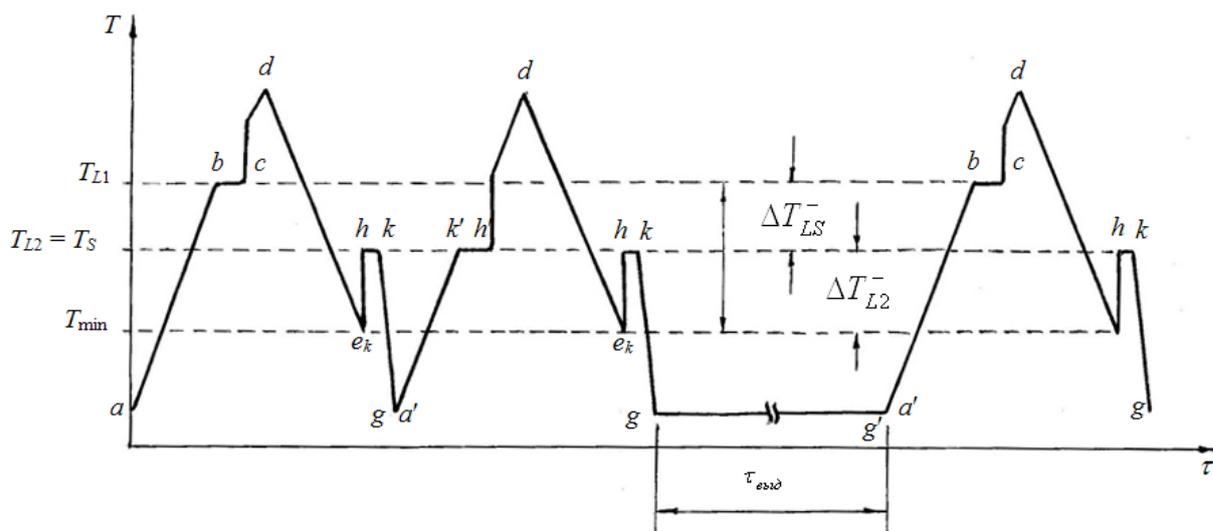


Рис. 3.22. Схематические термоциклы нагревания и охлаждения ТСН-5 с учётом плавления и неравновесной кристаллизации.

Установлено, что выявленные закономерности при равновесной кристаллизации, имели место и при неравновесной кристаллизации.

При НРВК, как и при КРК, температура докристаллизации  $T_S$  также была ниже температуры плавления  $T_{L1}$  (рис. 3.21, термограмма 1), а во вторых и последующих циклах температура плавления понижалась от  $48^\circ\text{C}$  до  $31^\circ\text{C}$ . При взрывной кристаллизации температура поднималась от температуры  $T_{\min}$  только до  $T_S$ , но не до  $T_{L1}$ . Как и при КРК, было установлено восстановление первоначальной температуры плавления  $48,5^\circ\text{C}$  после длительного пребывания твердой фазы при отрицательной температуре (рис.3.22, термограмма 3).

Для всех обнаруженных эффектов по методике [74] разработана схема (рис. 3.23) изменения энергий Гиббса для жидкой  $G_L$ , твердой  $G_{S1}$  (ТСН-5) и метастабильной  $G_{S2}$  (ТСН-4) фаз в зависимости от температуры по мере нагревания и охлаждения. Стрелками показаны пути их изменения в соответствии с рис. 3.21 и рис. 3.22, как при равновесной (РК), так и неравновесной (НРК) кристаллизации. Первый цикл при плавлении и РК проходит через точки  $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d' \rightarrow h \rightarrow k \rightarrow g$ , а второй (и последующие циклы) по направлению  $a' \rightarrow k' \rightarrow h' \rightarrow d' \rightarrow h \rightarrow k \rightarrow g$ . Первый цикл при плавлении и НРК идет по пути  $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow e_k \rightarrow h \rightarrow k \rightarrow g$ , а второй (и последующие циклы) по направлению  $a' \rightarrow k' \rightarrow h' \rightarrow d \rightarrow e_k \rightarrow h \rightarrow k \rightarrow g$ . Переход от метастабильного состояния (ТСН-4) в стабильное (ТСН-5) после термовременной выдержки ( $\tau_{\text{выд}}$ ) системы ТСН-4 + вода показан по линии  $g \rightarrow a$ .

Сравнивая линии нагревания и охлаждения в первом цикле, получаем термический гистерезис [76]. Причём, термическим гистерезисом I рода будем считать явление, когда при охлаждении расплав остывает до точки  $e_k$ , лежащей ниже точки  $b$  ( $a' \rightarrow k' \rightarrow h' \rightarrow d' \rightarrow h \rightarrow k \rightarrow g$ ). Термическим гистерезисом II рода будем считать случай, когда РК происходит при температуре  $T_{L2}$  ниже  $T_{L1}$ . И, наконец, смешанным ТГ будем считать случай, когда происходит переохлаждение при последующей кристаллизации при температуре  $T_{L2}$  ( $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow e_k \rightarrow h \rightarrow k \rightarrow g$ ).

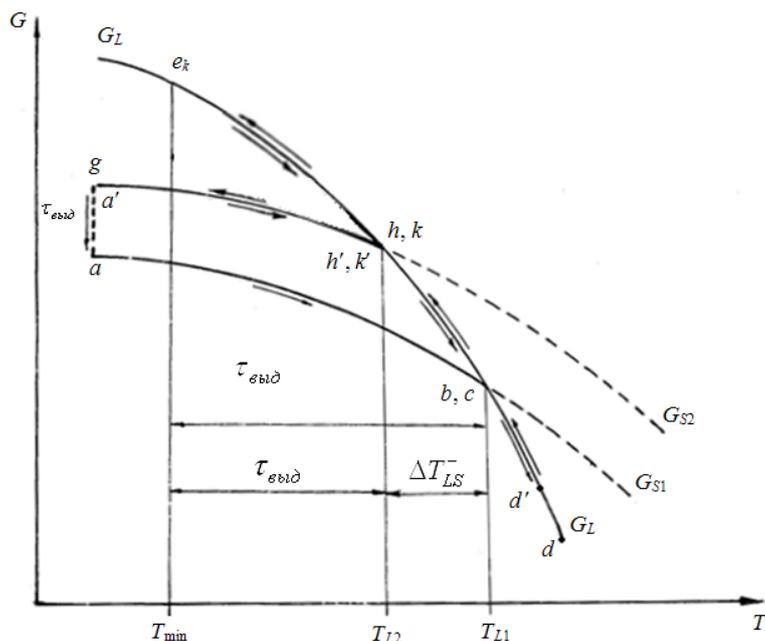


Рис. 3.23. Зависимости энергий Гиббса  $G_L$ ,  $G_{S1}$ ,  $G_{S2}$  от температуры при нагревании и охлаждении ТСН-5.

Установленные закономерности нами были учтены при построении диаграмм состояния с участием ТСН-5 (§4.4 и 5.4). Это следует учитывать как при эксплуатации ТСН-5 в качестве ТАМ, так и при построении различных диаграмм состояния с его участием.

б) десятиводный сульфат натрия.

Учитывая гистерезисные эффекты для ТСН-5, описанные в предыдущем разделе, возникла необходимость в исследовании подобных эффектов у кристаллогидрата СН-10. У десятиводного сульфата натрия, в отличие от ТСН-5, температура плавления всегда остается постоянной, как при многократном термоциклировании на одном образце, так и на других образцах. На рис. 3.24 показаны три последовательно записанные кривые нагревания и охлаждения одного и того же образца  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  массой 0,5 г в интервале температур от  $-22^\circ\text{C}$  до  $62^\circ\text{C}$ .

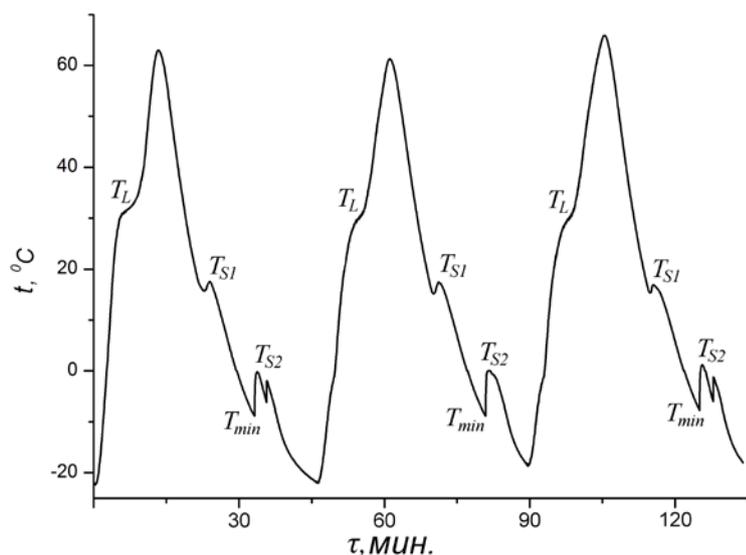


Рис. 3.24. Термограммы нагревания и охлаждения СН-10 массой 0,5 г.

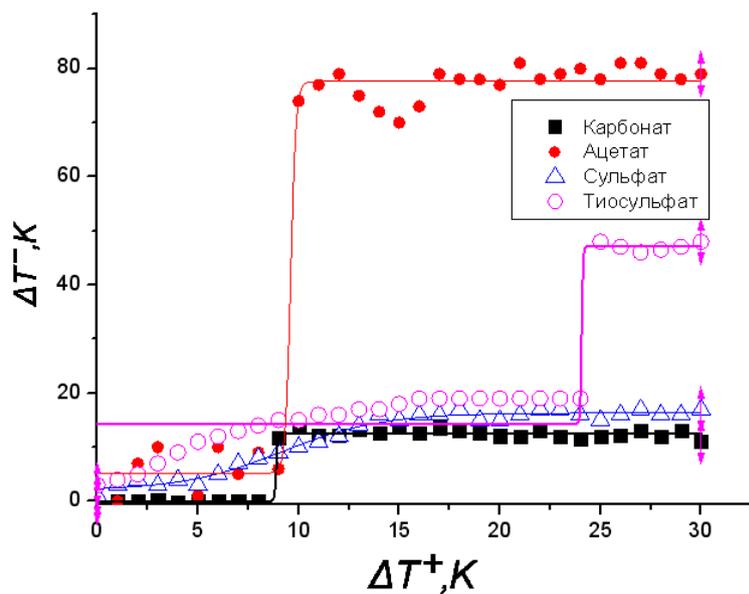
Видно, что температура плавления остается одной и той же ( $\sim 31-32^\circ\text{C}$ ), не зависящей от числа термоциклов (в отличие от ТСН-5). Кристаллизация же происходила в два этапа. Один из них в пределах  $T_{S1} = 18-19^\circ\text{C}$ , т.е. при переохлаждении  $13-14^\circ\text{C}$ . Второй экзотермический эффект фиксировался, начиная с  $(9\pm 1)^\circ\text{C}$ . Согласно литературным данным [30] сразу после плавления СН-10 должен перейти в раствор соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в собственной кристаллизационной воде. Очевидно, при нагревании СН-10 чуть выше  $T_L$  кристаллогидрат распадается не полностью по схеме  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ , а с образованием метастабильной фазы  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  по схеме  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{мет.}) + 3\text{H}_2\text{O}$ . Эта метастабильная фаза имеет температуру кристаллизации  $\approx 23^\circ\text{C}$ , близкую к  $T_{S1}$ . При дальнейшем охлаждении системы СН-7 – вода при  $T_{\min}$  происходит экзотермический фазовый переход СН-7  $\rightarrow$  СН-10 с реакцией гидратации:



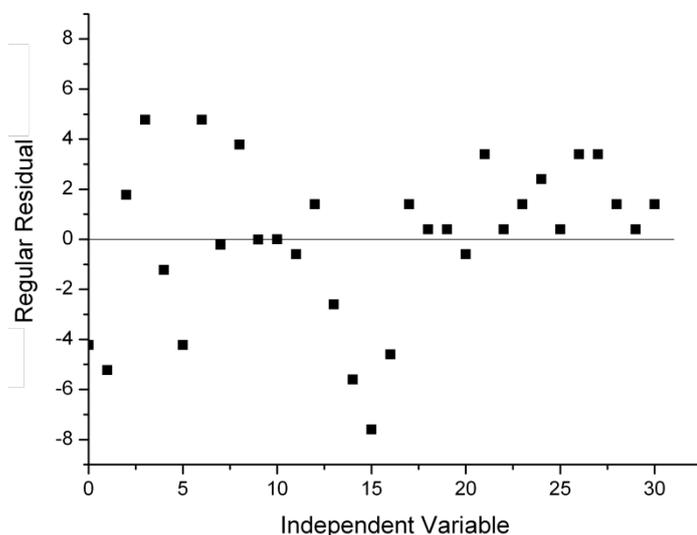
О том, что в результате образуется кристаллогидрат СН-10, свидетельствует следующая термограмма, из которой следует, что плавление снова происходит при температуре плавления  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , т.е. при  $\approx 32^\circ\text{C}$ .

в) сравнительный анализ влияния перегрева жидкой фазы на переохлаждение при кристаллизации кристаллогидратов АН-3, КН-10, СН-10 и ТСН-5.

На рис. 3.25 приведены графики зависимости  $\Delta T^-$  от  $\Delta T^+$  для четырех кристаллогидратов на основании многократного термоциклирования в одинаковых условиях эксперимента. Переохлаждения  $\Delta T^-$  отсчитывались от температуры плавления соответствующего вещества, а для гидрата ТСН-5 относительно температуры плавления ТСН-4.



а



б

Рис. 3.25. Зависимость предкристаллизационного переохлаждения от величины предварительного перегрева для исследуемых кристаллогидратов (а) и средние квадратичные отклонения (б).

Видны общие для всех кристаллогидратов закономерности:

- с увеличением степени перегрева жидкой фазы средние переохлаждения увеличиваются;

- каждое вещество имеет некий условный предел  $\Delta T_K^+$  перегрева, после которого при охлаждении происходит быстрый переход от относительно небольших переохлаждений к большим;

- дальнейший перегрев жидкой фазы выше  $\Delta T_K^+$  не влияет на степень переохлаждения при НРВК;

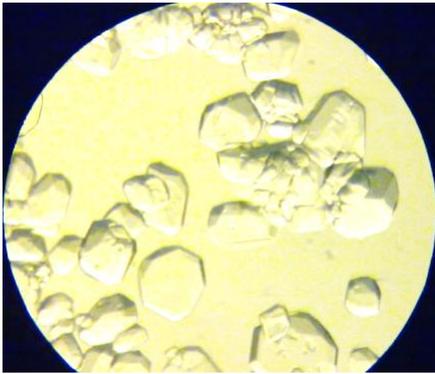
- после слабых прогревов  $\Delta T^+ < \Delta T_K^+$  и охлаждении, наблюдается квазиравновесная кристаллизация (КРК), а при  $\Delta T^+ > \Delta T_K^+$  - НРВК.

Отличительной особенностью АН-3 и ТСН-5 является глубокое переохлаждение ( $80^\circ$  и  $48^\circ$  соответственно), а у КН-10 и СН-10 существенно меньше ( $14^\circ$  и  $16^\circ$  соответственно). Подобное различие, по-видимому, связано со структурой твердой и жидкой фаз соответствующего вещества, а также процессами дегидратации жидкой фазы. При сопоставлении переохлаждений можно заметить, что большими переохлаждениями обладают кристаллогидраты с небольшим содержанием молекул воды (АН-3 и ТСН-5), малыми – с большим содержанием молекул воды (СН-10 и КН-10). При этом прослеживается закономерное уменьшение переохлаждений с ростом числа молекул  $H_2O$  в кристаллогидрате.

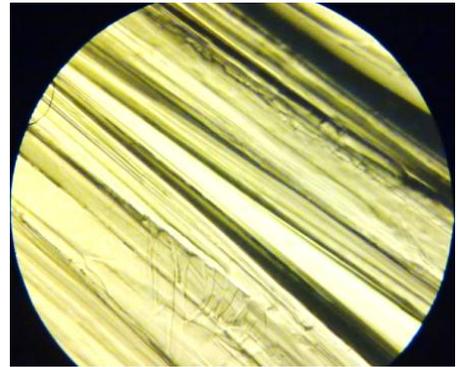
Переход от КРК с малыми переохлаждениями к НРВК с большими переохлаждениями связан с тем, что при слабых прогревах выше  $T_L$  в жидкой фазе остаются кристаллоподобные кластеры. Тогда при охлаждении имеет место равновесная кристаллизация. При больших прогревах эти кластеры могут разрушаться и при охлаждении подобной жидкости процесс восстановления связей требует определенного инкубационного периода и наблюдаются большие переохлаждения. Об этом свидетельствуют структурные изменения кристаллогидратов в процессе нагревания и охлаждения (см. таблицу 3.4 и рис. 3.26 – 3.28).

Таблица 3.4. Структурные превращения в кристаллогидратах при нагревании без испарения и охлаждения [27, 30-33, 41, 71, 75].

Кристаллогидрат	Нагрев		Охлаждение	
	Плавление и дегидратация		После слабого прогрева и КРК	После слабого прогрева и НРВК
ТСН-5	$\alpha\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{48,5^\circ\text{C}}$ $\rightarrow \beta\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{мет}) \xrightarrow{>48,5^\circ\text{C}}$ $\rightarrow \beta\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{мет}) + \text{H}_2\text{O}$ $\xrightarrow{\text{до } 65^\circ\text{C}}$ $\rightarrow \alpha\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{>65^\circ\text{C}}$ $\rightarrow \alpha\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 4,5\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{>70^\circ\text{C}}$ $\rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$		$\beta\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{мет}) \xrightarrow{30^\circ\text{C}}$ $\beta\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{мет}) + \text{H}_2\text{O}$	от $T < 65^\circ\text{C}$ $\alpha\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \beta\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ , или от $T > 70^\circ\text{C}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{мет}) + \text{H}_2\text{O}$
КН-10	$\alpha\text{-Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{стаб}) \xrightarrow{\sim 32^\circ\text{C}}$ $\rightarrow \beta\text{-Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{мет}) + 3\text{H}_2\text{O}$ $\xrightarrow{T > 36^\circ\text{C}}$ $\rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 9\text{H}_2\text{O}$		$\alpha\text{-Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{мет}) \xrightarrow{32^\circ\text{C}}$ $\rightarrow \alpha\text{-Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или $\beta\text{-Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\xrightarrow{32^\circ\text{C}}$ $\rightarrow \alpha\text{-Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{стаб})$	$\alpha\text{-Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \alpha\text{-Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
АН-3	$\alpha\text{-Na}_2\text{CH}_3\text{OO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{стаб}) \xrightarrow{60^\circ\text{C}}$ $\rightarrow \beta\text{-Na}_2\text{CH}_3\text{OO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{мет}) + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\xrightarrow{>100^\circ\text{C}}$ $\rightarrow \text{Na}_2\text{CH}_3\text{OO} + 3\text{H}_2\text{O}$		$\beta\text{-Na}_2\text{CH}_3\text{OO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{мет}) \xrightarrow{66^\circ\text{C}}$ $\rightarrow \alpha\text{-Na}_2\text{CH}_3\text{OO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{стаб})$	восстановление разрушенных связей между молекулами $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{OO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
СН-10	$\alpha\text{-Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{стаб}) \xrightarrow{32,4^\circ\text{C}}$ $\rightarrow \beta\text{-Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{мет}) \xrightarrow{T > 32,4^\circ\text{C}}$ $\rightarrow \alpha\text{-Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$		$\alpha\text{-Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{мет}) \xrightarrow{32,4^\circ\text{C}}$ $\rightarrow \beta\text{-Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{стаб})$ или $\beta\text{-Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\xrightarrow{32,4^\circ\text{C}}$ $\rightarrow \alpha\text{-Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{стаб})$	$\alpha\text{-Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \alpha\text{-Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

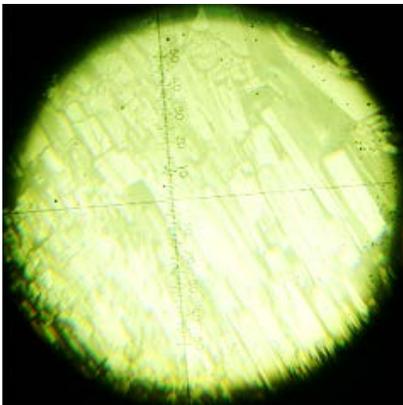


а

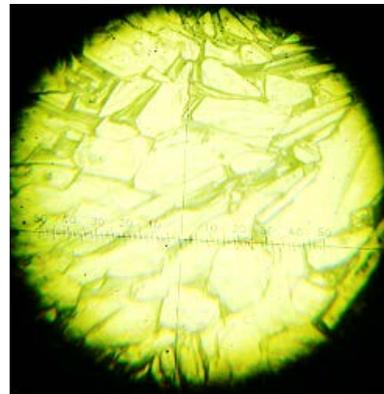


б

Рис. 3.26. Фотографии кристаллов  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , сформированных из непереохлажденной (а) и переохлажденной (б) жидкости,  $\times 200$ .



а



б

Рис. 3.27. Фотографии кристаллов  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , полученных из слабо прогретой жидкости (а) и из сильно перегретого раствора (б),  $\times 200$ .

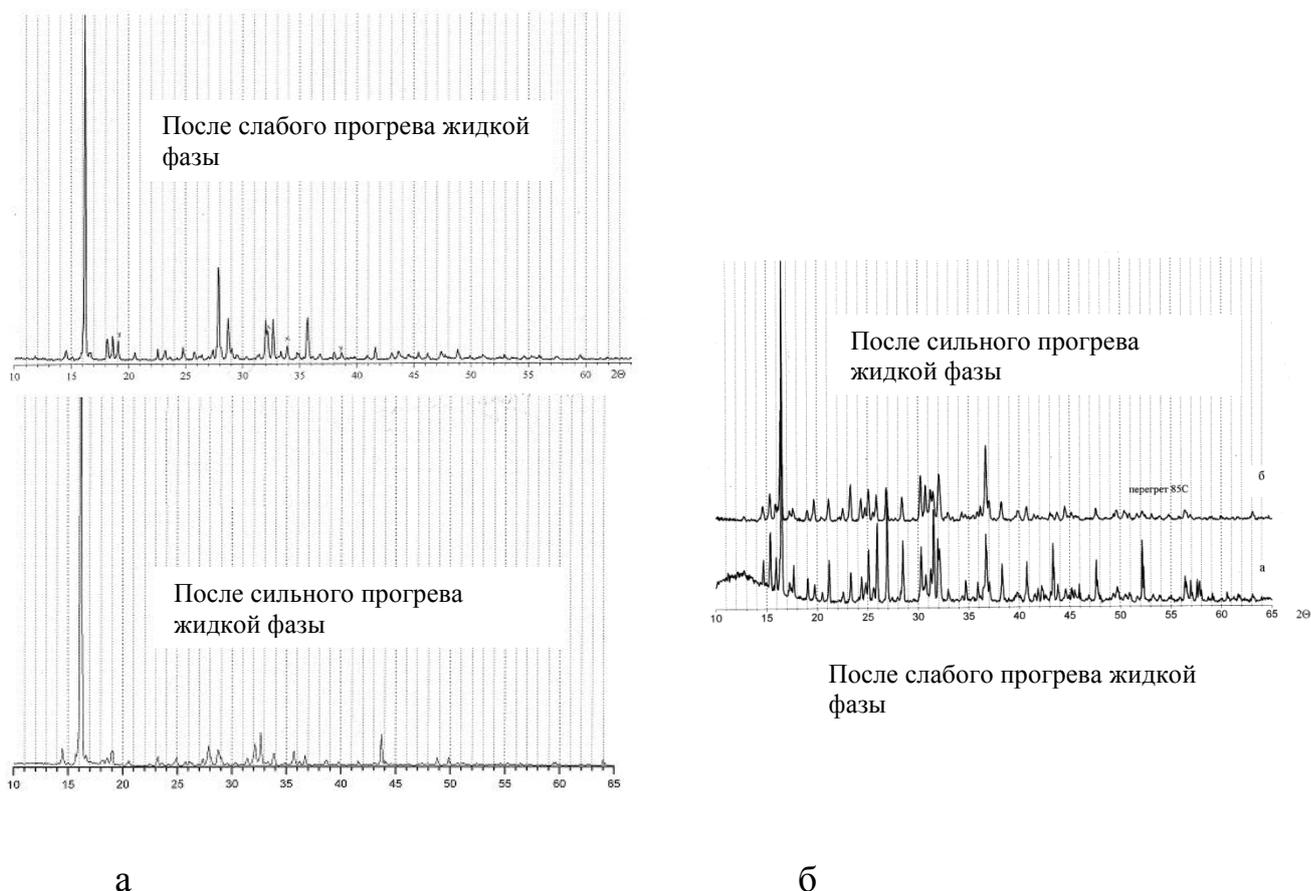


Рис. 3.28. Рентгенограммы СН-10 (а) и ТСН-5 (б), полученные для кристаллогидратов, закристаллизовавшихся при различных условиях.

### 3.5. Электрические свойства кристаллогидратов

Кристаллогидраты в расплавленном состоянии представляют собой водные растворы солей в собственной кристаллизационной воде [69], а водные растворы солей являются электролитами с различной концентрацией диссоциированных молекул. Очевидно, фазовые переходы должны влиять на величину электропроводности кристаллогидратов.

Интерес представляет изучение изменения электропроводности в процессе фазовых переходов. В связи с этим была исследована температурная зависимость удельной электрической проводимости  $\sigma$  в твердом и жидком состояниях с учетом процессов плавления и кристаллизации кристаллогидратов в переменном электрическом поле. Для измерения электропроводности электролитов

применяют, в основном, переменный ток звуковой частоты, чтобы не было изменения концентрации раствора вследствие электролиза и поляризации электродов, вызывающих изменение сопротивления. Ионы должны колебаться около электродов, но не разряжаться на них.

В качестве примеров были выбраны кристаллогидраты солей КН-10 и ТСН-5, имеющие противоположную температурную растворимость. Результаты исследования электропроводности кристаллогидратов КН-10 приведены на рис. 3.29.

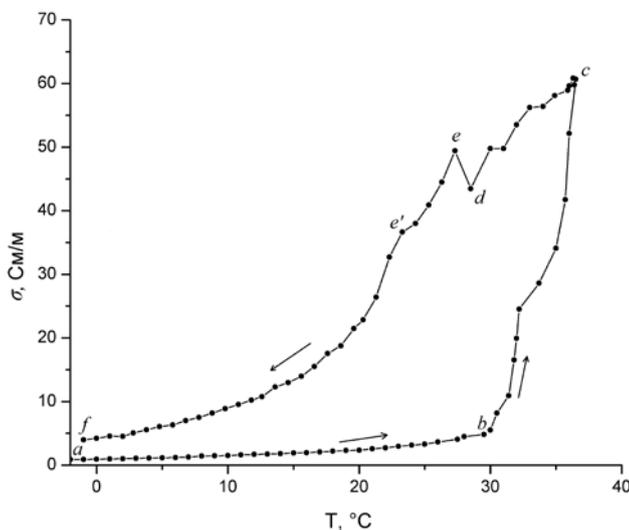


Рис. 3.29. Температурная зависимость электрической проводимости КН-10 при нагревании и охлаждении вблизи температуры плавления. Стрелками показаны направления нагревания и охлаждения.

На графике температурной зависимости проводимости КН-10 (рис. 3.29) видны области нагревания твердой фазы (ab), плавления (bc), охлаждения жидкой фазы (cd) нервно-взрывной кристаллизации (de), охлаждение оставшейся незакристаллизованной жидкости (ee') и охлаждение полностью затвердевшего кристаллогидрата (e'f). Установлено, что в процессе нагревания твердой фазы электропроводность незначительно выросла от  $\sim 5$  См/м при  $-3^\circ\text{C}$  до  $\sim 25$  См/м вблизи  $30^\circ\text{C}$ . При плавлении в интервале от  $30^\circ$  до  $33^\circ\text{C}$  удельная электропроводность резко увеличивалась примерно на порядок. Далее, в переохлажденной фазе (cd) электропроводность постепенно падала от 65 См/м до 45 См/м. Следует отметить, что на начальной стадии взрывной кристаллизации (на участке de), соответствующей взрывному характеру затвердевания, электропроводность увеличилась. Это явление вполне объяснимо. При взрывной

кристаллизации количество жидкого кристаллогидрата уменьшается, однако, большая часть всего объема остается незакристаллизованной (см. табл. 3.1). При этом на взрывном этапе кристаллизации резко возрастает температура образца, что приводит к увеличению подвижности ионов и частичному расплавлению твердой фазы за счет выделившейся поверхностной энергии. Таким образом, проводимость кратковременно возрастает, а затем уменьшается по мере уменьшения доли жидкой фазы при кристаллизации и понижении температуры образца.

По мере охлаждения затвердевшего кристаллогидрата электропроводность экспоненциально уменьшалась и становилась почти равной электропроводности образца в начале эксперимента. Сравнивая кривые  $\sigma(T)$  при нагревании и охлаждении, обнаруживается гистерезисный эффект с петлей abcdee'f.

Установленный гистерезис проводимости, возможно, связан с различной концентрацией носителей зарядов и их подвижностью при нагревании и охлаждении.

Гистерезис электропроводности обнаруживается и при изучении ТСН-5. (рис. 3.30). Как и для КН-10 электропроводность жидкой фазы ТСН-5 была выше электропроводности твердой. Однако, в отличие от гистерезиса для КН-10 кривые  $\sigma(T)$  ведут себя иначе: если кривые нагревания и охлаждения твердой фазы мало отличаются друг от друга, то линия на участке bc, соответствующая плавлению и нагреванию жидкой фазы лежит существенно выше линии на участке cde, соответствующей охлаждению и кристаллизации жидкой фазы.

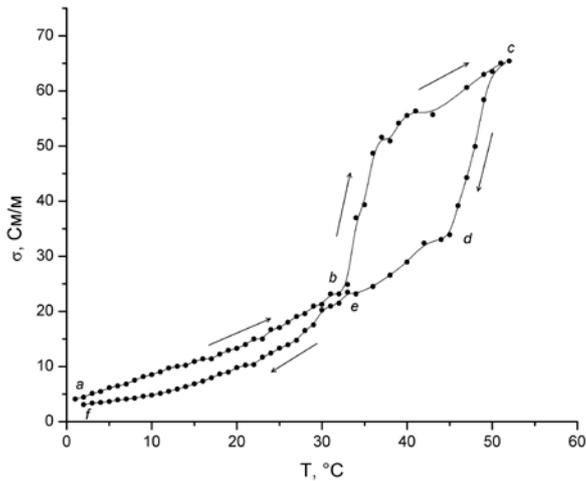


Рис. 3.30. Температурная зависимость электрической проводимости ТСН-5 при нагревании и охлаждении вблизи температуры плавления.

Очевидно, это связано с тем, что под действием электрического поля ТСН-5 частично дегидратируется с образованием кристаллогидрата ТСН-4, имеющего температуру плавления  $\sim 31^\circ\text{C}$ , аналогично тому, что происходило с ним во втором и последующих циклах нагревания без воздействия электрического поля (см. §3.4).

Анализируя форму петли, можно предложить два механизма переноса зарядов. В твердом состоянии основной механизм – это перенос протона  $\text{H}^+$  по каналам, занятым молекулами воды, а в жидком состоянии – за счет подвижности ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

Установленные гистерезисные явления коррелируют с термическими гистерезисными явлениями, описанными в §3.4.

Наличие электрической проводимости у кристаллогидратов в твердом состоянии, скорее всего, связано с линейными цепочками Н-связей, которые могут служить каналами проводимости [69]. А поскольку в переохлажденной жидкости существуют лишь разрозненные кластеры, отдельным носителям заряда необходимо затрачивать большее время и энергию при перемещении к электроду.

### ВЫВОДЫ К РАЗДЕЛУ 3

1. Методами ТГА и ДСК изучены дегидрационные процессы в кристаллогидратах КН-10, АН-3, СН-10 и ТСН-5. Определены интервалы температур для изучения процессов плавления и кристаллизации этих веществ.

2. Разработана методика расчета кинетических и термодинамических параметров фазовых превращений (скорость массовой кристаллизации, степень переохлаждения при НРВК, температурная скорость взрывной кристаллизации, константа скорости коагуляции зародышей, степень кристалличности, скорость зародышеобразования, кинетические размеры зародышей и работы их образования, энтальпии зародышеобразования, коагуляции и докристаллизации и т.д.).

3. Методами ЦТА и ДТА изучена кинетика кристаллизации КН-10 и АН-3 и некоторые теплофизические особенности при плавлении и кристаллизации СН-10 и ТСН-5 из собственной кристаллизационной воды.

4. Для всех кристаллогидратов установлено влияние температуры прогрева жидкой фазы на предкристаллизационные переохлаждения, характер кристаллизации от равновесной к неравновесно-взрывной и структуру кристаллов. Доказан скачкообразный переход от равновесной кристаллизации без переохлаждения к неравновесно-взрывной с соответствующим переохлаждением в зависимости от степени предварительного прогрева жидкой фазы.

5. На основании экспериментов предложены модели молекулярных превращений в процессе фазовых переходов и химических реакций (гидратации и дегидратации).

6. Для ТСН-5 установлена зависимость температуры плавления от числа термоциклов. Если в первом цикле температура была стандартной ( $48^{\circ}\text{C}$ ), то после кристаллизации и нагрева в последующих циклах температура плавления понижалась до  $\sim 31^{\circ}\text{C}$ . Разработана схема изменения энергий Гиббса от температуры, характеризующая установленное явление.

7. Проведены структурные исследования методами оптической микроскопии, рентгеноструктурного анализа и визуального наблюдения, свидетельствующие о различных механизмах кристаллизации растворов в разных условиях.

8. Проанализированы условия возникновения термического гистерезиса в кристаллогидратах. Установлены две разновидности ТГ-I и ТГ-II. ТГ-I

возникает при сравнении равновесного процесса кристаллизации с неравновесным (при этом температура плавления совпадает с равновесной температурой кристаллизации  $T_S=T_L$ . ТГ-II возникает при  $T_S<T_L$ ).

9. Для КН-10 и ТСН-5 отмечена корреляция между температурным гистерезисом и гистерезисом электропроводности.

## РАЗДЕЛ 4. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

В данном разделе приведены результаты исследований кинетики кристаллизации воды и водных растворов солей натрия. Кинетика кристаллизации воды приведена ввиду того, что вода входит как компонент во все исследуемые кристаллогидраты, причем содержание воды в растворе намного больше содержания соли. Очевидно, что при подобных составах необходимо учитывать кинетику кристаллизации воды.

### 4.1. Особенности плавления и кристаллизации воды

Процессу кристаллизации воды уделено достаточно большое внимание [54, 59-61]. Однако, ввиду того, что вода входит как компонент во все кристаллогидраты, было проведено исследование процессов плавления и кристаллизации воды.

Исследовали дважды перегнанную дистиллированную воду в тех же условиях, что и кристаллогидраты. Ниже приведены две термограммы, записанные последовательно методами ЦТА (рис.4.1) и ДТА (рис.4.2) для воды массой 0,5 г в интервале температур от  $-18^{\circ}\text{C}$  до  $+18^{\circ}\text{C}$ . Они характеризуют плавление и кристаллизацию из переохлажденного состояния, а также свидетельствуют о структурных перестройках в жидкой воде выше температуры плавления.

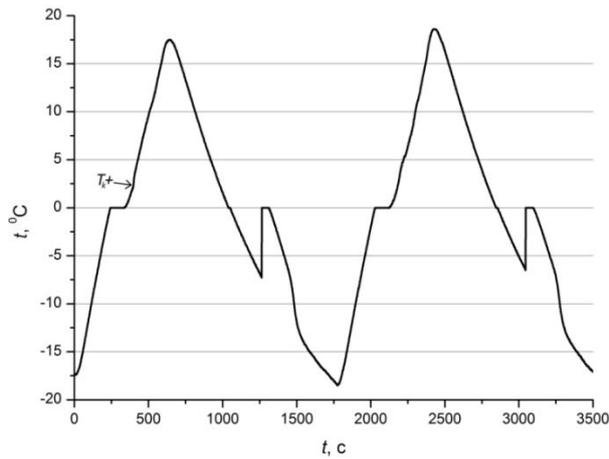


Рис. 4.1. Термограммы нагревания и охлаждения воды, характеризующие стабильность переохлаждений при кристаллизации.

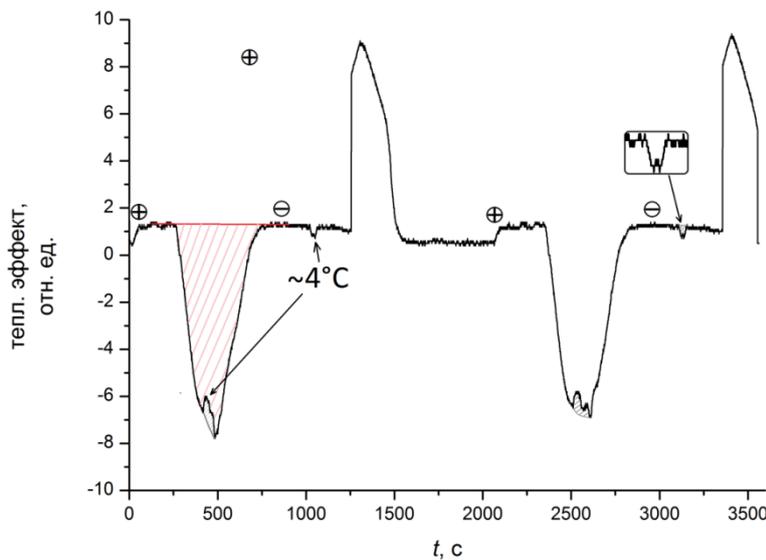


Рис. 4.2. ДТА-граммы, характеризующие плавление и кристаллизацию воды. Знаками “+” и “-”, отмечены моменты включения и выключения печи.

Кроме эффектов, связанных с плавлением и кристаллизацией, на кривых нагревания и охлаждения фиксируются небольшие пики при температуре  $T_k^+ \approx 4^\circ\text{C}$ . Причем, при нагревании они схожи по форме с экзо- а при охлаждении с эндо- процессами. Особенно это заметно на ДТА-граммах на рис. 4.2. Оценка тепловых эффектов второго типа показывает, что они составляют порядка 10 Дж, что почти в 17 раз меньше теплоты плавления ( $\approx 170\text{Дж}$ ). Из литературы [61] известно, что температура  $3,98^\circ\text{C}$  является особой для воды: при нагревании от  $0^\circ\text{C}$  до  $T_k^+$  ее плотность увеличивается, а при нагревании выше  $T_k^+$  - уменьшается (рис. 4.3).

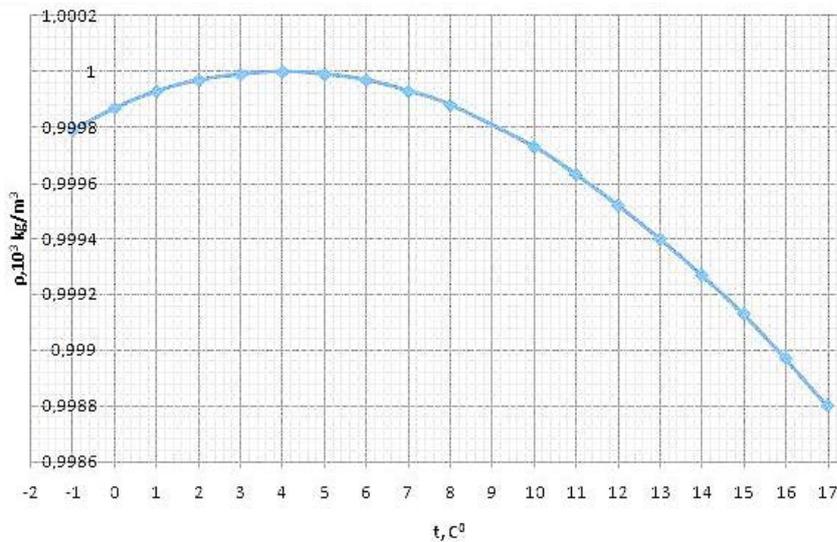


Рис.4.3.  
Зависимость плотности  
воды от температуры  
[77-78].

В относительно недавно опубликованной работе [60] выдвинута идея, объясняющая подобное поведение воды при нагревании от 0 до 4°C. Согласно предложенной модели вода содержит кластеры в виде пустотелых многогранников, в вершинах которых находятся молекулы воды, а ребрами служат водородные связи. При повышении температуры конкурируют два процесса: уменьшение водородных связей и сжатие кластеров. Предполагается, что до 3,98°C последний процесс доминирует над увеличением водородных связей, что в итоге приводит к увеличению плотности воды. Если эта теория верна, то динамика изменения плотности воды от температуры должна иметь монотонный характер, как на рис. 4.3. Тогда как эффекты (рис. 4.1 и 4.2) указывают на скачкообразный характер перехода от одного состояния к другому при  $T_k^+ \approx 4^\circ\text{C}$ , напоминающий фазовый переход I рода.

При изучении влияния температуры прогрева на последующий характер кристаллизации при охлаждении была выявлена еще одна особенность температуры  $T_k^+$ . Как и в работах [58, 59, 61] было установлено, что недогретая до  $\sim 4^\circ\text{C}$  вода при охлаждении кристаллизовалась по типу КРК практически с отсутствием переохлаждения, тогда как вода прогретая выше 4°C при охлаждении кристаллизовалась неравновесно по типу НРВК (рис. 4.4).

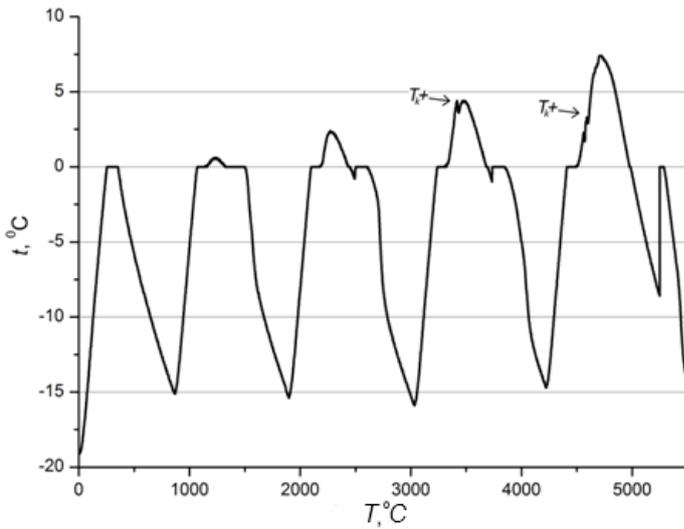


Рис. 4.4. Термограммы, характеризующие переход от квазиравновесной кристаллизации к неравновесной в зависимости от величины прогрева воды.

На основании многократного термоциклирования воды нами построен график зависимости величины переохлаждения  $\Delta T^-$  от температуры прогрева воды (рис. 4.5), свидетельствующий о скачкообразном переходе от КРК к НРВК и постоянстве переохлаждений при прогреве выше  $4^\circ\text{C}$ .

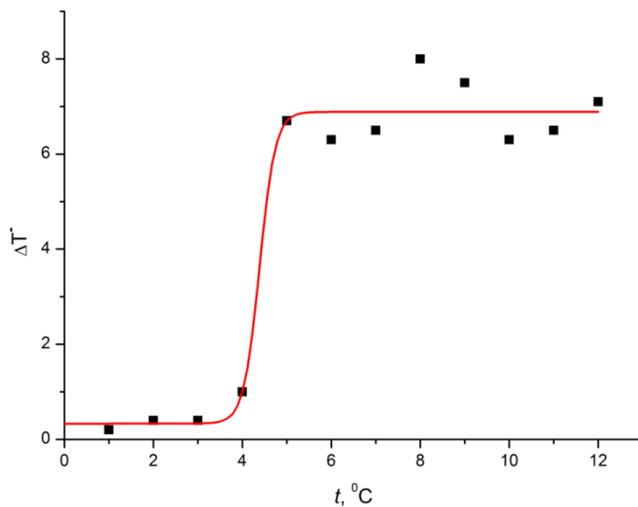


Рис. 4.5. Зависимость предкристаллизационного переохлаждения воды от температуры ее перегрева.

При анализе кривых нагревания и охлаждения с учетом неравновесной кристаллизации появляются признаки термического гистерезиса. Если линию охлаждения  $de_e k b a$  на рис. 4.1 записать в противоположном направлении относительно линии нагревания  $abcd$ , то получим петлю гистерезиса в виде треугольника (рис. 4.6). Подобный гистерезис относится лишь к этапу зародышеобразования, а не ко всему процессу кристаллизации (термический

гистерезис первого рода (ТГ-I)) [76]. Термический гистерезис обусловлен тем, что лед не перегревается выше  $0^{\circ}\text{C}$ , а вода при НРВК кристаллизуется из переохлажденного состояния.

Схема изменения энтальпий при ТГ-I (рис. 4.7) показывает, что общая энтальпия кристаллизации  $\Delta H_{SL}$  состоит из энтальпии зародышеобразования  $\Delta H_1$ , коагуляции  $\Delta H_2$  и докристаллизации  $\Delta H_3$ :  $\Delta H_{SL} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$ . Схема кругового процесса, связанного с изменениями энтальпий, показана на рис. 4.7.

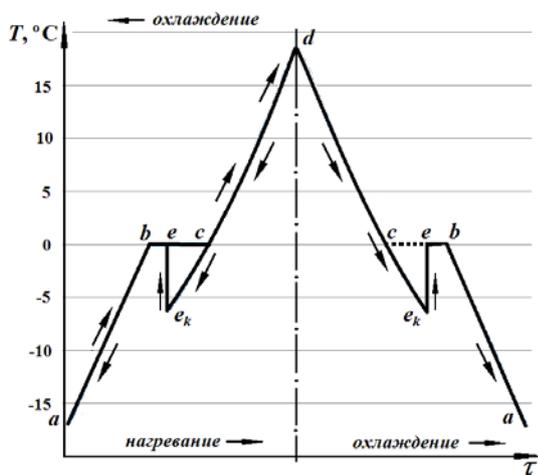


Рис. 4.6. Термический гистерезис при плавлении льда и неравновесной кристаллизации воды.

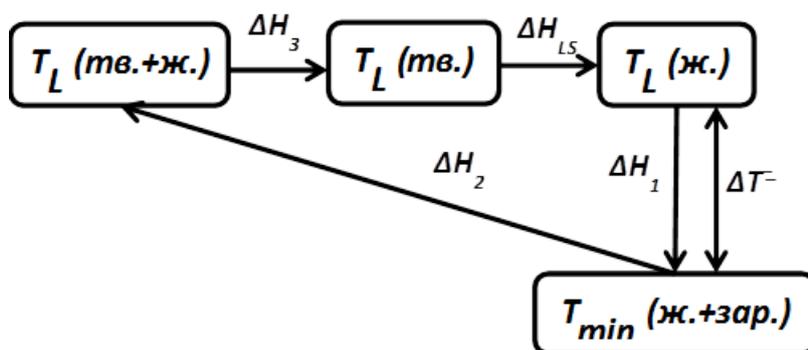


Рис. 4.7. Схема изменения энтальпий при формировании термического гистерезиса I рода.

Проанализируем поведение кривых нагревания ( $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$ ) и охлаждения ( $d \rightarrow e' \rightarrow e \rightarrow f \rightarrow d$ ), формирующих петлю гистерезиса (рис. 4.6) и покажем пути изменения энергий Гиббса при плавлении и кристаллизации (рис. 4.8).

Для анализа поведения энергий Гиббса рассмотрим кривые зависимости свободной энергии Гиббса от температуры для жидкой  $G_L(T)$  и твердой  $G_S(T)$  фаз

с учетом процесса зародышеобразования. В данном случае функция  $G_L(T)$  ниже температуры плавления должна приближаться к кривой  $G_S(T)$  по пути  $b \rightarrow e_k$  (рис. 4.8), поскольку она в данной области характеризует не идеальную жидкость, а смесь жидкого состояния с кристаллоподобными кластерами или зародышами.

Следует учитывать ещё одно немаловажное обстоятельство: весь процесс затвердевания состоит из трёх составных частей – зародышеобразования за инкубационный период  $\tau_1$ , коагуляции зародышей за время  $\tau_2$  и дальнейшего изотермической кристаллизации за время  $\tau_3$ .

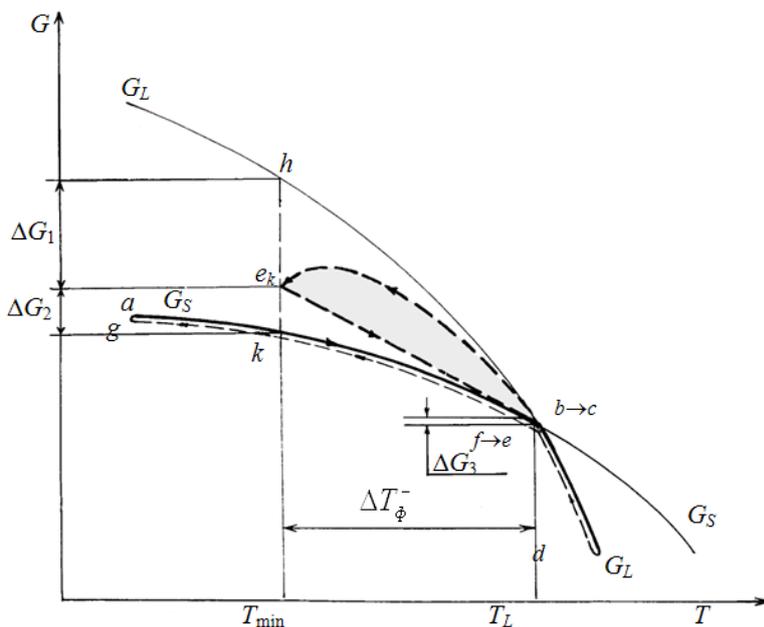


Рис. 4.8. Зависимость энергий Гиббса для жидкой ( $G_L$ ), твердой ( $G_S$ ) и жидко-твердой ( $G_{LS}$ ) фаз от температуры при термическом гистерезисе.

Коагуляции зародышей начинается только в случае достижения критической границы метастабильного состояния, т.е. температуры  $T_{min}$  в одной точке  $e_k$  с последующим быстрым подъёмом температуры до  $T_L$ . Поэтому остаётся один вариант, показанный на рис. 4.8. На этом рисунке отражены и три составные части изменения энергии Гиббса при затвердевании:  $\Delta G_1$  на этапе зародышеобразования;  $\Delta G_2$  на этапе коагуляции зародышей;  $\Delta G_3$  на этапе докристаллизации. В данном случае проявляется своеобразная петля (см. замкнутую заштрихованную область, ограниченную пунктиром), свидетельствующая о гистерезисном характере изменения энергий Гиббса, т.к.

при нагревании они меняются по направлению  $a \rightarrow b(c) \rightarrow d$ , а при охлаждении по направлению  $d \rightarrow e_k \rightarrow e(f) \rightarrow a(g)$ .

#### 4.2. Кристаллизация десятиводного карбоната натрия из водного раствора [71]

Из диаграммы состояния  $H_2O - Na_2CO_3$  (рис. 4.9) следует, что синтез кристаллогидрата  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  осуществим из заэвтектической области: от эвтектической точки с координатами  $T_3 = -2,1^\circ C$  и концентрацией карбоната натрия 5,75 масс.% до раствора  $H_2O + 31,2$  масс.%  $Na_2CO_3$ , соответствующего стехиометрическому составу кристаллогидрата  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  [25].

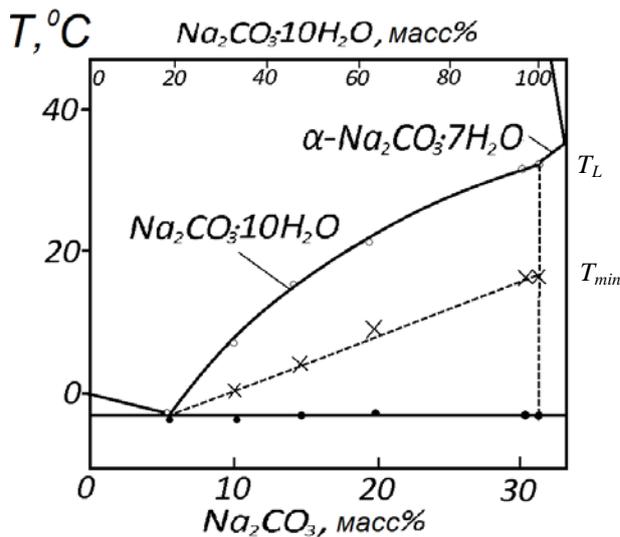


Рис.4.9. Диаграмма состояния системы  $H_2O - Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  с указанием температур ликвидуса ( $\circ$ ), солидуса ( $\bullet$ ) и минимальных температур  $T_{min}$  ( $\times$ ) на момент начала кристаллизации из переохлажденного состояния.

Растворы карбоната натрия получали в следующей пропорции: вода + 5,75(I), 10(II), 15(III), 20(IV), 31,2(V) масс %.  $Na_2CO_3$ . Раствор V, соответствующий стехиометрическому составу кристаллогидрата  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ , был описан в параграфе 3.2. На рис. 4.10 приведены выборочные термограммы в данной системе. Перечисленные точки нанесены на диаграмму состояния  $H_2O - Na_2CO_3$  (рис. 4.9). Видно, что они хорошо ложатся на линии ликвидуса и солидуса диаграммы состояния  $H_2O - Na_2CO_3$  [30].

Набор точек  $T_{\min}$  позволил выделить метастабильную область при синтезе кристаллогидратов  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  из водных растворов, приходящихся на заэвтектическую часть диаграммы. При этом установлено, что величина переохлаждения  $\Delta T$  относительно линии ликвидус закономерно уменьшается от  $13^\circ$  для КН-10 (V) до нуля для эвтектики (I) по мере увеличения концентрации воды в растворе.

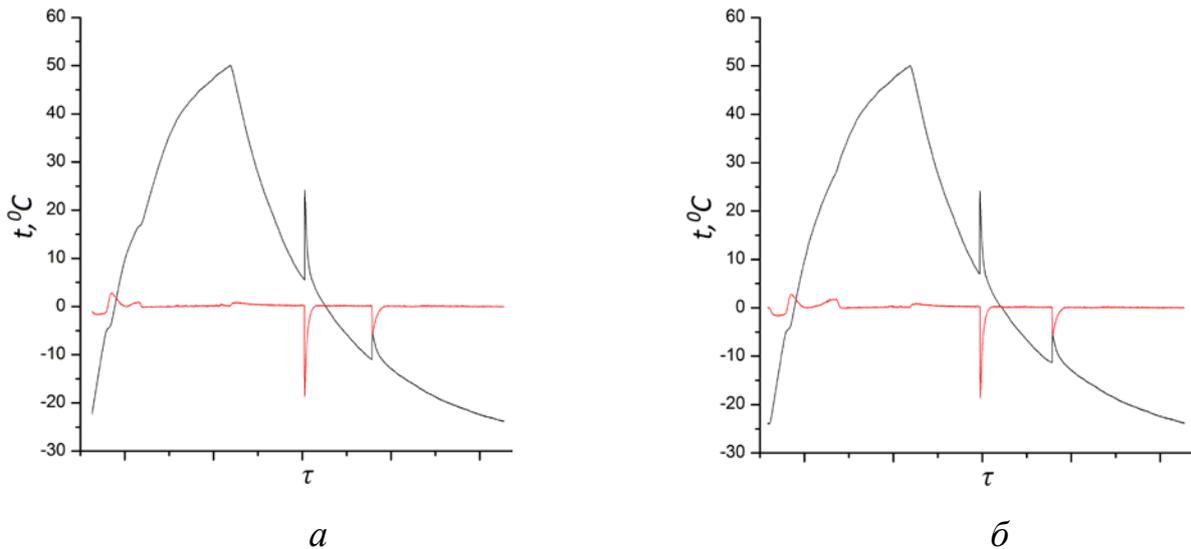


Рис. 4.10. Термограммы нагревания и охлаждения растворов в системе  $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{CO}_3$  (70% масс.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (а), 90% масс.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (б)).

#### 4.3. Система $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [79-80]

а) диаграмма состояния вода – пятияводный тиосульфат натрия.

В литературе [30] диаграмма состояния вода – ТСН в части, касающейся подсистемы вода – кристаллогидрат ТСН-5 (рис.4.11) строится исходя из того, что температура плавления ТСН-5 составляет  $T_{L1}=48,5^\circ\text{C}$ . Однако, как показали наши эксперименты над ТСН-5, описанные в параграфе 3.4, температура плавления  $T_{L1}$  неустойчива к термоциклированию и снижается до температуры  $T_{L2}\approx 31^\circ\text{C}$ , которая устойчива к термоциклированию. В этой связи возникает вопрос: исходя из какой температуры следует строить равновесную диаграмму состояния вода – ТСН -5. Для этого были исследованы некоторые растворы в этой системе:

- эвтектический состав ( $\text{H}_2\text{O} + 49,3\%$  масс.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ );
- два заэвтектических состава ( $40\%$  масс. воды +  $60\%$  масс.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $20\%$  масс. воды –  $80\%$  масс.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ );
- были учтены результаты по кристаллогидрату ТСН-5 (§ 3.4)

Результаты показали, что, как и с чистым ТСН-5, температуры ликвидуса после первого термоцикла ложились на линию ликвидуса, приводимую в литературе [30]. Однако при следующем термоциклировании температуры начала плавления уменьшались. По этим повторным точкам построена дополнительная линия ликвидуса вода–ТСН-5 в заэвтектической области, начинающаяся от температуры плавления  $T_{L2} \approx 31^\circ\text{C}$  и заканчивающееся при эвтектической температуре  $T_3 \approx -12^\circ$ . При этом температуры солидуса оставались одинаковыми, как после первых, так и после последующих термоциклов.

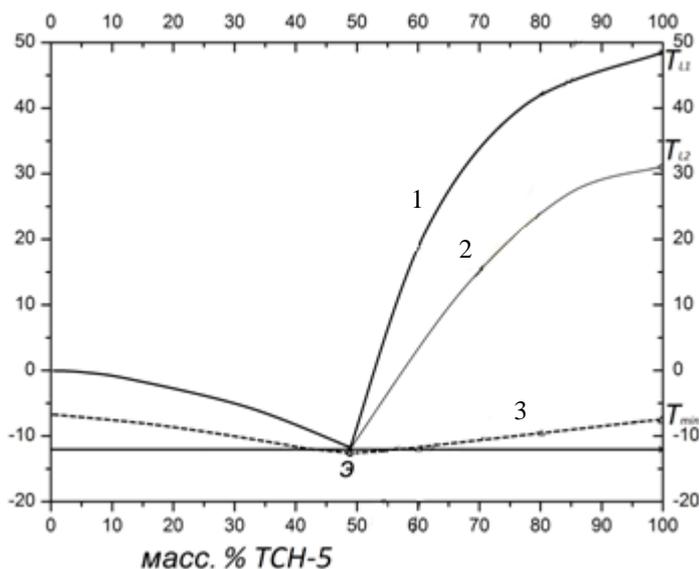


Рис. 4.11. Диаграмма состояния вода – ТСН-5 и вода – ТСН-4: 1 – линия ликвидуса в системе вода – ТСН-5, 2 – линия ликвидуса в заэвтектической области в системе вода – ТСН-4, 3 – граница метастабильности, линия солидуса.

В параграфе 3.4 было высказано предположение о том, что при  $T_{L2} \approx 31^\circ\text{C}$  образуется метастабильная  $\beta$ -фаза ( $\beta$ -  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Получается, что ниже первой линии ликвидуса (1) выпадают кристаллы  $\alpha$ -  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , а ниже второй линии ликвидуса – кристаллы  $\beta$ -модификации  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Тогда образуется вспомогательная диаграмма  $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (2).

Что касается переохлаждений, то независимо от порядка термоциклирования температуры  $T_{\min}$  начала кристаллизации оставались

неизменными. По точкам  $T_{\min}$  (см. пунктирную линию) была определена метастабильная зона в системах вода – ТСН-5 и вода – ТСН-4.

б) гистерезисные эффекты в системе  $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [76, 78].

Требования, предъявляемые к ТАМ, были перечислены в литературном обзоре. Однако, одно обстоятельство практически не принимается во внимание – это соотношение скоростей поглощения теплоты  $q_1$  и выделения теплоты  $q_2$ , где  $q_1 = Q_1/\tau_L$ ,  $q_2 = Q_2/\tau_S$  ( $Q_1$  и  $Q_2$  - теплоты плавления и кристаллизации,  $\tau_L$  и  $\tau_S$  - времена плавления и кристаллизации). Считается, что  $q_1 = q_2$  при любых вариантах кристаллизации. Однако эксперименты показывают, что это равенство соблюдается только при равновесной кристаллизации, происходящей при температуре затвердевания  $T_S$ , равной температуре плавления. Подобный вариант кристаллизации довольно редок и требует соблюдения специфических условий. Чаще всего реализуются ситуации, при которых температура начала кристаллизации гораздо ниже температуры плавления  $T_L$ , а теплоты не равны друг другу ( $q_1 \neq q_2$ ). Сравнивая теплофизические характеристики при нагревании и охлаждении с учетом прямого и обратного фазовых превращений, получаем «остаточные эффекты» в виде термических гистерезисов.

На рис. 4.12 приведены подобные термограммы для ТСН-5, записанные в прямом (abcd) и обратном (de<sub>k</sub>hkg) направлениях для равновесной кристаллизации (а), при неравновесной кристаллизации (в) и схемы соответствующих изменений энтальпий фазовых переходов (б, г). Как видим, петля термического гистерезиса kbchk второго типа (ТГ-II) формируется при сопоставлении процессов плавления при температуре  $T_L$  и равновесной кристаллизации при температуре  $T_S < T_L$ .

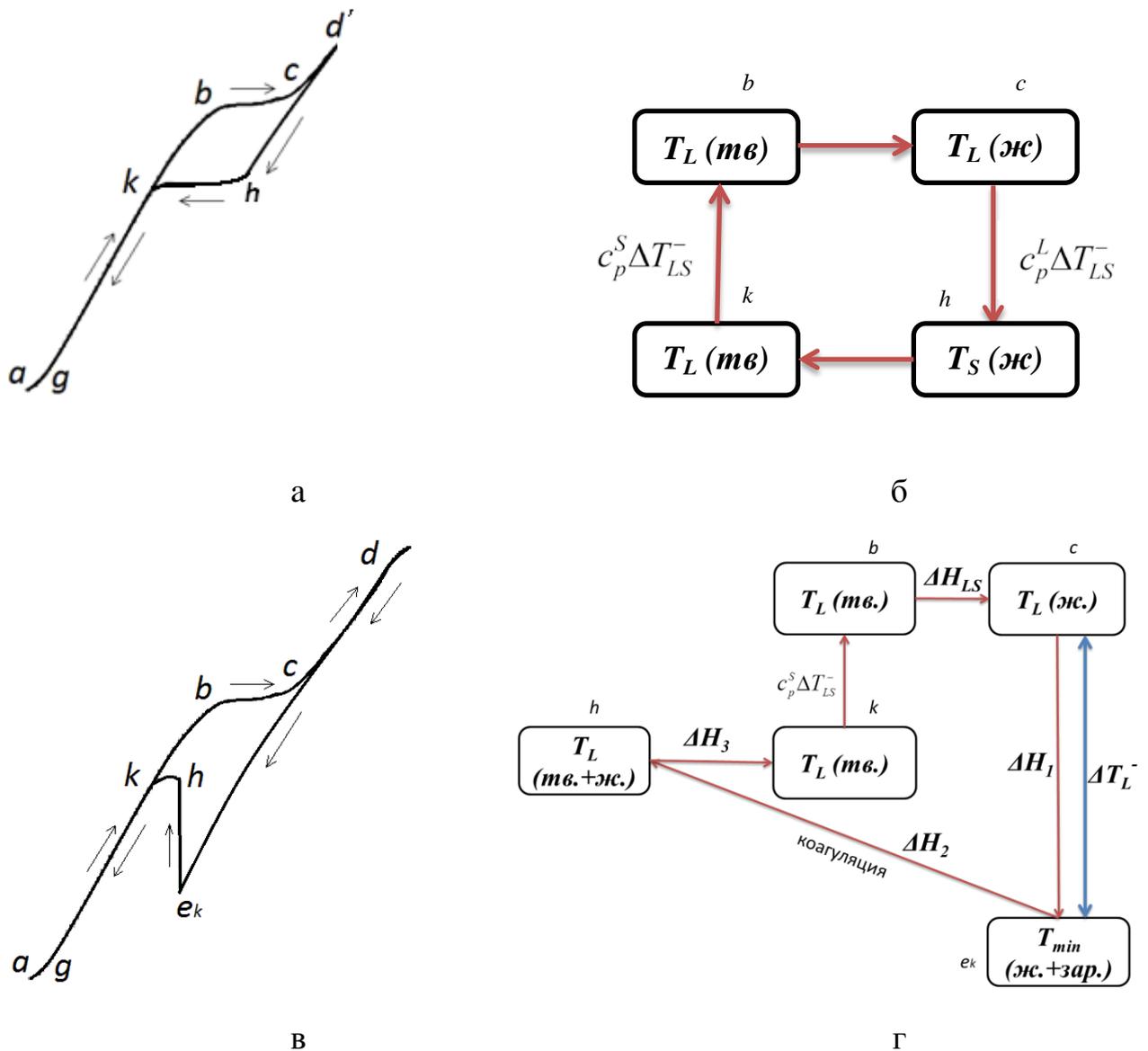


Рис. 4.12. Формирование петель гистерезиса при плавлении и кристаллизации ТСН-5 при равновесной кристаллизации (а), при неравновесной кристаллизации (в) и схемы соответствующих изменений энтальпий фазовых переходов (б, г).

Следует отметить, что ТГ-II возникает в случае кристаллизации слабо прогретых растворов (от точки с до точки d', рис.4.12 а). При охлаждении из точки d, лежащей выше d' формируется, так называемый, комбинированный гистерезис (рис. 4.12 в).

Учитывая, что плавление происходит равновесно с энтальпией  $\Delta H_L$ , а кристаллизация происходит в три этапа (зародышеобразование  $\Delta H_{L1}$ , коагуляция

зародышей  $\Delta H_{L2}$  и докристаллизация  $\Delta H_{L3}$ ), была разработана схема изменения энтальпий фазовых превращений ТСН-5 (рис. 4.13б) в соответствии с рис. 4.12 (а).

Рассмотрим гистерезисный эффект при плавлении и кристаллизации раствора вода+80% ТСН-5 для заэвтектической зоны. Нанесем на диаграмму схематические кривые нагревания  $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$  и охлаждения  $d \rightarrow e_k \rightarrow e \rightarrow b \rightarrow g$ , адаптированных к диаграмме состояния (см. рис.4.11). В результате вновь образуется петля гистерезиса  $c-e_k-e-c$ . Для смесей эвтектического типа плавление начинается при температуре солидуса  $T_s$ , (в точке  $b$ ) и заканчивается при нагревании при температуре ликвидуса (в точке  $c$ ). При охлаждении и равновесной кристаллизации, наоборот, кристаллизация начинается в точке  $c$  (ликвидус) и заканчивается в точке  $b$  (солидус). Неравновесная кристаллизация идет по пути  $c$  (ликвидус)  $\rightarrow e_k$  (минимальная температура  $T_{min}$  в области переохлаждения)  $\rightarrow e \rightarrow b$  (солидус). После анализа неравновесной кристаллизации температура должна подняться от точки  $e_k$  до точки  $e$  на линии  $bc$ . Для малых объемов либо больших скоростей охлаждения температура в данном случае поднимается лишь «частично», т.е. от  $e_k$  до  $h$ .

#### 4.4. Кристаллизация трехводного ацетата натрия из водного раствора [75]

В литературе [51] приводится диаграмма состояния вода – АН-3 (рис. 4.13). Ее неполнота связана с трудностями определения температур ликвидуса и солидуса из-за слишком вязкого состояния растворов, особенно близких к эвтектическим. Условно имеется тенденция к образованию диаграммы эвтектического типа. Кроме того, наблюдается уменьшение переохлаждений как в до-, так и в заэвтектической областях. Однако нет полной картины самой диаграммы и метастабильных областей. Нами была сделана попытка построения этих границ. Для этого были выбраны следующие растворы, содержащие 10, 20, 30,40, 50, 60, 70, 80, и 90 масс. % АН-3. Эксперименты показали, что, как и в работе [51], наблюдается резкое понижение границ метастабильности (температур  $T_{min}$ ) как со стороны доэвтектических, так и заэвтектических растворов.

Возможно, что такое поведение растворов связано с их переходом в стеклообразное состояние при низких температурах.

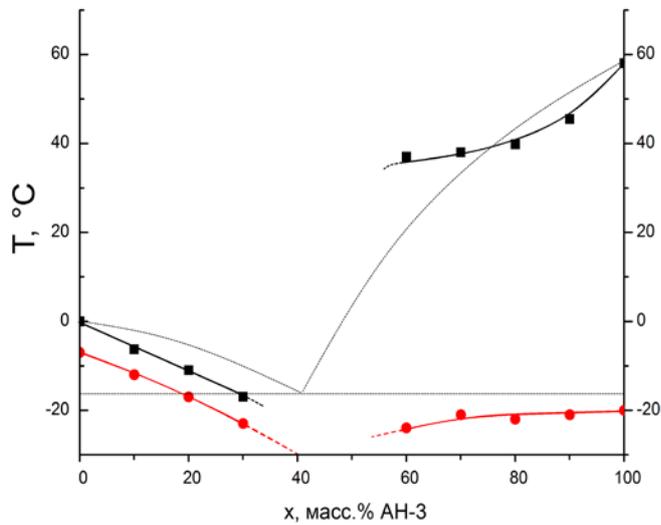


Рис. 4.13. Экспериментальные точки (■) вблизи температур ликвидуса на диаграмме состояния  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и границы метастабильности переохлажденных растворов (●).

Как видно из этих данных, существенным недостатком АН-3 и его водных растворов в отношении их использования в качестве ТАМ можно назвать глубокие переохлаждения жидкой фазы, характеризующие переход в новую форму конденсированного состояния, а именно в аморфную.

#### 4.5. О системе $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Данная система была ранее изучена [80]. Однако, учитывая появление метастабильных фаз в водных растворах сульфата натрия (см. §3.4), возникла задача проведения дополнительных исследований границ метастабильности в системе вода – сульфат натрия. Равновесная диаграмма вода – СН-10 строится по температурам плавления воды ( $0^\circ\text{C}$ ), СН-10 ( $32,4^\circ\text{C}$ ), солидуса и ликвидуса при нагревании образцов в данной системе. Она является диаграммой эвтектического типа с эвтектической температурой  $\sim -1,5^\circ\text{C}$  (рис. 4.14) [30] с эвтектикой  $E_1$ , при концентрации 12 масс. %  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

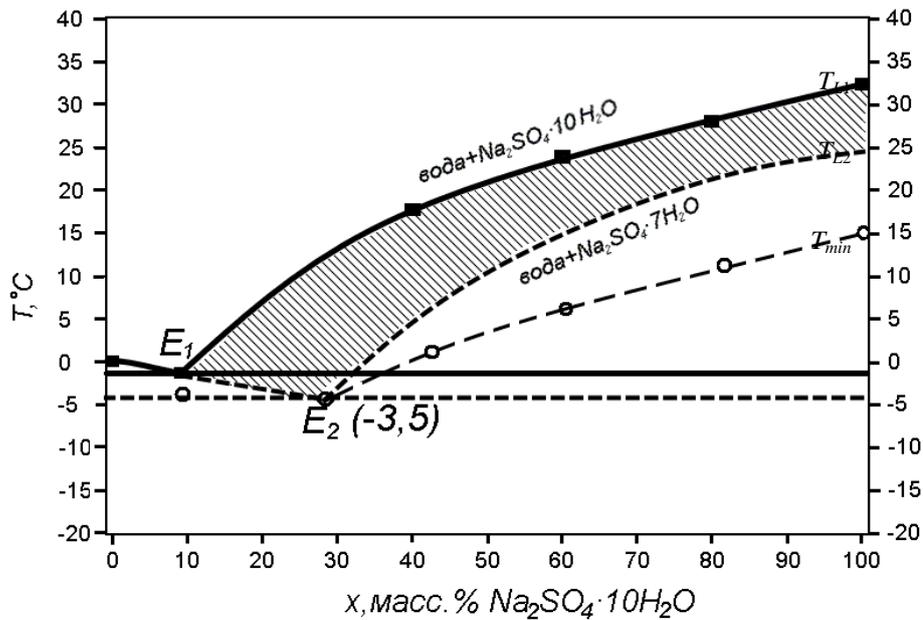


Рис. 4.14. Диаграммы состояния вода – СН-10, вода – СН-7.

На этом же рисунке показана т.н. «метастабильная» диаграмма вода – семиводный сульфат натрия (СН-7), исходя из температуры кристаллизации СН-7 ( $T_{L2} \approx 25^\circ\text{C}$ ). Координаты эвтектики  $E_2$  в системе вода – СН-7:  $-3,5^\circ\text{C}$ , при концентрации 28 масс.% СН-10. Как показали наши эксперименты, кристаллогидрат  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  плавится при  $T_{L1} \approx 32-33^\circ\text{C}$ , а кристаллизуется из переохлажденного состояния при температуре  $T_{L2}$  с образованием кристаллогидрата СН-7 [30]. После охлаждения до  $T_s \approx -4^\circ\text{C}$  данной смеси она плавится при температуре  $T_{L1}$ , что свидетельствует о полном восстановлении структуры СН-10:  $3\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Такая закономерность повторяется стабильно от цикла к циклу (в отличие от кристаллогидрата ТСН-5).

Эксперименты [80] показали, что и для водных растворов имеется аналогичная тенденция, т.е. температуры ликвидуса от  $E_1$  до  $T_{L1}$ , построенные при нагревании, всегда выше температур ликвидуса от  $E_2$  до  $T_{L2}$ , фиксируемые при охлаждении. Таким образом, получается, что диаграмма вода – СН-10 строится по термограммам нагревания, а диаграмма вода – СН-7 – по термограммам охлаждения. Если система вода – СН-10, построенная в равновесных условиях, является стабильной и равновесной, то система вода – СН-7 в этих условиях является метастабильной по отношению к системе вода – СН-10. Следует

отметить, что «второй» ликвидус от  $E_2$  до  $T_{L2}$  образуется в случае кристаллизации слабо прогретых растворов.

После относительно больших прогревов растворов и охлаждении, их кристаллизация начинается не с температур  $T_{L1}$  и  $T_{L2}$  ликвидусов, а гораздо ниже – при температурах  $T_{\min} < T_{L1}$  и  $T_{L2}$ . Такая кристаллизация (как и у СН-10) носит неравновесный характер. В данном случае имеют место переохлаждение  $\Delta T_{L1}^-$ , как относительно температур ликвидуса  $T_{L1}$  (для системы вода – СН-10), так и  $\Delta T_{L2}^-$  относительно температур ликвидуса  $T_{L2}$  (для системы вода – СН-7), т.е.  $\Delta T_L^- = T_L - T_{\min}$ ,  $\Delta T_C^- = T_C - T_{\min}$ . Как и в работе [80] точки  $T_{\min}$  нами были нанесены на диаграмму (рис. 4.14, пунктирные линии).

Для примера, показывающего переохлажденное  $\Delta T_L^-$  состояние в водном растворе 30% воды – 70% СН-10, на рис. 4.15 приведена наша термограмма нагревания и охлаждения, записанная методами ЦТА и ДТА.

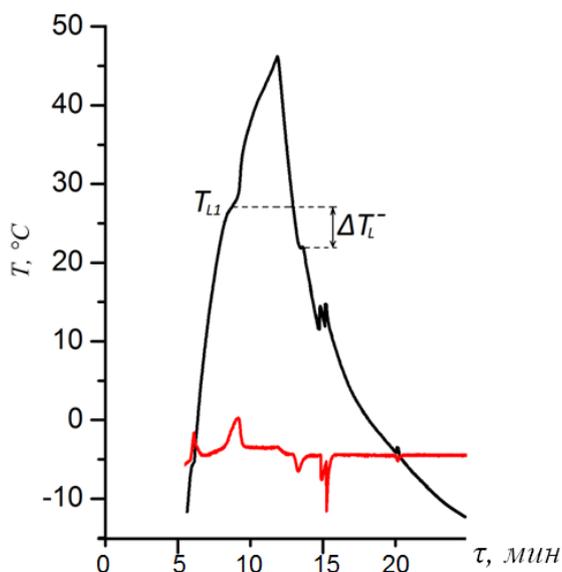


Рис. 4.15. Термограмма нагревания и охлаждения водного раствора 30%  $H_2O$  – 70%  $Na_2SO_4$ .

Что касается термических гистерезисных эффектов в системе вода – СН-10, то они аналогичны тем, что были подробно рассмотрены для системы вода – ТСН-5 в параграфе 4.3. Из-за различия между температурами ликвидуса  $T_{L1}$  (при нагревании) и ликвидуса  $T_{L2}$  (при охлаждении) для каждого состава, введем

понятие температурно-концентрационного гистерезиса (в отличие от температурно-временного, описанного ранее). «Равновесный» гистерезис можно изобразить в виде петли  $E_1-T_{L1}-T_{L2}-E_2-E_1$ , с границами линий ликвидуса  $L_1$  и  $L_2$  (рис. 4.14, заштрихованная область) и «неравновесный» гистерезис между линией ликвидуса и линией, соединяющей минимальные температуры  $T_{\min}$ .

#### 4.6. Анализ термограмм нагревания и охлаждения, характеризующих плавление и кристаллизацию вещества, методами численного моделирования

Рассмотрим экспериментальные кривые нагревания и охлаждения на примере воды, рассмотренные в § 4.1. На рис. 4.16 а представлены термограммы в координатах температура  $T$  – время  $t$ . На участках  $abcf$  (цикл 1) и  $a'b'c'f'$  (цикл 2) происходит нагрев льда. Условная горизонтальная линия, проведенная через точки  $bcg'j'$  соответствует температуре плавления  $T_L$  льда  $\sim 273$  К. В первом цикле на линии  $fg$  образец охлаждается. На участке  $gh$  вода находится в переохлажденном состоянии в течение времени  $\tau_1$ . Дойдя до некоторой минимальной точки  $T_{\min} = 265$  К, температура в течении времени  $\tau_2$  резко поднимается до  $T_L$  (линия  $hi$ ). Быстрый подъем температуры на этом участке со скоростью около  $\sim 40$  К/с свидетельствует о стремительном протекании в объеме переохлажденной воды взрывного этапа кристаллизации с выделением теплоты  $Q$ , способствующей прогреву всего образца на величину  $\Delta T^-$ . В данном случае величина  $\Delta T^- \approx 7$  К при скорости охлаждения  $0,03$  К/с. На участке  $ij$  идет дальнейшее изотермическое затвердевание воды при  $273$  К в течение времени  $\tau_3 = 200$  с и массовой скоростью кристаллизации  $0,022$  К/с, и далее (на линии  $ja'$ ) затвердевший образец охлаждается. Во втором термоцикле ( $a'-k'$ ) кристаллизация воды происходит квазиравновесно (КРК) при температуре  $273$  К в течение времени  $\tau = 300$  с с массовой скоростью кристаллизации  $0,013$  г/с. Различие циклов 1 и 2 друг от друга заключается в том, что в первом случае кристаллизуется вода, предварительно перегретая относительно некоторой

«граничной» температуры  $T_K^+$  выше температуры плавления, а во втором – недогретая до  $T_K^+$ . Как видим, «перегретая» вода кристаллизуется с значительным переохлаждением, а недогретая – почти без переохлаждения. При этом переходы кристаллизации типа НРВК к КРК (и наоборот) происходят резко, в зависимости от предварительного прогрева воды ниже или выше  $T_K^+$  в пределах одного-двух градусов.

Данное уравнение теплопроводности в цилиндрической системе координат для случая осевой симметрии имеет вид:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\lambda}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + g, \quad (4.1)$$

где  $c$  – удельная теплоемкость,  $\rho$  – плотность,  $T$  – температура,  $t$  – время,  $r$  – координата,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности,  $g$  – мощность тепловых источников в единице объема вещества. В задаче рассматривается образец цилиндрической формы, нагреваемый либо охлаждаемый в отсутствие конвекции. Это справедливо для малых капель, находящихся в тонких цилиндрических сосудах или в невесомости.

Решая уравнение (4.7) методом сеток [81], расставляем на координатной плоскости  $r(t)$  узлы с шагом  $h = R/N$  вдоль пространственной оси  $r$  и с шагом  $\tau$  вдоль оси времени  $t$ . Здесь  $R$  – радиус цилиндра,  $N$  – число ячеек вдоль радиуса. Нумерацию узлов начинаем с нулевого узла, лежащего на поверхности цилиндра. Обозначим через  $T_n^j$  температуру в узле с координатами  $r = (N - n)h$  и  $t = j\tau$ , где  $n$  – номер ячейки,  $j$  – номер шага времени.

Дифференциальное уравнение (4.7) заменяем разностным [82]:

$$c_n^j \rho_n^j \frac{T_n^{j+1} - T_n^j}{\tau} = \lambda_n^j \frac{T_{n-1}^{j+1} - 2T_n^{j+1} + T_{n+1}^{j+1}}{h^2} + (\lambda_n^j - \lambda_{n+1}^j) \frac{T_n^{j+1} - T_{n+1}^{j+1}}{h^2} + \frac{\lambda_n^j}{N-n} \cdot \frac{T_n^{j+1} - T_{n+1}^{j+1}}{h^2} + g. \quad (4.2)$$

Уравнение (4.2) можно переписать в виде

$$-T_{n-1}^{j+1} + \left( 1 + \frac{c_n^j \rho_n^j h^2}{\lambda_n^j \tau} + \frac{\lambda_{n+1}^j}{\lambda_n^j} - \frac{1}{N-n} \right) T_n^{j+1} + \left( \frac{\lambda_{n+1}^j}{\lambda_n^j} + \frac{1}{N-n} \right) T_{n+1}^{j+1} = \frac{c_n^j \rho_n^j h^2}{\lambda_n^j \tau} T_n^j + \frac{gh^2}{\lambda_n^j}. \quad (4.3)$$

Если ввести обозначения

$$a_n = -1, \quad (4.4) \quad b_n = 1 + \frac{c_n^j \rho_n^j h^2}{\lambda_n^j \tau} + \frac{\lambda_{n+1}^j}{\lambda_n^j} - \frac{1}{N-n}, \quad (4.5)$$

$$c_n = -\frac{\lambda_{n+1}^j}{\lambda_n^j} + \frac{1}{N-n}, \quad (4.6) \quad f_n = \frac{c_n^j \rho_n^j h^2}{\lambda_n^j \tau} T_n^j + \frac{gh^2}{\lambda_n^j}, \quad (4.7)$$

то уравнение (4.3) примет вид

$$a_n T_{n-1}^{j+1} + b_n T_n^{j+1} + c_n T_{n+1}^{j+1} = f_n. \quad (4.8)$$

Температуру  $T_{n-1}$  в предыдущей точке представим через температуру  $T_n$  в последующей точке в виде

$$T_{n-1} = L_{n-1/2} T_n + M_{n-1/2}. \quad (4.9)$$

$$\text{Тогда} \quad T_n = L_{n+1/2} T_{n+1} + M_{n+1/2}. \quad (4.10)$$

Подставив (4.10) в (4.8), имеем:

$$a_n L_{n-1/2} T_n + a_n M_{n-1/2} + b_n T_n + c_n T_{n+1} = f_n, \quad (4.11)$$

$$\text{откуда} \quad T_n = \frac{-c_n}{a_n L_{n-1/2} + b_n} T_{n+1} + \frac{f_n - a_n M_{n-1/2}}{a_n L_{n-1/2} + b_n}. \quad (4.12)$$

Сравнив (4.10) и (4.12), найдём

$$L_{n+1/2} = \frac{-c_n}{a_n L_{n-1/2} + b_n}, \quad (4.13)$$

$$M_{n+1/2} = \frac{f_n - a_n M_{n-1/2}}{a_n L_{n-1/2} + b_n}. \quad (4.14)$$

Граничное условие для поверхности цилиндра ( $n=0$ ) представляет собой уравнение теплового баланса для прилегающего к границе слоя толщиной  $h$ . Через поверхность цилиндра проходит тепловой поток

$$q_0^j = \alpha(\theta^j - T_0^j), \quad (4.15)$$

где  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи,  $\theta^j$  – температура окружающей среды,  $T_0^j$  – температура граничной ячейки. Тогда имеем

$$(T_0^{j+1} - T_0^j) c_0^j \rho_0^j h = \alpha(\theta^j - T_0^j) \tau + \frac{T_1^{j+1} - T_0^{j+1}}{h} \lambda_0^j \tau. \quad (4.16)$$

В левой части равенства записано количество теплоты, затраченное на нагревание единицы поверхности цилиндрического слоя толщиной  $h$  от

температуры  $T_0^j$  до  $T_0^{j+1}$ . Первое слагаемое в правой части представляет собой энергию, выделенную из указанного объема в окружающую среду, второе слагаемое – энергию, приносимую из глубины цилиндра механизмом теплопроводности. Из (4.16) находим

$$T_0^{j+1} = \frac{\lambda_0^j \tau}{\lambda_0^j \tau + c_0^j \rho_0^j h^2} T_1^{j+1} + \frac{T_0^j c_0^j \rho_0^j h^2 + \alpha(\theta^j - T_0^j) h \tau}{\lambda_0^j \tau + c_0^j \rho_0^j h^2}. \quad (4.17)$$

Сравнивая (4.10) и (4.17), получаем

$$L_{1/2} = \frac{\lambda_0^j \tau}{\lambda_0^j \tau + c_0^j \rho_0^j h^2}, \quad (4.18)$$

$$M_{1/2} = \frac{T_0^j c_0^j \rho_0^j h^2 + \alpha(\theta^j - T_0^j) h \tau}{\lambda_0^j \tau + c_0^j \rho_0^j h^2}. \quad (4.19)$$

Для прилегающего к оси цилиндра слоя ( $n = N$ ) аналогичное (4.6) уравнение теплового баланса имеет вид

$$(T_N^{j+1} - T_N^j) c_N^j \rho_N^j h / 2 = \frac{T_{N-1}^{j+1} - T_N^{j+1}}{h} \lambda_{N-1}^j \tau. \quad (4.20)$$

В правой части равенства записан поток тепла к прилегающему к оси цилиндрическому слою. Запишем уравнение по типу (4.9)

$$T_{N-1}^{j+1} = L_{N-1/2} T_N^{j+1} + M_{N-1/2}. \quad (4.21)$$

Подставив (4.21) в (4.20), получим температуру на оси цилиндра через шаг времени

$$T_N^{j+1} = \frac{T_N^j c_N^j \rho_N^j h^2 + 2\kappa_{N-1}^j \tau M_{N-1/2}}{c_N^j \rho_N^j h^2 - 2\kappa_{N-1}^j \tau (L_{N-1/2} - 1)}. \quad (4.22)$$

Начальное условие задает начальное распределение температуры вдоль радиуса цилиндра:

$$T_n^0 = T_1. \quad (4.23)$$

Долю первоначальной фазы обозначим через  $\eta_n^j$ . Тогда средняя объемная теплоемкость вещества ячейки

$$c_n^j \rho_n^j = c \rho \eta_n^j + c' \rho' (1 - \eta_n^j), \quad (4.24)$$

где  $\rho$ ,  $c$ ,  $\rho'$ ,  $c'$  – плотности и теплоемкости жидкой фазы и твердой фаз

соответственно.

Теплопроводность вещества ячейки

$$\lambda_n^j = 1/[q_n^j/\lambda + (1 - q_n^j)/\lambda'], \quad (4.25)$$

где  $\lambda, \lambda'$  – коэффициенты теплопроводности жидкой фазы и твердой фаз.

Если подвод тепла к ячейке за шаг времени

$$\Delta Q_n^j = c_n^j \rho_n^j (T_n^j - T_t) \quad (4.26)$$

превышает количество теплоты, необходимое для фазового превращения всей остающейся первоначальной незакристаллизовавшейся фазы, или равен ему,

$$\Delta Q_n^j \geq \Delta H_L \rho \eta_n^j, \quad (4.27)$$

где  $\Delta H_L$  – удельная теплота плавления, то тепловая мощность, выделяющаяся в единице объема вещества,

$$g_n^j = \pm \Delta H_L \rho \eta_n^j / \tau, \quad (4.28)$$

а доля начальной жидкой фазы обращается в нуль.

$$\text{Если же} \quad \Delta Q_n^j < \Delta H_L \rho \eta_n^j, \quad (4.29)$$

то первичная степень кристалличности

$$\eta_n^{j+1} = \eta_n^j - c_n^j \rho_n^j (T_n^{j+1} - T_t) / (\Delta H_L \rho) \quad (4.30)$$

и тепловая мощность, выделяющаяся в единице объема вещества,

$$g_n^j = \pm c_n^j \rho_n^j (T_n^j - T_t) / \tau. \quad (4.31)$$

Решение методом сеток уравнения теплопроводности (4.1) с граничным условием (4.15) позволило рассчитать термограммы для воды. На рис. 4.16 б, в качестве примера даны расчетные термограммы для капли воды с учетом теплофизических характеристик (табл. 4.1), а также экспериментально найденных значений  $\Delta T^-, \tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau$  (табл. 4.2).

Видна достаточно хорошая корреляция с экспериментально наблюдаемыми кривыми (рис. 4.16 а) как для кристаллизации из переохлажденного состояния (цикл 1), так и при квазиравновесной кристаллизации (цикл 2).

Таблица 4.1. Теплофизические параметры воды:  $T_L$  – температура плавления,  $\Delta H_L$  – удельная теплота плавления,  $c_p^S$ ,  $c_p^L$  – теплоемкости твердой и жидкой фаз соответственно,  $\rho_s$ ,  $\rho_L$  – плотности твердой и жидкой фаз соответственно,  $\lambda_s$ ,  $\lambda_L$  – теплопроводности твердой и жидкой фаз соответственно.

	$T_L$ , К	$\Delta H_L$ , кДж/кг	$c_p^S$ , Дж/кг·К	$c_p^L$ , Дж/кг·К	$\rho_s$ , $10^3$ кг/м <sup>3</sup>	$\rho_L$ , $10^3$ кг/м <sup>3</sup>	$\lambda_s$ , Вт/м·К	$\lambda_L$ , Вт/м·К
H <sub>2</sub> O	273	334,4	2100,0	4190,0	0,9	1,0	2,61	0,61

Таблица 4.2. Экспериментальные данные:  $m$  – массы,  $V_{\text{охл}}$  – скорости охлаждения,  $\Delta T^-$  – наблюдаемое переохлаждение,  $\tau_1$  – «время жизни» жидкой фазы в переохлажденном состоянии,  $\tau_2$  – период взрывной кристаллизации,  $\tau_3$  – время изотермической кристаллизации образца при температуре плавления,  $\tau$  – время квазиравновесной кристаллизации.

	$m$ , г	$V_{\text{охл}}$ , К/с	$\Delta T^-$ , К	$\tau_1$ , с	$\tau_2$ , с	$\tau_3$ , с	$\tau$ , с
H <sub>2</sub> O	0,5	0,1	8	222	1,0	90	230

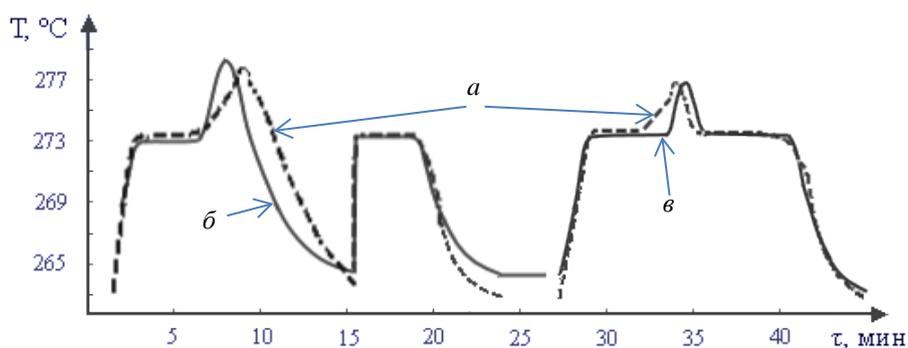


Рис. 4.16. Экспериментальные (а) и расчетные (б, в) термограммы, характеризующие плавление и кристаллизацию капли воды: б – кристаллизацию неравновесно-взрывного типа; в – кристаллизацию квазиравновесного типа.

Таким образом, можно констатировать адекватность экспериментальных кривых с расчётными. Расчётные кривые отображают наблюдаемые в эксперименте последовательные этапы термоциклирования (нагрев, плавление, охлаждение) и различные виды кристаллизации: квазиравновесной без переохлаждения и неравновесно-взрывной с соответствующим

предкристаллизационным переохлаждением.

#### ВЫВОДЫ К РАЗДЕЛУ 4

1. Методами ЦТА и ДТА исследованы особенности плавления и кристаллизации воды, как непосредственного фигуранта в структуре кристаллогидратов и их водных растворов. Установлены условия термического гистерезисного эффекта первого рода при плавлении и кристаллизации воды. Приведены схемы изменения энтальпий и энергий Гиббса при ТГ-I.

2. Уточнены равновесные и построены неравновесные диаграммы в системах вода – кристаллогидрат. Установлено, что переохлаждения относительно линии ликвидуса уменьшаются почти до нуля при приближении растворов к эвтектическому составу.

3. Разработана новая методика расчета критических размеров зародышей кристаллов кристаллогидратов из водных растворов, которая опробована для кристаллов КН-10, выпадающих из растворов вода – КН-10. Рассчитаны критические размеры зародышей и работы их образования для насыщенных и пересыщенных растворов и установлена тенденция их уменьшения по мере увеличения пересыщения.

4. Впервые установлено, что растворы в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , как и чистый ТСН-5, в первом цикле плавятся при одной температуре  $T_1$ , а в последующих циклах при температуре  $T_2 < T_1$ . По температурам  $T_2 < T_1$  построены для сравнения две линии ликвидуса. При этом, границы метастабильности оставались одними и теми же. При кристаллизации растворов в системе вода – ТСН-5 установлены термические гистерезисные эффекты второго типа (ТГ-II), комбинированного типа и температурно-концентрационного. Эти явления объясняются дегитратационными процессами с образованием в жидкой фазе метастабильных структур типа  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , имеющих свою температуру плавления. Предложены схемы изменения энергии Гиббса при формировании гистерезисных явлений.

5. По результатам термографических исследований растворов в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  построены диаграммы состояния:

- равновесная  $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ;
- квазиравновесная  $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;
- неравновесная по минимальным температурам на начало взрывной кристаллизации.

## РАЗДЕЛ 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СИСТЕМ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ.

В данной главе на основании экспериментальных исследований строились равновесные и неравновесные диаграммы состояния бинарных кристаллогидратов. Диаграммы состояния строились по температурам плавления  $T_L$  (для ликвидуса) и температурам кристаллизации  $T_S$  (для солидуса) на основании не менее десяти измерений на одном и том же образце с использованием трех образцов одного состава.

### 5.1. Диаграмма состояния системы $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [82-83]

В данном параграфе описаны особенности фазовых переходов кристаллогидратов в бинарной системе  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . В §4.3 и §4.4 были приведены установленные данные о поведении индивидуальных кристаллогидратов при плавлении и кристаллизации. В этих же условиях изучали эндо- и экзотермические эффекты смесей кристаллогидратов ацетата и сульфата натрия. Составы смесей тригидрат ацетата натрия (АН-3) плюс декагидрат сульфата натрия (СН-10) подбирали через 10% второго компонента:  $(\text{АН-3})_{100-x} - (\text{СН-10})_x$ , где  $x=0(\text{I}), 10(\text{II}), 20(\text{III}), 30(\text{IV}), 40(\text{V}), 50(\text{VI}), 60(\text{VII}), 70(\text{VIII}), 80(\text{IX}), 90(\text{X}), 100$  масс.% СН-10 (состав XI). Масса всех образцов составляла 0.5г.

На первом этапе образцы нагревали и охлаждали для определения температур ликвидуса  $T_L$ , солидуса  $T_S$ , а также величин тепловых эффектов, используя метод ДТА. Спектр кривых ДТА, характеризующих плавление и кристаллизацию исследуемых смесей, приведен на рис. 5.1.

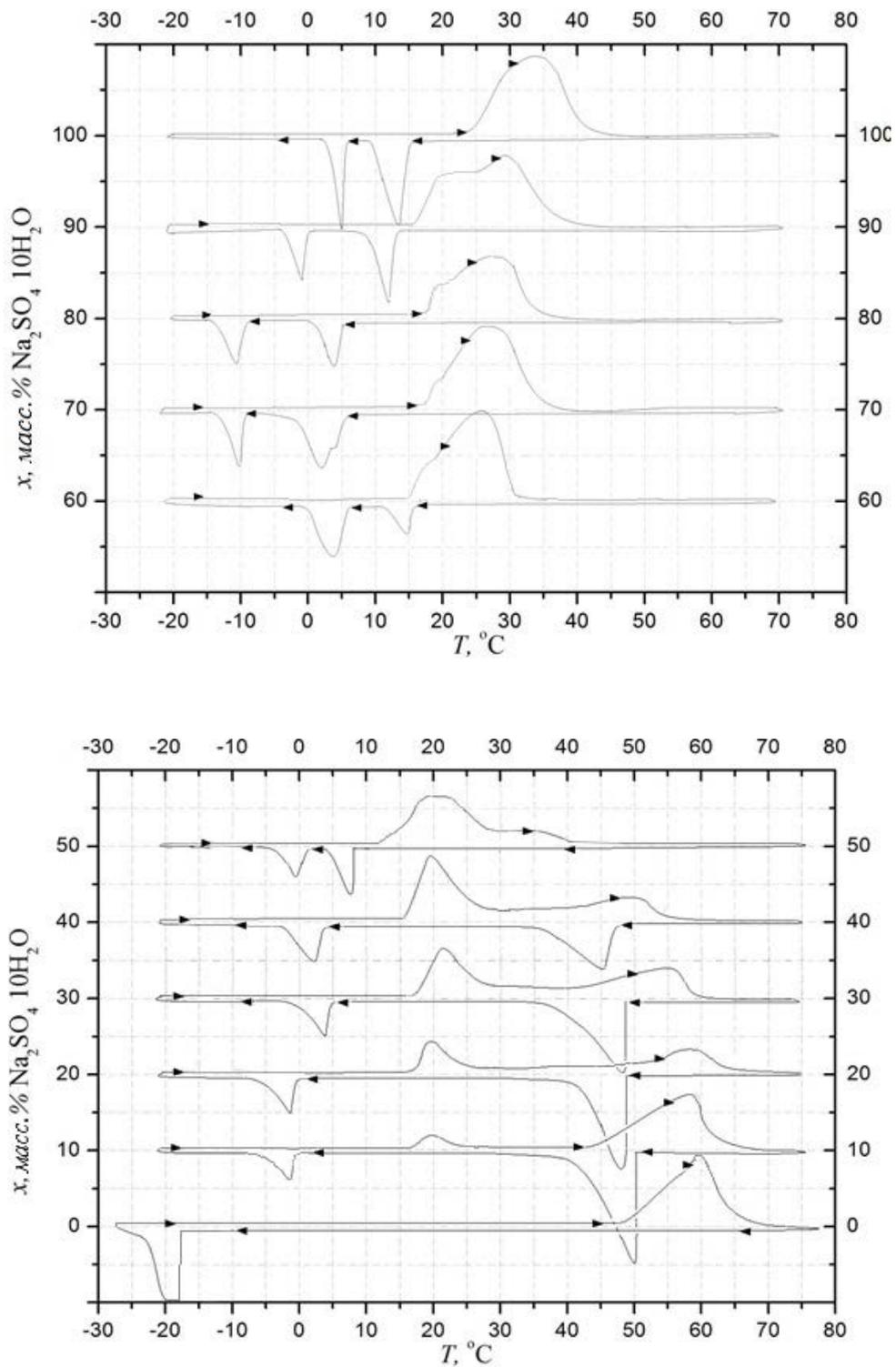


Рис. 5.1. Кривые ДТА, характеризующие плавление и кристаллизацию смесей в системе  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Как видно из этого рисунка, эндо- и экзотермические эффекты представлены несколькими пиками как при плавлении, так и при кристаллизации. При нагревании твердой фазы для всех промежуточных составов при  $T \approx 19^\circ\text{C}$

наблюдаются эндо-пики, характеризующие, температуры солидуса  $T_s$ . Дальнейшее нагревание обнаруживает следующий эндо-пик, который по мере добавления второго компонента уменьшается в размере и «сползает» вниз по температурной оси. Для состава АН-3 + 50 масс.% СН-10 оба эндо-пика практически сливаются. Для составов с большей концентрацией декагидрата сульфата натрия плавление представлено одним эндо-пиком. Зафиксированные при плавлении методом ДТА данные по температурам ликвидуса  $T_L$  и солидуса  $T_s$  нанесены на диаграмму состояния в координатах температура – состав (рис. 5.2).

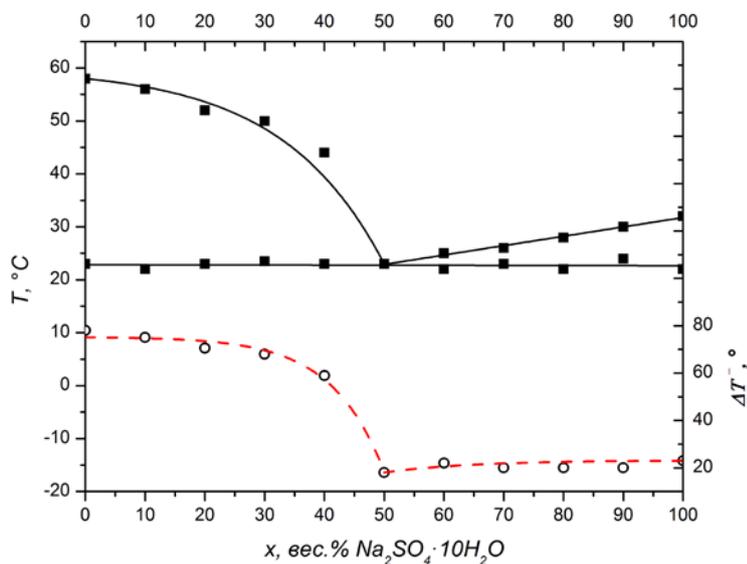


Рис. 5.2. Равновесная диаграмма состояния в системе  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (сплошная линия) и зависимость переохлаждений от концентрации (пунктирная линия).

Как видно из рис. 5.2, геометрия линий ликвидуса и солидуса на диаграмме состояния характеризует бинарную систему с образованием механических эвтектических смесей с координатами эвтектики:  $T_e = T_s = 19^\circ \pm 1^\circ \text{C}$ ,  $x_e = 50 \pm 2$  масс.% СН-10.

Кристаллогидраты АН-3 и СН-10 имеют моноклинные кристаллические решетки с достаточно близкими параметрами  $a:b:c = 1,199:1:1,004$  у АН-3 и  $1,109:1:1,193$  у СН-10 (табл. 1.2). Тем не менее, их смеси образуют диаграмму эвтектического типа. Причина, возможно, связана с различным характером взаимной растворимости и содержанием кристаллизационной воды в АН-3 и СН-10. Молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в структуре АН-3 связаны достаточно прочно с карбоксильными группами ацетат-ионов. Как показали исследования методами ТГА и ДСК в §3.1

после плавления в жидкой фазе практически сохраняется конфигурация молекул  $\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и лишь при достаточно высоких температурах начинается «распад» этих молекул на  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  и воду.

При плавлении же  $\text{CH-10}$  молекулы  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  довольно быстро дегидратируются с выпадением в осадок безводной соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Тенардит ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) резко отличается от  $\text{CH-10}$ . Во-первых, он имеет ромбическую сингонию с соотношением  $a:b:c = 0,597:1:1,254$  (у  $\text{CH-10}$  это  $1,109:1:1,193$ ). Во-вторых, образование  $\text{CH}$  из  $\text{CH-10}$  сопровождается резким изменением объема (в три раза) занимаемого твердой фазой. Растворы  $\text{АН-3}$  и  $\text{CH-10}$  фактически образуют тройную систему  $\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  с резко различающимися компонентами.

На рис. 5.3 приведены данные количественного анализа тепловых эффектов при плавлении  $\Delta H_L$  и кристаллизации  $\Delta H_S$  смесей изучаемой системы, определенные по относительным площадям пиков ДТА. Как видно из данного рисунка, энтальпии  $\Delta H_L$  и  $\Delta H_S$  в зависимости от состава  $x$  коррелируют с температурами ликвидуса, и имеют тенденцию к уменьшению по мере приближения к эвтектическому составу.

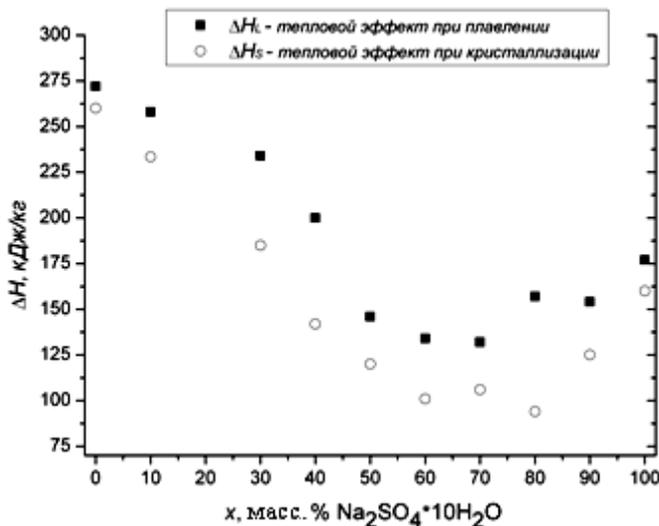


Рис. 5.3. Тепловые эффекты при плавлении и кристаллизации смесей в системе  $\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Следующий этап исследований был связан с исследованием влияния степени перегрева  $\Delta T^+$  раствора выше температуры  $T_L$  на величину предкристаллизационного переохлаждения  $\Delta T^- = T_L - T_{\min}$  жидкой фазы. На

рис. 5.4, в качестве примера, представлена термограмма нагревания и охлаждения образца (IV), характеризующая процессы плавления и кристаллизации.

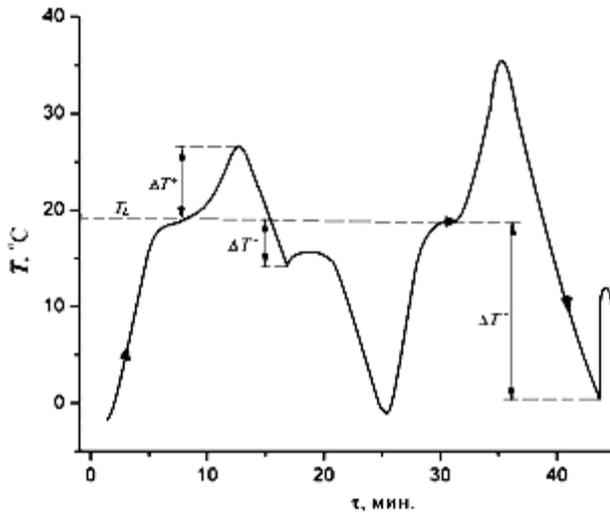
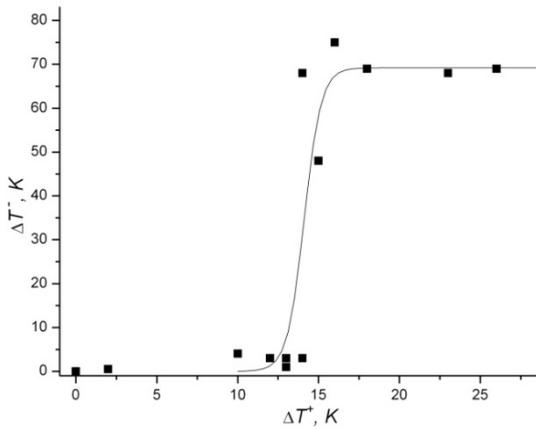
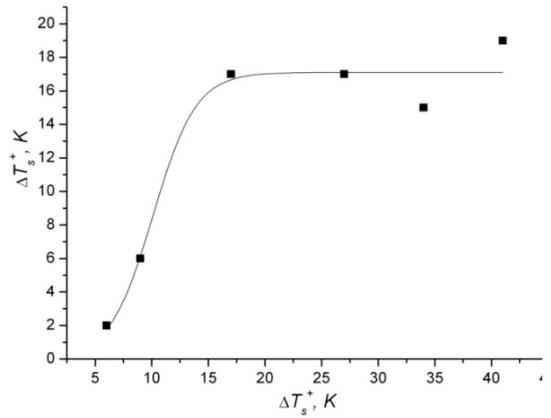


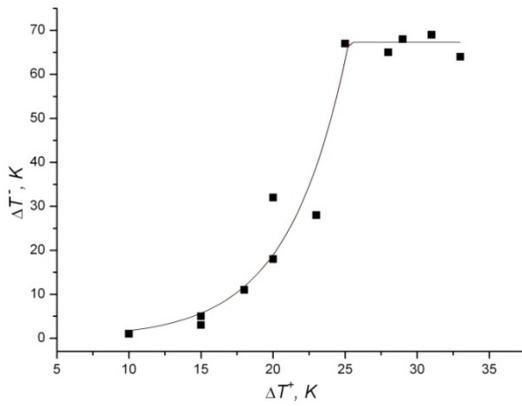
Рис. 5.4. Кривые нагревания и охлаждения для эвтектического состава (образец VI).



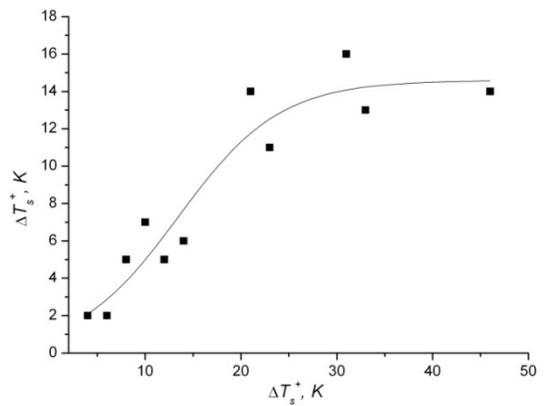
а



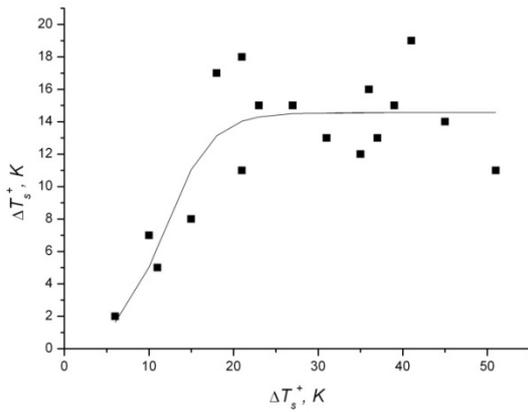
а



б

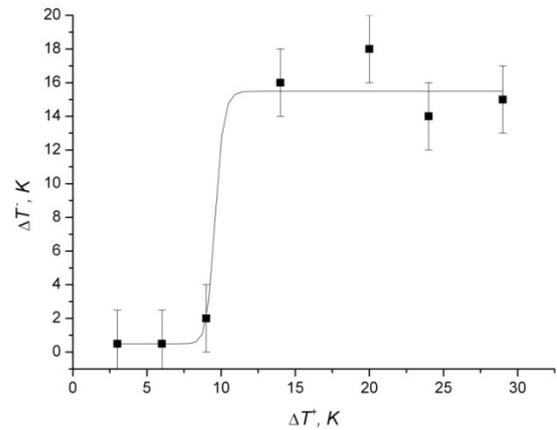


б



В

Рис.5.5. Зависимость величины предкристаллизационного переохлаждения  $\Delta T_s^-$  от перегрева  $\Delta T_s^+$  жидкой фазы относительно  $T_L$  для смесей в системе  $(АН-3)_{1-x}+(СН-10)_x$ :  $x = 10$ (а),  $x = 30$ (б),  $x = 50$ (в) масс.%  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ .



В

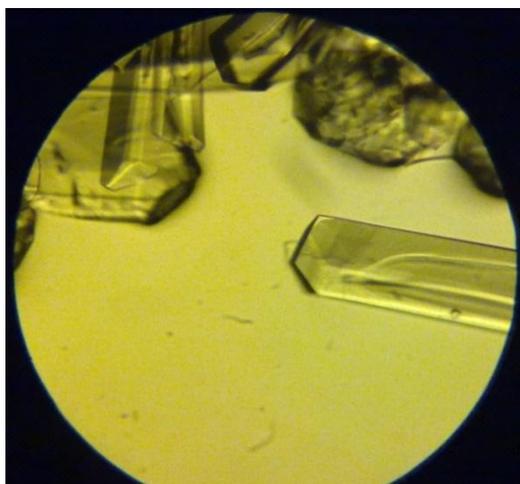
Рис. 5.6. Зависимость величины предкристаллизационного переохлаждения  $\Delta T_s^-$  от перегрева  $\Delta T_s^+$  жидкой фазы относительно  $T_L$  для смесей в системе  $(АН-3)_{1-x}+(СН-10)_x$ :  $x = 60$ (а),  $x = 70$ (б),  $x = 90$ (в) масс.%  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ .

На рис.5.5 и 5.6 представлены данные, характеризующие влияние перегрева раствора  $\Delta T_s^+$  относительно температур ликвидуса на преохлаждение  $\Delta T_s^-$  жидкости на момент начала кристаллизации смесей АН-3 – СН-10. По полученным данным построены зависимости переохлаждений от концентрации компонентов (рис. 5.5, пунктирная линия). При этом наблюдается закономерное уменьшение переохлаждений по мере приближения к эвтектическому составу.

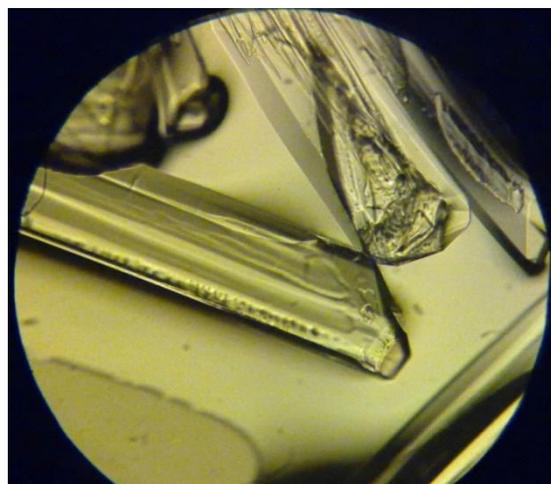
Диаграмма состояния бинарных смесей АН-3 – СН-10 на рис. 5.2 служит основанием для рекомендации смесей этих кристаллогидратов для разработки ТАМ. Как видно из данного рисунка, наиболее приемлемыми составами по отношению к переохлаждаемости являются эвтектический и заэвтектические.

В заключении этого параграфа приведем данные по структурному исследованию смесей в системе АН-3 – СН-10 методами оптической микроскопии при увеличении  $\times 200$  (рис. 5.7-5.8). Исследовалась кристаллизация капель,

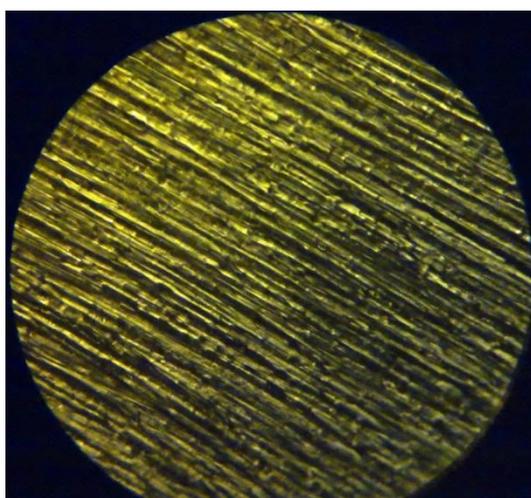
помещенных на предметное стекло микроскопа в условиях образования кристаллов из собственной кристаллизационной воды и из водных растворов.



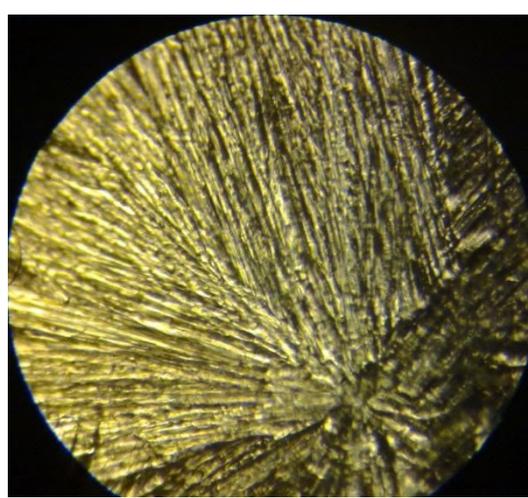
а



б



в

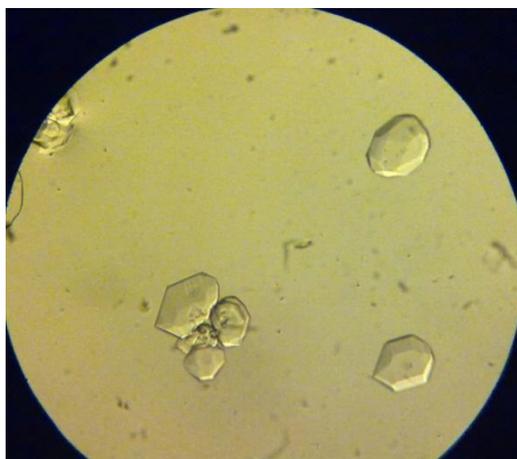


г

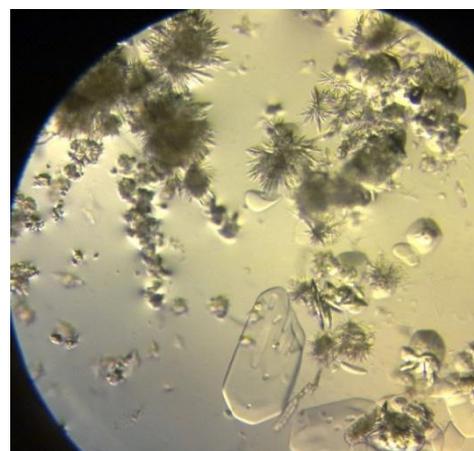
Рис. 5.7. Кристаллическая структура  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , сформированная из слабо (а, б) и сильно (в, г) переохлажденной жидкости ( $\Delta T^- = 35 \text{ K}$ ),  $\times 200$ .

На рис. 5.7 показаны снимки тригидрата ацетата натрия из водных растворов. После слабых прогревов жидкой фазы и при небольших переохлаждениях наблюдался медленный рост кристаллов с отчетливым призматическим габитусом (а, б). В случае больших переохлаждений при кристаллизации образуется семейство нитевидных кристаллов, расходящихся, как правило, из определенного центра (в, г).

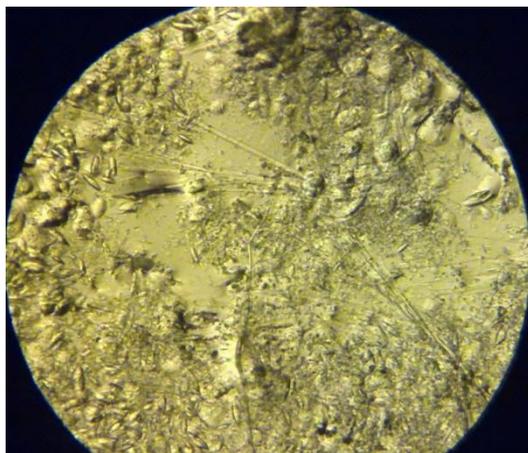
На рис. 5.8 представлена структура, кристаллов, полученных из растворов 70 масс. % АН-3 + 30 масс. % СН-10.



а



б



в

Рис.5.8. Микрофотографии, характеризующие последовательные стадии кристаллизации из раствора 70 масс. %АН-3 + 30 масс.% СН-10 (а, б, в),  $\times 200$ .

## 5.2. Диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [84]

Исследовали смеси, перечисленные в табл. 5.3. Вблизи эвтектического состава проведены дополнительные исследования для составов, отличающихся от эвтектического на  $\sim 0,5\%$ . Нагрев и охлаждение образцов осуществляли в интервале температур от  $-25$  до  $+80^\circ\text{C}$ . Температуры ликвидуса и солидуса смесей, в основном, определяли методом ЦТА в координатах температура-время, а эндо- и экзотермические эффекты – методом ДТА. Все смеси в системе КН-10 –

АН-3 изучались в условиях, в которых индивидуальные кристаллогидраты имели достаточно хорошее переохлаждение.

На первом этапе образцы нагревали и охлаждали с целью определения температур ликвидуса  $\langle T_L \rangle$  и солидуса  $\langle T_S \rangle$ . Результаты средних значений  $\langle T_L \rangle$  и  $\langle T_S \rangle$  представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1.

Составы образцов и соответствующие им средние температуры ликвидуса  $T_L$ , солидуса  $T_S$ , минимальные температуры  $T_{\min}$ , переохлаждения  $\Delta T_L$  и  $\Delta T_S$  относительно температур  $T_L$  и  $T_S$  в системе кристаллогидратов  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  —  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

№ образца	Среднее содержание АН-3 в КН-10, масс %	$\langle T_L \rangle$	$\langle T_L^{\min} \rangle$	$\langle \Delta T_L \rangle$	$\langle T_S \rangle$	$\langle T_S^{\min} \rangle$	$\langle \Delta T_S \rangle$	$\Delta H_L$	$\Delta H_S$
		(°C)						кДж/кг	кДж/кг
I	0,0	32,5	19	13,5				286	0
II	10,0	20,6	9	11,6	-11,2	-14,0	2,8	247	38
III	20,0	11,2	1	10,2	-11,0	-13,8	2,8	225	59
IV	30,0	-2,5	-9	6,5	-10,8	-14,2	3,4	152	131
V(Э)	34,0	-11,5	-14	2,5	-11,0	-14,0	3,0	124	158
VI	40,0	7,1	-3	10,1	-10,0	-14,0	4,0	130	151
VII	50,0	19,5	8	11,5	-10,5	-14,1	3,6	156	124
VIII	60,0	31,0	18	13,0	-11,0	-14,2	3,2	184	95
IX	70,0	38,0	22	16,0	-11,5	-14,0	2,5	200	78
X	80,0	47,0	28	19,0	-11,3	-14,0	2,7	218	59
XI	90,0	54,0	31	23,0	-11,7	-13,8	2,1	245	31
XII	95,0	57,5	22,3	35,2	-10,5	-13,5	3,0	247	28
XIII	97,0	57,8	18	39,8	-11,0	-13,5	2,5	263	12
XIV	100	58,0	-20	78,0				274	0

По данным таблицы 5.1 построены линии ликвидуса и солидуса для системы  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  —  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . На этой диаграмме состав дан в относительных массовых долях  $x$ . Полученная диаграмма состояния оказалась эвтектического типа (рис. 5.9). Состав эвтектики ~66 масс.% КН-10 + 34 масс. % АН-3. Линия, соединяющая точки  $T_S$ , практически является прямой,

соответствующей среднему значению  $-11,0 \pm 0,7$  °С.

Методом ДТА для всех составов были измерены энтальпии плавления  $\Delta H_{LS}$  и кристаллизации  $\Delta H_{SL}$  и занесены в таблицу 5.1. Отметим, что измеренные значения энтальпий плавления чистых кристаллогидратов КН-10 (286 кДж/кг) и АН-3 (274 кДж/кг) оказались близкими к литературным данным: для КН-10 (286,6 кДж/кг), для АН-3 (280,0) [30].

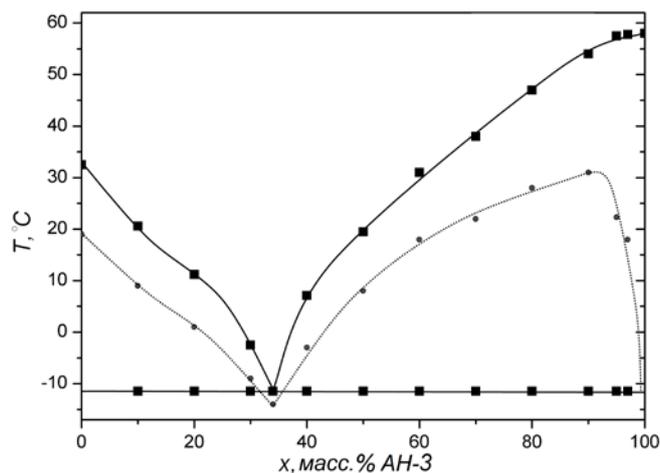


Рис. 5.9. Равновесная (жирные линии) и неравновесная (тонкие линии) диаграммы состояния системы кристаллогидратов КН-10 – АН-3.

Установлено раздвоение экзотермических эффектов кристаллизации смесей относительно линий ликвидуса  $T_L$  и солидуса  $T_S$ . Т.е. отдельно друг от друга при непрерывной записи ДТА-грамм на одном и том же образце фиксировались энтальпии кристаллизации как относительно температуры ликвидуса  $\Delta H_L$  так и относительно температуры солидуса  $\Delta H_S$ . В качестве примеров на рис. 5.10 приведены ДТА-граммы составов с 10 масс.% АН-3 (II) и 70 масс.% АН-3 (IX), на которых отчетливо проявляются два пика экзо-эффектов, причем основная доля теплового эффекта при кристаллизации приходится на область вблизи температуры ликвидуса. Исследования показали, что суммарное значение энтальпий  $\Delta H_L$  и  $\Delta H_S$  приблизительно равно общей энтальпии кристаллизации, т.е.  $\Delta H_L + \Delta H_S \approx \Delta H_{SL}$ , которая в свою очередь была равна энтальпии плавления  $\Delta H_{LS}$ , т.е.  $\Delta H_{LS} \approx \Delta H_{SL}$ .

Подобное раздвоение тепловых эффектов  $\Delta H_{LS}$  на  $\Delta H_L$  и  $\Delta H_S$  может означать, что кристаллизация смесей происходит в два этапа: первый

относительно линии ликвидуса, когда в доэвтектической области начинают образовываться кристаллы КН-10, а в заэвтектической области кристаллы АН-3. Затем процесс этот прекращается из-за обеднения растворов соответственно молекулами  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . А при приближении к эвтектической температуре остатки этих молекул в собственной кристаллизационной воде образуют мелкие смешанные кристаллы обоих гидратов в виде эвтектики.

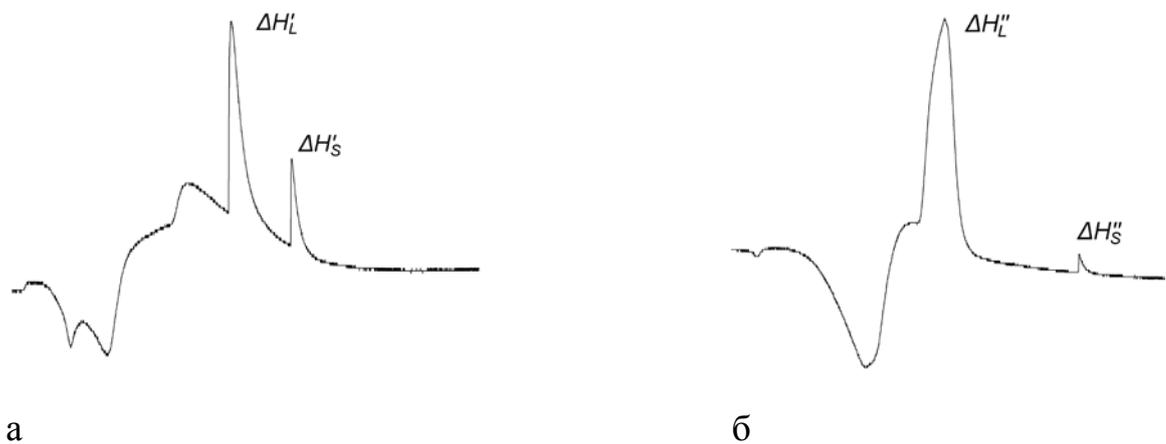


Рис.5.10. ДТА-граммы плавления – кристаллизации для составов (II) – а и (IX) – б.

Данные  $\Delta H_S$  использованы для уточнения эвтектического состава по методу треугольника Таммана [85] (рис.5.11). Из этого рисунка видна корреляция эвтектического состава с данными, приведенными на диаграмме (рис. 5.9) в пределах 2-3%.

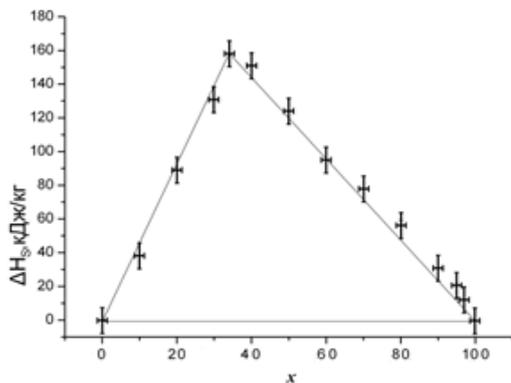


Рис.5.11. Зависимость энтальпий  $\Delta H_S$  от концентрации компонентов в системе КН-10 – АН-3. Показан треугольник Таммана.

Далее была проверена устойчивость величин тепловых эффектов  $\Delta H_{LS}$  и  $\Delta H_{SL}$  к длительному термоциклированию на образце эвтектического состава и на чистых кристаллогидратах КН-10 и АН-3. Результаты показали вначале некоторое снижение величины  $\Delta H_{SL}$  после 10 циклов, а затем практически неизменное значение при дальнейшем термоциклировании до 100 термоциклов. Уменьшение величины  $\Delta H_{SL}$  оказалось для КН-10  $\sim 17\%$ , для АН-3  $\sim 5\%$ , а для эвтектического состава  $\sim 3\%$ . Уменьшение энтальпии кристаллизации может быть связано с частичной дегидратацией водных растворов при многократном термоциклировании. Как видим, в этом случае эвтектический состав выгодно отличается от отдельных кристаллогидратов.

На третьем этапе изучали предкристаллизационные переохлаждения  $\Delta T_L^-$  образцов относительно температур ликвидуса (для смесей) и температур плавления чистых кристаллогидратов. Для этого методом ЦТА фиксировались минимальные температуры в области переохлаждения  $T_L^{\min}$ , при которых начиналась самопроизвольная кристаллизация. Средние значения  $\langle T_L^{\min} \rangle$  приведены в таблице 5.1. В ней же даны переохлаждения относительно линии ликвидуса  $\Delta T_L^- = T_L - T_L^{\min}$  и линии солидуса  $\Delta T_S^- = T_S - T_S^{\min}$ . Зависимость средних переохлаждений  $\langle \Delta T_L^- \rangle$  от концентрации  $x$  в смеси изображена на рис.5.12.

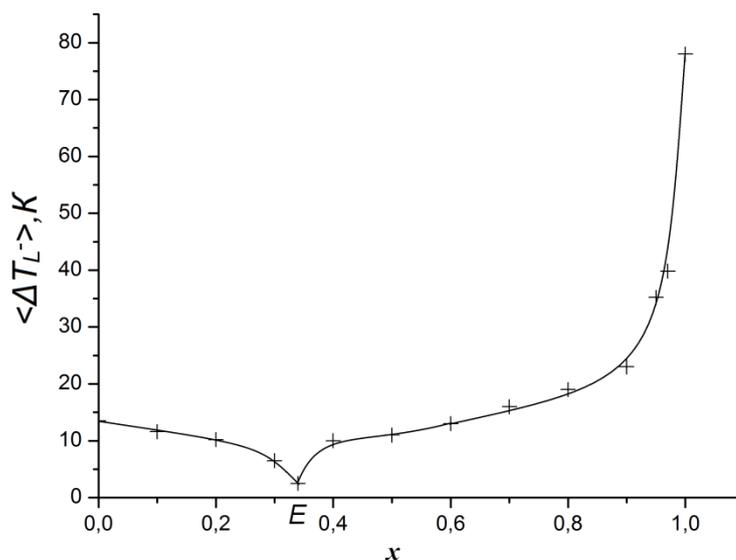


Рис.5.12.  
Зависимость средних переохлаждений смеси от концентрации АН-3.

Из рисунка видно, что по мере приближения смеси по составу к эвтектическому (точка E), переохлаждения закономерно уменьшаются: в доэвтектической области от  $\sim 13^\circ\text{C}$  (для чистого декагидрата карбоната натрия), а в заэвтектической области от  $\sim 78^\circ\text{C}$  (для чистого тригидрата ацетата натрия) до  $\sim 3\div 4^\circ\text{C}$  в эвтектике. Кроме того для всех смесей фиксировались переохлаждения  $\Delta T_s^-$  относительно температуры солидуса  $T_s$ . Средние значения  $\langle \Delta T_s^- \rangle$  лежали в пределах  $3,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$  и не зависели от предварительного перегрева жидкой фазы  $\Delta T^+$ . На рис. 5.13 приводятся сравнительные графики зависимостей переохлаждения от предварительного перегрева для трех составов: (I), (V) и (XV).

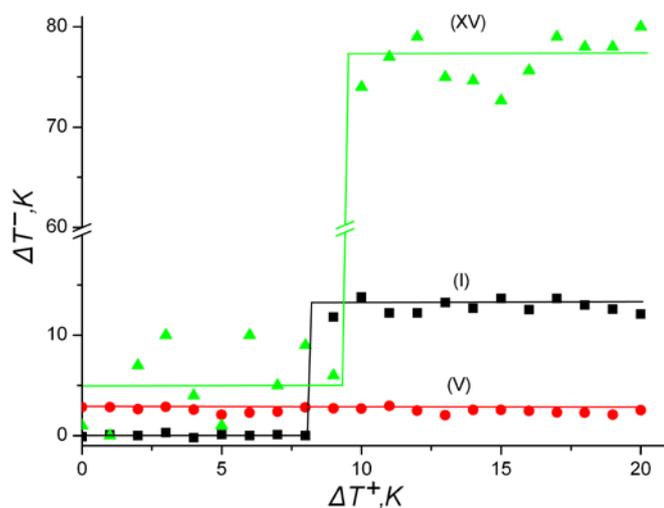


Рис. 5.13. Зависимость переохлаждений  $\Delta T^-$  от перегрева  $\Delta T^+$  для трех составов КН-10(I), эвтектического состава (V), АН-3 (XV).

Как видно из рис. 5.13, эвтектический состав обладает наименьшим переохлаждением, не зависящим от перегрева, что делает его более привлекательным для использования в качестве ТАМ, работающего при отрицательных температурах.

Для трактовки полученных результатов обратимся к структурам кристаллов исследуемых веществ (рис. 5.14). Оба кристаллогидрата имеют моноклинный тип решеток с близкими соотношениями параметров решеток  $a:b:c$  [43, 50]. Согласно классическим представлениям, смеси однотипных веществ должны приводить к образованию непрерывного ряда твердых растворов. Однако в нашем случае два однотипных кристаллогидрата образуют смеси эвтектического типа.

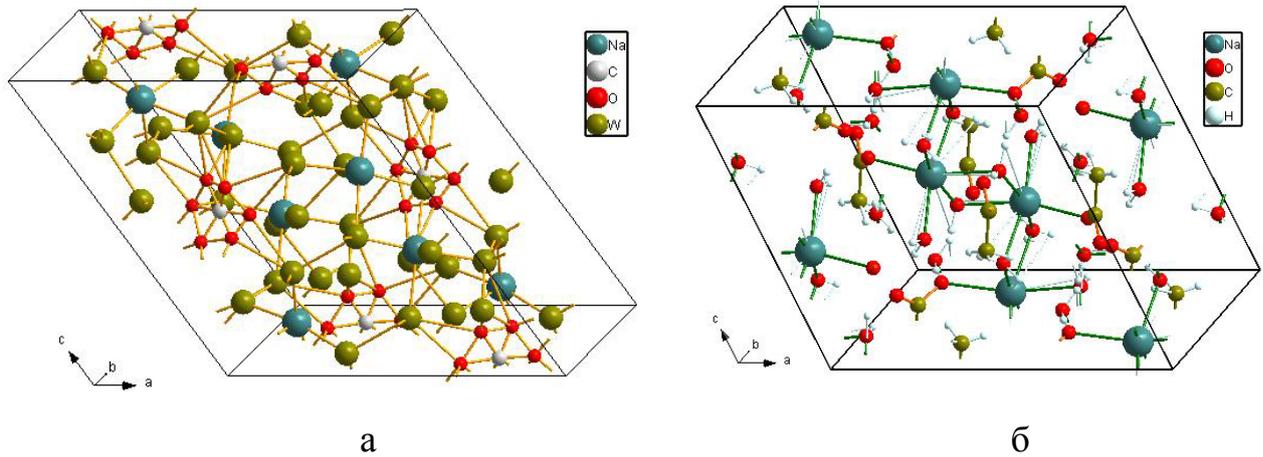


Рис.5.14. Кристаллические решетки  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (а) и  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (б).

Причина, возможно, та же, что и в системе АН-3 – СН-10, рассмотренная в параграфе 5.1, т.е. в устойчивости молекул  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  при плавлении и быстром распаде молекул  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с образованием формулярного раствора  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 9\text{H}_2\text{O}$  с различной концентрацией компонентов и многочисленными водородными связями. В этом можно убедиться, если посмотреть на решетки чистых компонентов АН-3 и КН-10 (рис. 5.14). Образование эвтектики возможно связано с разными координационными числами у КН-10 и АН-3. Другой причиной образования смесей эвтектического типа в системе кристаллогидратов  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  может быть существенное отличие структуры молекул, содержание кристаллизационной воды в соответствующих гидратах, конфигурации молекул  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и величины водородных связей.

При охлаждении подобных растворов имеет место обратный процесс - присоединение молекул воды к соответствующим ионам. Для растворов в доэвтектической области преобладают молекулы  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , поэтому при температуре ликвидуса начинают формироваться кристаллы КН-10, а в заэвтектической образуются кристаллы АН-3.

Что касается кристаллизационной воды, обратимся к молекулярным массам гидратов  $M$  и составных частей: безводных солей  $M_1$  и воды  $M_2$ . Их сравнение показывает (табл. 5.2), что содержание воды в КН-10 превосходит содержание воды в АН-3 примерно в 2,6 раза. Относительное содержание воды в АН-3 равно ~39%, а в КН-10 ~63%. Сравнивая эти цифры с процентным содержанием АН-3 и КН-10 в эвтектике (~34 масс.% АН-3 + 66 масс.% КН-10), видим их достаточно хорошую корреляцию.

Таблица 5.2. Молекулярные массы составных частей кристаллогидратов.

Кристаллогидраты	$M$ гидрата, $10^{-3}$ кг/моль	$M_1$ сухой соли, $10^{-3}$ кг/моль	$M_2$ воды, $10^{-3}$ кг/моль	$M_1/M$	$M_2/M$	$M_1/M_2$
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	286	106	180	0,37	0,63	1,70
$\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	136	82	54	0,61	0,39	0,66
Эвтектика 66 масс.% КН-10 + 34 масс.% АН-3	236	98,84	137,16	0,42	0,58	1,40

Наличие большого количества общей кристаллизационной воды в смесях КН-10 и АН-3 в пределах до ~80% облегчает подвижность молекул, их объединение и образование соответствующих кристаллогидратов, что способствует уменьшению переохлаждений. Например, в эвтектике содержание воды составляет 58% в смеси кристаллогидратов, а величина переохлаждения достигает минимального значения (~3÷4 К). При больших концентрация (>80%) АН-3 в системе подвижность молекул в растворе с малым содержанием воды создает стерические помехи к кристаллизации и резко повышает переохлаждаемость этих растворов, включая и чистый трехводный ацетат натрия.

Таким образом, методами термического анализа построена диаграмма состояния смесей из двух кристаллогидратов: карбоната и ацетата натрия в части, ограниченной линиями ликвидуса и солидуса. Установлены закономерности изменения теплофизических характеристик в зависимости от концентрации компонентов. На основании анализа полученных результатов предлагается

использовать эвтектический состав (66 масс.% карбоната натрия + 34 масс% ацетата натрия) в качестве теплоаккумулирующего материала, поскольку эта смесь имеет достаточно высокое значение энтальпии плавления и кристаллизуется практически без переохлаждения.

### 5.3 Диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [86]

Задачей данного параграфа являлось построение диаграммы состояния в системе кристаллогидратов  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  по причине отсутствия таковой в литературе.

Исследовали смеси, перечисленные в табл. 5.3.

Таблица 5.3. Составы образцов и соответствующие им средние температуры ликвидуса  $\langle T_L \rangle$ , солидуса  $\langle T_S \rangle$ , минимальные температуры  $\langle T_L^{\min} \rangle$  и средние переохлаждения  $\langle \Delta T_L^- \rangle$  относительно  $T_L$ , а также результирующие энтальпии плавления  $\Delta H_{LS}$  и энтальпии плавления  $\Delta H_S$  эвтектических составляющих сплавов в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

№ образца	Среднее содержание ТСН-5 в КН-10, масс %	$\langle T_L \rangle$	$\langle T_L^{\min} \rangle$	$\langle \Delta T_L^- \rangle$	$\langle T_S \rangle$	$\Delta H_{LS}$	$\Delta H_S$
		( $^{\circ}\text{C}$ )				кДж/моль	кДж/моль
I	0	32,5	24,1	8,4	0	70,8	0
II	10	26	16,7	9,3	-0,5	67,8	17,3
III	20	18	6,2	11,8	-2	66,8	42
IV(E)	27	-2	-2,1	0,1	-2	64,4	64,4
V	30	4,6	1,6	3,0	-1,8	63,7	57,2
VI	40	15	3,3	11,7	-1,5	63,0	45
VII	50	27	18,3	8,7	-1	61,5	39,2
VIII	60	34	24,0	10,0	-0,9	60,3	25,3
IX	70	40	31,4	8,6	-0,8	58,0	19,8
X	80	46	34,9	11,1	-0,2	55,0	15,6
XI	90	47	37,4	9,6	-0,4	52,5	9,4
XII	100	48,4	38,6	9,8	-0,8	51,1	0

По данным таблицы 5.3 построены линии ликвидуса и солидуса для системы  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Рис. 5.15, слева).

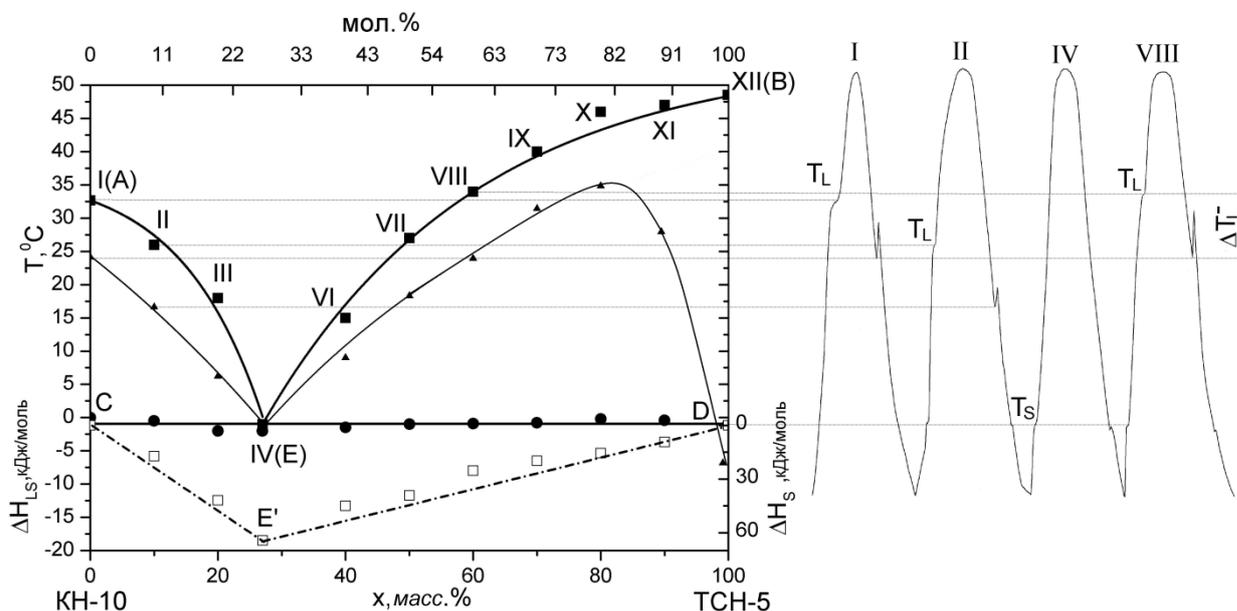


Рис. 5.15. Диаграмма состояния  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (слева), типичные термограммы плавления-кристаллизации (справа), треугольник Таммана (снизу). ■ – температуры ликвидуса  $T_L$ , ● – температуры солидуса  $T_S$ , ▲ - температуры начала взрывной кристаллизации  $T_{\min}$ .

Линия солидуса, соответствующая температурам  $T_S$  практически является прямой со средним значением  $-0,92^\circ\text{C}$ , которую можно считать эвтектической температурой  $T_E$ . Эти линии сходятся в эвтектической точке E. Состав смеси в этой точке:  $\approx 27$  масс.%  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 73$  масс. %  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Таким образом, смесь кристаллогидратов  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  образует систему эвтектического типа. Если обратиться к структуре кристаллов КН-10 и ТСН-5 (табл. 1.2) [43-46], то видим, что оба кристаллогидрата имеют моноклинные решетки. Т.е. их смесь должна была бы быть склонной к образованию твердых растворов, нежели к смесям эвтектического типа, однако параметры решеток (§3.4) и количество кристаллизационной воды в них сильно отличаются друг от друга. Возможно, большая разница в параметрах решеток ( $a:b:c=1,42:1:1,48$  для КН-10 и  $0,28:1:0,35$  для ТСН-5) и количестве молекул  $\text{H}_2\text{O}$

создают стерические помехи к образованию твердых растворов при кристаллизации.

Тем более, что ТСН-5 при инконгруэнтном плавлении превращается в  $\beta$ -модификацию ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), а КН-10 в ромбическую структуру со своими теплофизическими характеристиками (§3.4)

На втором этапе исследовали условия, в которых образцы в системе КН-10 – ТСН-5 кристаллизовались с переохлаждениями и без них. Изучались переохлаждения  $\langle \Delta T_L^- \rangle$ , в основном, относительно температур ликвидуса  $T_L$  при кристаллизации. На рис. 5.15 (справа) приведены термограммы нагревания – охлаждения некоторых образцов: для КН-10 (I), доэвтектической (II), эвтектической (IV) и заэвтектической (VIII) смесей. На кривых нагревания четко вырисовываются соответствующие температуры  $T_L$  и  $T_S$ , а на кривых охлаждения  $\langle \Delta T_L^- \rangle$ .

Установлено, что после слабых прогревов жидкой фазы и последующем охлаждении наблюдалась квазиравновесная кристаллизация с практическим отсутствием переохлаждения, а после достаточно хороших прогревов при охлаждении фиксировалась неравновесная кристаллизация с соответствующим переохлаждением (рис. 5.16).

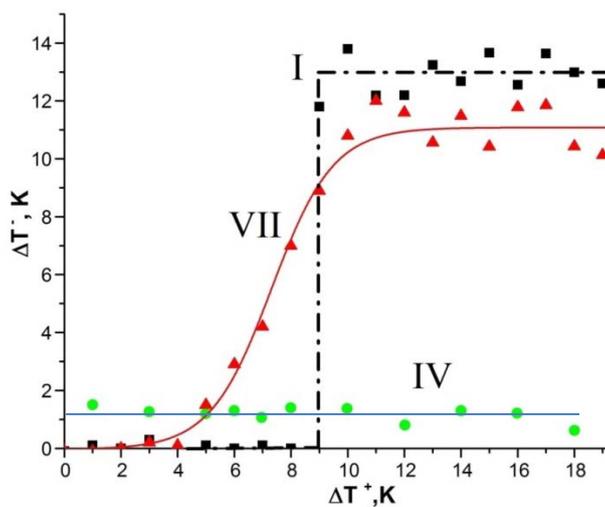


Рис. 5.16. Зависимость переохлаждения от предварительного перегрева для составов I, IV, VII.

Видно, что после перегрева  $\Delta T_L^+$  выше температуры ликвидуса на 10 – 12 градусов имеет место стабильное переохлаждение не зависящее от дальнейших перегревов. Учитывая это обстоятельство, все образцы прогревали до температур на  $\sim 15$  градусов выше соответствующих температур ликвидуса. Результаты средних переохлаждений  $\langle \Delta T_L^- \rangle$  занесены в таблицу 5.3 и нанесены на диаграмму состояния. Это позволило выделить метастабильную область ниже температур ликвидуса во всем диапазоне концентраций (см. рис. 5.15, область температур от  $T_L$  до  $T_{\min}$ ).

Кроме переохлаждений относительно температур ликвидуса фиксировались также незначительные переохлаждения  $\Delta T_S^-$  относительно температур солидуса  $T_S$ , которые лежали в пределах от 0,5 – 1,5 градусов для всех смесей. В этих же пределах находились значения  $\Delta T_S^-$  для эвтектического состава IV независимо от величины предварительного прогрева жидкого раствора и от числа термоциклов (рис. 5.21, линия IV).

На третьем этапе методом ДТА были измерены энтальпии плавления и кристаллизации. Анализ ДТА-грамм позволил установить следующие особенности эндо- и экзотермических эффектов при плавлении и кристаллизации. Установлено, что у смесей кристаллогидратов обнаруживается раздвоение термических эффектов. На это указывают два пика на ДТА-граммах как при плавлении, так и при кристаллизации. В качестве примеров на рис. 5.17 показаны ДТА-граммы для одного доэвтектического (II) и одного заэвтектического (IX) составов.

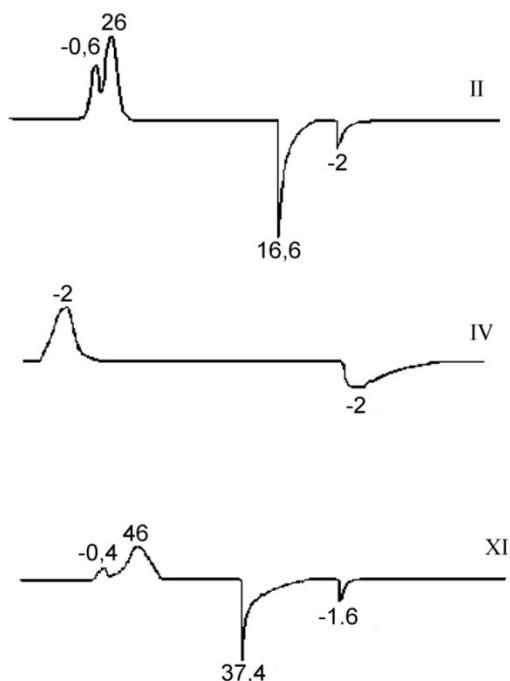
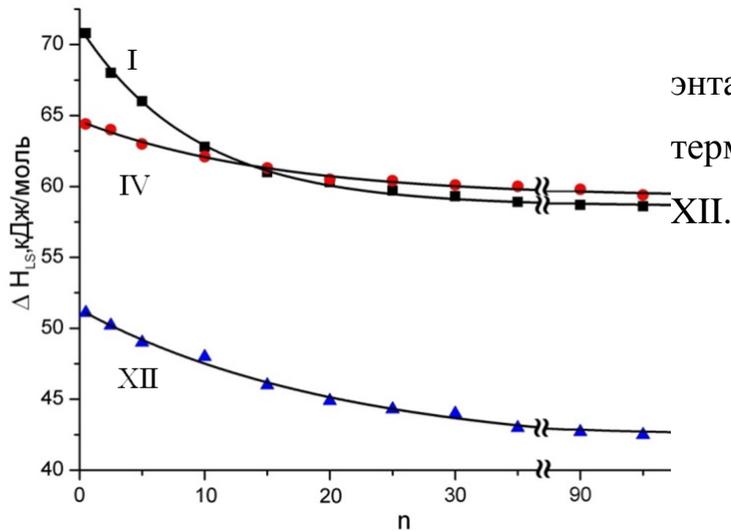


Рис. 5.17. ДТА-граммы для смесей II, IV XI, температуры пиков приведены в  $^{\circ}\text{C}$ .

Данные по  $\Delta H_S$  были использованы для уточнения эвтектического состава в системе КН-10 – ТСН-5 по правилу построения треугольника Таммана (треугольник ABC на рис. 5.15) [85]. В результате был уточнен эвтектический состав, который оказался приблизительно (в пределах 2-3%) таким же, как и найденный методом ЦТА. Из того же треугольника видно, что энтальпия плавления эвтектик  $\Delta H_S$  возрастает по мере приближения к эвтектической точке E как стороны КН-10, так и со стороны ТСН-5. В точке E величина  $\Delta H_S$  достигает максимального значения  $\sim 64,4$  кДж/моль, которая меньше  $\Delta H_{LS}$  для КН-10 на 9%, но превышает  $\Delta H_{LS}$  для ТСН-5 на 26%.

Далее была проверена устойчивость величин тепловых эффектов  $\Delta H_{LS}$  к длительному термоциклированию на образце эвтектического состава IV и на чистых кристаллогидратах КН-10 (I) и ТСН-5 (XII). Результаты показали вначале некоторое снижение величины  $\Delta H_{LS}$  после 10 циклов, а затем практически неизменное значение при дальнейшем термоциклировании до 100 термоциклов. Уменьшение величины  $\Delta H_{LS}$  оказалось для КН-10 и для ТСН-5  $\sim 17\%$ , а для эвтектического состава  $\sim 7\%$ . Как видим, в этом случае эвтектический состав выгодно отличается от отдельных кристаллогидратов. На рис. 5.18 представлены

графики зависимости энтальпии плавления от числа термоциклов для КН-10 (I), эвтектического состава (IV), и ТСН-5 (XII), характеризующие отмеченную закономерность.



Т.о., анализируя такие характеристики, как энтальпии плавления ( $\Delta H_{LS}$ ) и кристаллизации ( $\Delta H_L$ ,  $\Delta H_S$ ), уменьшение переохлаждения  $\Delta T^-$  практически до нуля, устойчивость этих параметров к многократному термоциклированию можно сделать вывод о том, что эвтектический состав наиболее полно удовлетворяет условиям, предъявляемым к теплоаккумулирующим материалам.

#### 5.4. Анализ изменения энергии Гиббса в зависимости от температуры и концентрации для равновесной и неравновесной кристаллизации растворов бинарных кристаллогидратов [87-90]

Как было показано в предыдущих параграфах, практически все исследуемые бинарные системы кристаллогидратов, в основном, являются системами эвтектического типа. В этой связи возникла необходимость анализа изменения энергии Гиббса в зависимости от температуры и концентрации компонентов при кристаллизации смесей кристаллогидратов, а также отражения

этих изменений на диаграммах состояния. Классические методы описания процессов плавления и кристаллизации [91-99]

В качестве примера выберем систему кристаллогидратов десятиводного карбоната натрия (КН-10) и трёхводного ацетата натрия (АН-3). Выбор этих объектов обусловлен частым использованием их как в качестве ТАМ [100], так и в других качествах, например для создания смесей антигололёдных покрытий [101]. В предыдущих главах был описан эффект перехода (как индивидуальных кристаллогидратов, так и их смесей) от квазиравновесной кристаллизации (КРК) без переохлаждения к неравновесно-взрывной (НРВК) с переохлаждением  $\Delta T^-$  в зависимости от величины предварительного прогрева жидкой фазы до некоторой (определённой для каждого состава) критической температуры  $T_k^+$ . Это явление иллюстрируют термограммы нагревания и охлаждения, приведённые на рис. 3.6, 3.14, а также обобщающий график зависимости  $\Delta T^-$  от  $\Delta T^+$  (рис. 3.25) на примере кристаллогидратов  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и их смесей.

Для отражения перечисленных закономерностей во всей системе КН-10 – АН-3 были построены равновесные (рис. 5.18) и неравновесные (рис. 5.19) диаграммы состояния. На равновесной диаграмме (рис. 5.18, слева) показаны критические перегревы (точки  $a_1^k$ ,  $a_3^k$ ,  $a_5^k$ ,  $a_8^k$ ,  $a_{15}^k$ ) для пяти составов: 1, 3, 5, 8, 11 (§5.3). Справа приведены соответствующие кривые охлаждения, отражающие равновесный характер кристаллизации. Для составов 3 и 8 по классическим правилам [91-93] пути кристаллизации пролегают через соответствующие точки  $a_3^k \rightarrow b_3^k \rightarrow E$  и  $a_8^k \rightarrow b_8^k \rightarrow E$ .

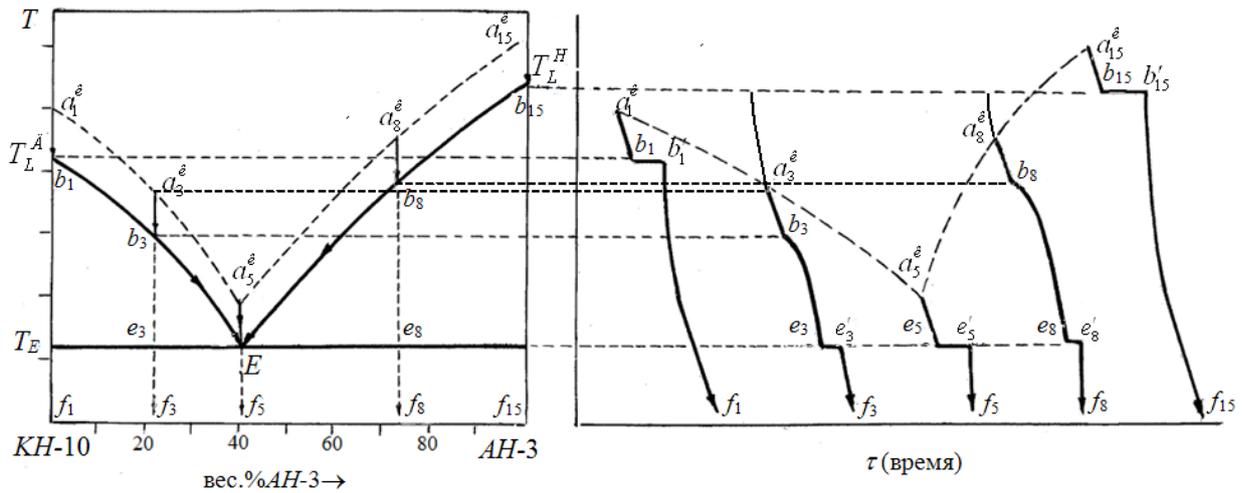


Рис. 5.18. Равновесная диаграмма состояния КН-10 – АН-3 [84].

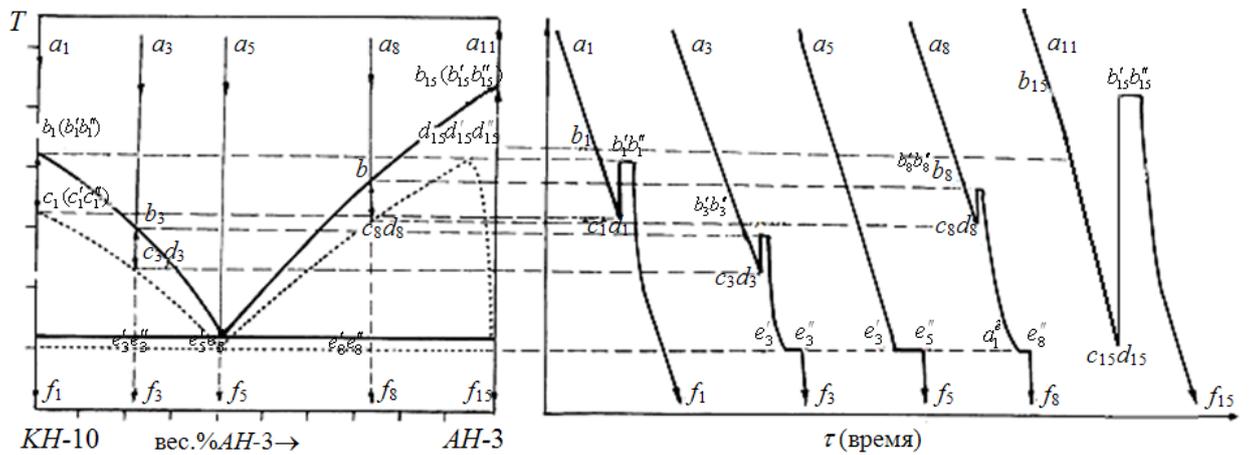


Рис. 5.19. Неравновесная диаграмма состояния КН-10 – АН-3 указанием границ метастабильности.

На рис. 5.19 наряду с равновесной диаграммой (слева – обведена жирной линией) для сравнения приведена неравновесная диаграмма (обозначена многоточиями). Рядом приведены кривые охлаждения тех же пяти образцов в системе КН-10 – АН-3, отражающие неравновесный характер кристаллизации из переохлажденного состояния.

Для интерпретации результатов исследований кристаллизаций типа КРК и НРВК с термодинамических позиций проанализируем схемы изменения энергий Гиббса при охлаждении с учетом кристаллизации и сопоставим их с соответствующими путями кристаллизации по термограммам, показанным на

рис. 5.18 и 5.19.

Рассмотрим вначале пути изменения энергии Гиббса при кристаллизации для чистых компонентов КН-10 и АН-3 и эвтектической смеси Е. Анализ функции  $G = f(T)$  для индивидуального однофазного вещества КН-10 (или АН-3) сводится к анализу энергий  $G^{\text{КН-10}} = H^{\text{КН-10}} - S^{\text{КН-10}}T$  или ( $G^{\text{АН-3}} = H^{\text{АН-3}} - S^{\text{АН-3}}T$ ), где  $S^{\text{КН-10}} = \int_0^T C_p^{\text{КН-10}} dT$  или  $S^{\text{АН-3}} = \int_0^T C_p^{\text{АН-3}} dT$  – энтропии компонентов КН-10 и АН-3; где  $H^{\text{КН-10}}$ ,  $H^{\text{АН-3}}$ ,  $C_p^{\text{КН-10}}$ ,  $C_p^{\text{АН-3}}$  – энтальпии и теплоемкости этих же компонентов. На рис. 5.20 показаны подобные зависимости для жидкой  $G_L^{\text{КН-10}}(T)$ ,  $G_L^{\text{АН-3}}(T)$  и для твердой  $G_S^{\text{КН-10}}(T)$ ,  $G_S^{\text{АН-3}}(T)$  фаз для компонентов КН-10 (справа) и АН-3 (слева). В силу того, что полный дифференциал  $dG = SdT + VdP$  (где  $S$  – энтропия,  $V$  – объем,  $P$  – давление) и  $(\partial G^{\text{КН-10}} / \partial T)_P < 0$  и  $(\partial G^{\text{АН-3}} / \partial T)_P < 0$ , с ростом температуры кривые  $G^{\text{КН-10}}(T)$  и  $G^{\text{АН-3}}(T)$  будут понижаться и будут обращены выпуклостью вверх, т.к.  $(\partial^2 G^{\text{КН-10}} / \partial T^2) < 0$  и  $(\partial^2 G^{\text{АН-3}} / \partial T^2) < 0$ .

В точке  $b_1$  пересекаются кривые  $G_L^{\text{КН-10}}(T)$  и  $G_S^{\text{КН-10}}(T)$ , а в точке  $b_{15}$  – кривые  $G_L^{\text{АН-3}}(T)$  и  $G_S^{\text{АН-3}}(T)$ . Эти точки соответствуют температурам плавления  $T_L^{\text{КН-10}}$  КН-10 и  $T_L^{\text{АН-3}}$  АН-3. При этих температурах соблюдается равновесие, т.к.  $G_L^{\text{КН-10}} = G_S^{\text{КН-10}}$  в точке  $b_1$  и  $G_L^{\text{АН-3}} = G_S^{\text{АН-3}}$  в точке  $b_{15}$ . При равновесной кристаллизации с учетом фазового превращения и охлаждения раствора кривая  $G(T)$  проходит через точки  $a_1^k \rightarrow b_1 \rightarrow f_1$  для КН-10 и через точки  $a_{15}^k \rightarrow b_{15} \rightarrow f_{15}$  для АН-3, а для эвтектической смеси Е через точки  $a_5^k \rightarrow E \rightarrow f_5$ .

Видно, что выше температуры  $T_L^{\text{КН-10}}$  (или  $T_L^{\text{АН-3}}$ ) устойчива жидкая фаза, а ниже этих температур твердая фаза, т.к. в любой точке энергия Гиббса одной из фаз меньше энергии Гиббса другой фазы в этой же точке.

Зависимость  $\Delta G$  от переохлаждения  $\Delta T$  при кристаллизации вещества

имеет вид:

$$\Delta G = \Delta H - \Delta S T = \Delta H - \frac{\Delta H}{T_L} T = \frac{\Delta H \Delta T^-}{T_L}, \quad (5.1)$$

где  $\Delta H$  – энтальпия плавления,  $\Delta T^-$  – переохлаждение.

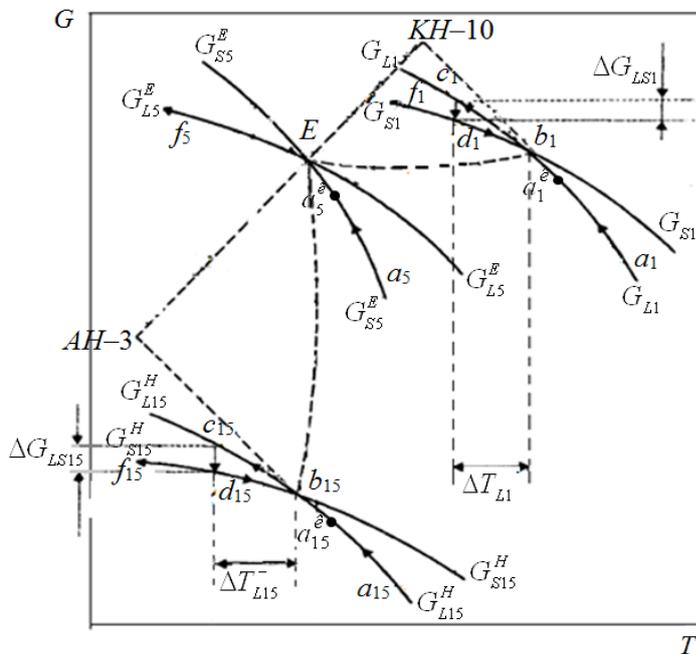


Рис. 5.20. температурная зависимость энергии Гиббса  $G$  от температуры для жидкой ( $G_L$ ) и твердой ( $G_S$ ) фазы для КН-10 и АН-3.

При неравновесной кристаллизации зависимость  $\Delta G = f(\Delta T^-)$  является движущей силой фазового перехода и универсальна для любого превращения относительно соответствующих температур плавления, ликвидуса  $T_L$  и солидуса  $T_S$ . На рис. 5.20 наглядно видна температурная зависимость энергии Гиббса  $G$  от температуры для жидкой ( $G_L$ ) и твердой ( $G_S$ ) фазы, построенные для чистых КН-10 и АН-3 и эвтектического сплава  $E$  по диаграмме состояния КН-10 – АН-3. Пути неравновесной кристаллизации для КН-10 пролегают через точки  $a_1 \rightarrow b_1 \rightarrow c_1 \rightarrow d_1 \rightarrow f_1$ ; для АН-3 через точки  $a_{15} \rightarrow b_{15} \rightarrow c_{15} \rightarrow d_{15} \rightarrow f_{15}$  для эвтектического сплава  $E$  через точки  $a_5 \rightarrow E \rightarrow f_5$  (рис. 5.20).

Такой порядок изменения энергий Гиббса согласуется с ходом изменения соответствующих термограмм охлаждения, показанных на рис. 5.19 (справа).

При кристаллизации смесей следует иметь в виду, что состояние системы проходит через три зоны – жидкую, жидко-твердую и твердую. Учитывая

отсутствие в литературе надежных данных по зависимости  $G=f(T, x)$  для смесей, можно лишь провести качественную оценку методами геометрической термодинамики значения  $G_L^c(T)$ ,  $G_{LS}^c(T)$ ,  $G_S^c(T)$  для указанных областей. Рассмотрим бинарную систему КН-10 + АН-3. Здесь возможны два варианта анализа энергии Гиббса [94]. Первый – это анализ температурной зависимости  $G_L^c(T)$ ,  $G_{LS}^c(T)$ ,  $G_S^c(T)$  для сплава КН-10 + АН-3 фиксированного состава с учетом фазовых превращений. Вторым – анализ  $G_L(T)$  для жидкого раствора фиксированного состава, а также  $G_S^{KH-10}$  и  $G_S^{AH-3}$  для кристаллов КН-10 и АН-3 (т.к. имеем в конечном итоге механическую смесь кристаллов КН-10 и АН-3) с учетом изменения концентрационной зависимости  $G_L=f(T, x)$  в области жидко-твердого состояния.

На рис. 5.21 показан первый из предполагаемых вариантов зависимости энергии Гиббса от температуры для одного доэвтектического (3) и для одного заэвтектического (8) составов. Для заэвтектического состава (8) сходятся кривые  $G_{L3}^c(T)$ ,  $G_{LS3}^c(T)$ ,  $G_{S3}^c(T)$ , а их поведение аналогично подобным зависимостям для доэвтектического.

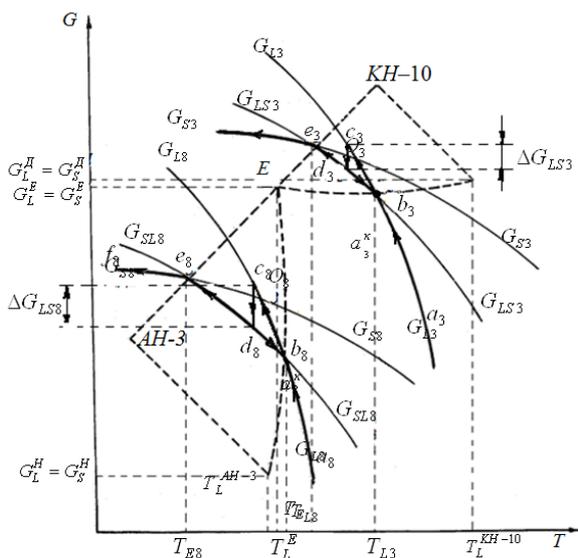


Рис. 5.21. Предполагаемый вариант зависимости энергии Гиббса от температуры для одного доэвтектического (3) и для одного заэвтектического (8) составов

Для доэвтектического состава 8 фиксированного состава ниже температуры

$T_{L8}$  должны сходиться на линии  $b_8e_8$  три кривые:  $G_{L8}^c(T)$ ,  $G_{LS8}^c(T)$ ,  $G_{S8}^c(T)$ . Выбор этих энергий связан с тем, что выше  $T_{L3}$  устойчив жидкий раствор, ниже температуры ликвидуса устойчиво жидко-твердое состояние, а при температурах ниже солидуса  $T_{S3}$  затвердевает смесь кристаллов КН-10 – АН-3. При этом общее содержание компонентов КН-10 и АН-3 сохраняется неизменным как выше  $T_{L3}$ , так и ниже  $T_{L3}$  и  $T_{S3}$ . Выше  $T_{L3}$   $G_{L3}^c(T) < G_{LS3}^c(T) < G_{S3}^c(T)$ . Между  $T_{L3}$  и  $T_{S3}$  до точки  $O_3$   $G_{L3}^c(T) < G_{LS3}^c(T) < G_{S3}^c(T)$ , а после  $O_3$   $G_{LS3}^c(T) < G_{S3}^c(T) < G_{L3}^c(T)$ . Ниже эвтектической температуры  $T_{Э}$ ,  $G_{LS3}^c(T) < G_{S3}^c(T) < G_{L3}^c(T)$ .

Для заэвтектической зоны сходятся кривые  $G_{L8}^c(T)$ ,  $G_{LS8}^c(T)$ ,  $G_{S8}^c(T)$ , а их поведение аналогично подобным зависимостям для доэвтектической области, за исключением того, что между температурами  $T_{L8}$  и  $T_{S8}$  выделяются кристаллы АН-3. На рис. 5.21 жирными линиями  $a_3^k \rightarrow b_3 \rightarrow e_3 \rightarrow f_3$  и  $a_8^k \rightarrow b_8 \rightarrow e_8 \rightarrow f_8$  выделены пути изменения энергии Гиббса для остывающей жидкой фазы, равновесной кристаллизации между температурами ликвидуса и солидуса и дальнейшего охлаждения твердой фазы. Пути же изменения энергий Гиббса при неравновесной кристаллизации соответствующих сплавов проходят через точки  $a_3 \rightarrow b_3 \rightarrow c_3 \rightarrow d_3 \rightarrow b_3 \rightarrow e_3 \rightarrow f_3$  и  $a_8 \rightarrow b_8 \rightarrow c_8 \rightarrow d_8 \rightarrow b_8 \rightarrow e_8 \rightarrow f_8$ . Эти линии соответствуют кривым охлаждения смесей для до- и заэвтектических смесей 3 и 8, показанных на рис. 5.18 и 5.19 (справа). На рис. 5.21 показаны также зависимости  $\Delta G$  от  $\Delta T$  для смесей 3 и 8.

Кривые  $G(T)$ , разобранные на рис. 5.21, относятся к анализу зависимости энергий Гиббса в разных фазовых областях при неизменной концентрации компонентов, в том числе для жидко-твердого состояния. С учетом того обстоятельства, что при выпадении, например, кристаллов КН-10 в доэвтектической области расплав обедняется молекулами  $Na_2CO_3$  и обогащается молекулами  $Na_2CH_3COO$ , возможен вариант анализа энергий Гиббса  $G_S^{KH-10}$  и  $G_S^{АН-3}$  твердых компонентов КН-10 и АН-3 и энергий  $G_L(T, x)$  для жидкого раствора. Рассмотрим одну лишь доэвтектическую зону диаграммы (рис. 5.22), по

которой укажем пути изменения энергии Гиббса при равновесной кристаллизации. Пусть кривая  $G_{S3}^{KH-10}(T)$  проходит через точки  $a_3^k b_3 e_3 f_3''$ , кривая  $G_S^{AH-3}(T)$  – через точки  $a'_3 O_3 e_3 f_3$ , кривая для смеси  $G_{L3}(T)$  – через точки  $a_3 b_3 O_3 e_3 f_3'$ . В двухфазной области от точки  $b_3$  до точки  $e_3$  энергия Гиббса  $G_L(T, x)$  зависит от температуры  $T$  и концентрации  $x$ , т.к. при кристаллизации происходит изменение состава жидкости (она обогащается ацетатом натрия).

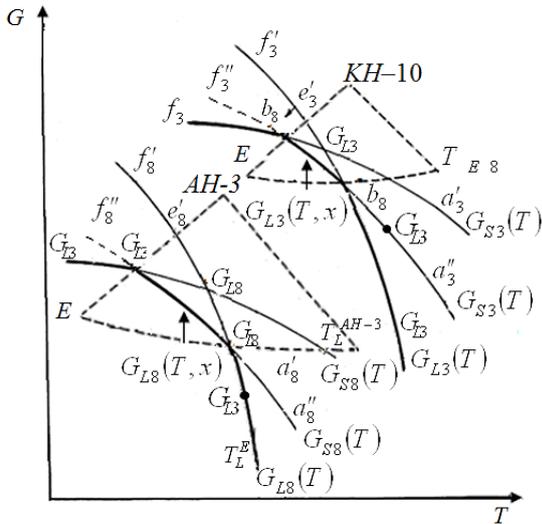


Рис. 5.22. Дозвттектическая зона диаграммы состояния КН-10 – АН-3

В результате кривая  $G_L(T, x)$  будет смещаться к эвтектике  $E$ , точка  $e_3'$  переместиться к точке  $e_3$ , а новая кривая  $G_L(T, x)$  при некоторой фиксированной избыточной концентрации  $x$  одного из компонента будет проходить через точки  $a_3^k b_3 e_3 f_3'$ .

Аналогичным образом меняются энергии  $G_{L8}^c(T)$ ,  $G_{S8}^{KH-10}(T)$ ,  $G_{S8}^{AH-3}(T)$  и для смеси  $8$  в заэвттектической области.

Таким образом, на основании равновесной и неравновесной диаграмм состояния КН-10 – АН-3, показаны пути изменения энергии Гиббса для жидкой, жидко-твердой и твердой фаз при охлаждении чистых компонентов и сплавов в этой системе, которые коррелируют с кривыми охлаждения с учетом фазовых превращений. Анализ зависимости энергии Гиббса от температуры и концентрации позволяет с термодинамических позиций обосновывать различные

виды кристаллизации от равновесных с практическим отсутствием переохлаждений до неравновесных с значительными переохлаждениями, а также указывать на их направления и движущие силы фазовых превращений  $\Delta G_{LS}$ .

#### ВЫВОДЫ К РАЗДЕЛУ 5

1. Впервые построены равновесные и неравновесные диаграммы состояния в системах КН-10 – ТСН-5, КН-10 – АН-3, АН-3 – СН-10. Установлено, они относятся к эвтектическому типу с эвтектиками: 27 масс.% ТСН-5 при  $T_Э = -0.9$  °С, 34 масс.% АН-3 при  $T_Э = -11$  °С, 50 масс.% СН-10 при  $T_Э = 19$  °С.

2. Для всех составов выявлены зависимости предкристаллизационных переохлаждений от перегревов, имеющие тенденцию к уменьшению в эвтектических точках. Указанные составы рекомендуются для создания ТАМ.

3. Обнаружен эффект раздвоения экзотермических эффектов при кристаллизации в зависимости от концентрации. Результаты использованы для построения треугольника Таммана и уточнения координат эвтектических составов.

4. Установленные закономерности трактуются с точки зрения взаимосвязи структуры жидкой фазы с твердой, гидратационными и дегидратационными процессами.

5. Проведен анализ изменения энергии Гиббса в зависимости от концентрации для равновесной и неравновесно-взрывной кристаллизации растворов бинарных кристаллогидратов.

6. На примере системы КН-10 – АН-3 показаны пути изменения энергии Гиббса при кристаллизации разного типа, коррелирующие с экспериментальными кривыми охлаждения с учетом кристаллизации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теплоаккумулирующие вещества получили широкое распространение в современной теплоэнергетике. Они отлично зарекомендовали себя в теплицах, при обогреве промышленных и жилых зданий. Их используют даже в современных автомобилях и при изготовлении антигололедных средств. Их применение дает заметную экономию тепловых ресурсов. Использование однокомпонентных ТАМ сопряжено с рисками переохлаждений, расслоений, значительным снижением теплофизических характеристик при длительном термоциклировании. Часть перечисленных проблем снимается при использовании двух- и более компонентных систем, однако, подбор составов для таких систем весьма сложен. В данной работе найдено частичное решение проблем – выбор в качестве рабочего тела эвтектических двух- и более компонентных смесей кристаллогидратов солей натрия. Приведены результаты экспериментальных исследований, доказано, что эвтектические составы наиболее удовлетворяют требованиям, предъявляемым к ТАМ. Также приведен теоретический анализ процессов плавления и кристаллизации, подтверждающий полученные экспериментальные данные.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

В работе решена научная задача, которая связана с совершенствованием промышленных теплоэнергетических систем и разработке более совершенного теплотехнического оборудования и заключается в установлении закономерностей равновесной и неравновесной кристаллизации ТАМ на примере часто используемых рабочих тел тепловых аккумуляторов: кристаллогидратов карбоната, тиосульфата, ацетата, сульфата натрия и их смесей из водных растворов.

1. Методами термического анализа изучена кристаллизация КН-10, АН-3, СН-10, ТСН-5 из собственной кристаллизационной воды. Для КН-10 и АН-3 установлены, а для ТСН-5 и СН-10 подтверждены температуры прогрева жидкой фазы, выше которых происходит переход от КРК с незначительным переохлаждением к НРВК с большим переохлаждением; эти температуры задают рабочую область ТАМ на основе перечисленных кристаллогидратов, что позволяет оптимизировать параметры тепловых процессов и разрабатывать оптимальные схемы установок, аккумулирующих теплоту.

2. Для ТСН-5 установлено резкое падение температуры плавления  $T_L$  от  $48^\circ\text{C}$  в первом цикле до  $31^\circ\text{C}$  во втором и последующих циклах нагревания–охлаждения; восстановление начальной температуры плавления ( $48^\circ\text{C}$ ) происходило после длительной ( $>10$  ч) выдержки жидкой фазы при температурах ниже  $0^\circ\text{C}$ . Это явление необходимо учитывать при создании ТАМ с участием ТСН-5.

3. Методами термического анализа изучена кристаллизация кристаллогидратов из водных растворов солей натрия; построены и проанализированы неравновесные диаграммы в заэвтектических областях систем вода – кристаллогидрат (КН-10, АН-3, СН-10, ТСН-5), которые можно

использовать при разработке теоретических основ создания безотходных тепловых технологических установок.

4. Впервые построены равновесные и неравновесные диаграммы состояния в системах КН-10 – ТСН-5, КН-10 – АН-3, АН-3 – СН-10; установлено, что они относятся к эвтектическому типу с эвтектиками: 27 масс.% ТСН-5 при  $TЭ = -0.9$  °С, 34 масс.% АН-3 при  $TЭ = -11$  °С, 50 масс.% СН-10 при  $TЭ = 19$  °С, во всех системах степени переохлаждения водных растворов имеют тенденцию к уменьшению по мере приближения к эвтектическому составу; перечисленные эвтектические смеси кристаллогидратов удовлетворяют основным требованиям, предъявляемых к ТАМ, поэтому они могут рекомендоваться к эксплуатации в соответствующих тепловых аккумуляторах и при оптимизации схем энергетических установок для трансформации энергоносителей.

## Список литературы

1. Dinker, A. Heat storage materials, geometry and applications: A review [Текст] / A. Dinker, M. Agarwal G.D. Agarwal // Journal of the Energy Institute, 2017. – V.90. – Is.1. – P. 1 – 11.
2. Патент CN 201520037776 Китай. Solar heat storing type steam generating device [Текст] / □ 泽明; заявл. 20.01.2015; опубл. 08.07.2015. – 6 с.
3. Данилин, В.Н. Физическая химия тепловых аккумуляторов: учеб. пособие [Текст] / Краснодар. политехн., ин-т. Краснодар, 1981. – 91 с.
4. Александров, В.Д. Теплоаккумулирующие материалы на основе кристаллогидратов [Текст] / В.Д. Александров, О.В. Соболев, С.А. Фролова, И.В. Сельская, А.Ю. Соболев, С.Г. Бугасова, Н.В. Щebetовская, Д.П. Лойко, В.Н. Ардатов, О.Е. Сильченко, М.В. Стасевич. // Вісник Донбаської національної академії будівництва та архітектури. Сучасні будівельні матеріали. – 2009. – Вип.1(75). – С. 100-103.
5. Патент № CN 201520037776 Китай. Phase-change energy-storage temperature-regulation foam concrete and preparation method thereof [Текст] / 迟碧川, □ 应全, □ □ 凯, □ □ 轩, 陈志纯, □ □ □, □ □, □ □ □, 陈嘉宇, □ □, □ □ 莹; заявл. 20.01.2015; опубл. 27.05.2015. – 10 с.
6. Патент № US15216663 США. Latent heat storage material [Текст] / Kazuaki Suito, Motohiro, Suzuki Hironobu, Machida Shinsuke, Takeguchi Kentaro Shii; патентообладатель Panasonic Corp.; заявл. 09.02.2017; опубл. 16.05.2017. – 3 с.
7. Патент № US15264907 США. Latent heat cold storage material [Текст] / Hironobu Machida, Motohiro Suzuki, Shinsuke Takeguchi, Kentaro Shii, Kazuaki Suito; патентообладатель Panasonic Intellectual Property Management Co. Ltd.; заявл. 20.04.2017; опубл. 19.12.2017.

8. Патент № US14605344 США. Latent heat storage using renewable phase change materials [Текст] / Suresh S., Narine Michael, C. Floros; патентодержатель Trent university; заявл. 28.07.2016; опубл. 06.09.2016.

9. Патент № US15800270 США. Latent heat storage material and method for manufacturing the same [Текст] / Toru Okamura, Kenichi Nara, Hirokazu Shikata, Hiroshi Ihara, Satoshi Oya, Yukari Fuchigami Toshiyuki Yoshikata; патентообладатель Qualtec Co. Ltd. Denso Corp. заявл. 01.11.2017; опубл. 03.05.2018.

10. Патент № US20170284747A1 США. Heat storage member [Текст] / Shinichi Miwa, Toshiharu Kinoshita, Iori Himoto; патентообладатель NGK Insulators Ltd., NGK Adrec Co. Ltd.; заявл. 24.03.2017; опубл. 05.10.2017.

11. Патент № US20180105728A1 США. Cold storage material composition, cold storage material, and transport container [Текст] / Chiaki Katano; патентообладатель Kaneka Corp.; заявл. 14.12.2017; опубл. 19.04.2018.

12. Патент № US6004662A США. Flexible composite material with phase change thermal storage [Текст] / Theresa M. Buckley; заявл. 14.07.92; опубл. 21.12.99.

13. Мозговой, А.Г. Теплофизические свойства теплоаккумулирующих материалов. Кристаллогидраты: Обзоры по теплофизическим свойствам веществ [Текст] / А.Г. Мозговой, Э.Э. Шпильрайн, М.А. Дибиров, М.М. Бочков, Л.Н. Левина // ТФЦ. – М.: ИВТАН. – 1990. №2(82). – С. 3-105.

14. Патент № CA 2772874 Канада. System, method and apparatus for thermal energy management in a roof [Текст] / L. Shiao Ming, M. Kalkanoglu Husnu, F. Jacobs Gregory. / Certainteed Corporation; заявл. 30.03.2012; опубл. 21.10.2012.

15. Александров В. Д. Применение фазопереходных теплоаккумулирующих материалов в строительстве [Текст] / В. Д. Александров, О. В. Соболев, О. В. Александрова, А. Ю. Соболев, Е. А. Покинтелица, Д. П. Лойко, Ш. К. Амерханова // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Современные строительные материалы, 2016. – Вып. №1 (117). – С. 5-13.

16. Deshui, Yuan. Исследование тригидрата ацетата натрия, как аккумулятора скрытой теплоты [Текст] / Yuan Deshui, Long Lea, Zhang Taiping, Hu Qizhu. Хуанжун шафань дасроэ сюэбао. J. Cent. // Natur. Sci. China: Norm. Univ, 1987. – № 3. – P. 393-396.

17. Данилин, В.Н. Тепло- и холодоаккумулирующие материалы на основе ацетата натрия [Текст] / В.Н. Данилин, А.Г. Долесов // Физико-химический анализ свойств многокомпонентных систем. Краснодар: Кубанский гос. тех. ун-т, 2008. – №6. – С.5-10.

18. Jasuyuki, Watanabe Ускоряющее действие  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  при зародышеобразовании  $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в расплаве [Текст] / Watanabe Jasuyuki // Кагаку когаку ромбунсю. – 1990. – V. 16. – № 5. – P. 875-881.

19. Vatanbe, J. Ускоряющее влияние зародышеобразующего агента на кристаллизацию гидратов солей, используемых в качестве ТАМ [Текст] / J. Vatanbe, I.Saito, T.V. Nakatai // Ind. Cryst. 87: Proc. 10-th Symp. Bexhune, Sept. 21-25, 1987 – Praha. – P. 141-145.

20. Патент № CN 102504766 Китай. Phase-change energy-storage microcapsule, and preparation method and application thereof [Текст] / Сюй Нан, Сюй Пэн, Панксин Чэнь, Ван Цзинь, Го Си. Шанхайский университет техники и технологии; заявл. 09.10.2011; опубл. 20.06.2012.

21. Патент № CN103059816 Китай. Эффективный материал с фазовым переходом и его способ получения [Текст] / Дэн Тианлонг, Тан Йанронг, Лю Хуань, Го Яфэй, Ван Шикианг, Ю. Сяопин, Хужан Ву. Университет Тяньцзинь науки и технологии; заявл. 18.12.2012; опубл. 24.04.2013.

22. Brown, Paul W. Evaluation of the variation in thermal performance in a  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  phase change system [Текст] / Paul W. Brown, John W. Grimes II, Lawrence Kaetzel. // Solar Energy Materials, July 1986. – Vol. 13. – Issue 6, – P. 453–461.

23. Ryu, Hee W. Prevention of supercooling and stabilization of inorganic salt hydrates as latent heat storage materials [Текст] / Hee W. Ryu, Sung W. Woo, Byung

C. Shin, Sang D. Kim. // Solar energy materials and solar cells, 1992. – V. 27. P. 161-172.

24. Gábor Bajnóczy. Physicochemical problems connected with phase change materials [Текст] / Department of Applied Chemistry, Technical University, H-1521, Budapest, 1984 – P. 113-118.

25. Патент № CN 85106036 Китай. Amco Soaking Material [Текст] / Zhou Yenfeng, Wen Shuzhi, Zhou Yunfeng; патентообладатель Harbin Ship Building College; заявл. 13.08.1985; опубл. 04.03.1987.

26. Ryu, Hee W. Prevention of supercooling and stabilization of inorganic salt hydrates as latent heat storage materials [Текст] / Hee W. Ryu, Sung W. Woo, Byung C. Shin, Sang D. Kim // Solar energy materials and solar cells, 1992. – V. 27. – P. 161-172.

27. Hiroshi, Kimura. Nucleation of molten  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and some other similar hydrates. A thermodynamic observation [Текст] // Ind. And Eng. Chem. Fundam, 1980. – V.19. – №3. – P. 251 – 253.

28. Randolph, Alan D. Geation and survival of secondary crystal nuclei. The potassium sulfate-water system [Текст] / Alan D. Randolph, Subhas K. Sikdar // Ind and Eng. Cham. Fundam, 1976. – V. 15. – №1. – P. 64 – 71.

29. Кидяров, Б. И. Кинетика нуклеации в растворах 1-2 электролитов [Текст] / Б. И. Кидяров // V Межд. науч. конф. «Кинетика и механизм кристаллизации», Иваново: Ин-т химии ратсворов РАН, 11-17 сен. 2008 г.: тезисы докл. – 2008. – С. 45.

30. Киргинцев А.Н. Растворимость неорганических веществ в воде / А.Н. Киргинцев, Л.Н. Трушникова, В.Г. Лаврентьева. – Справочник. Л.: Химия, 1972. – 248 с.

31. Александров В.Д. Экспериментальные исследования предкристаллизационных переохлаждений в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ . / В.Д. Александров, О.В. Соболев, В.А. Постников // Фізика і хімія твердого тіла, 2009. – Т.10. (1). – С. 177-182.

32. Александров В.Д. Экспериментальное исследование влияния перегрева жидкой фазы относительно температуры плавления  $T_L$  на процесс кристаллизации натрия тиосульфата пятиводного / В.Д. Александров, О.В. Соболев // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2006. № 108(8) – С. 65-71.
33. Александров В.Д. Дослідження передкристалізаційних переохолоджень в системі вода-пентагідрат тиосульфату натрію / В.Д. Александров, О.В. Соболев, Н.В. Савенков / Фізика і хімія твердого тіла, 2007. – № 4. – С. 1-5.
34. Ахумов, Е. И. О переходе системы из метастабильного состояния в стабильное [Текст] / Е. И. Ахумов // Журнал неорганической химии, 1971. – Т. XVI. – Вып. 2. – С. 291-293.
35. Линников, О.Д. Модель процесса спонтанной кристаллизации из водных растворов. Сопоставление с экспериментальными данными по кристаллизации хлорида калия [Текст] // IV международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации», Иваново 24-28 сен. 2006 г.: тезисы докладов. – 2006. – С. 30.
36. Маллин, Дж. Кристаллизация [Текст] / Дж. Маллин – М.: Мет. – 1965. – 343 с.
37. Joraid, A.A. Limitation of the Johnson-Mehl-Avrami (JMA) formula for kinetic analysis of the crystallization [Текст] / A.A. Joraid // Thermochimica Acta, 2005. – V.436. – P. 78-82.
38. Тейвус, Е.Б. Кинетика роста и растворения кристаллов [Текст] / Е.Б. Тейвус – Л.: ЛГУ. – 1979. – 248 с.
39. Френкель, Я. И. Общая теория гетерофазных флуктуаций и предпереходных состояний [Текст] / Я.И. Френкель // ЖЭТФ, 1939. – №9. – Т. 8. – С. 952.
40. Kolarow, N. Экспериментальное определение размеров зародышей кристаллов в пересыщенных растворах тиосульфата натрия [Текст] / N. Kolarow, M. Maheva, Chr. Petrov // Monatsh. Chem., 1967. – V. 68. – № 4. – P. 1446 – 1450.

41. Кричевская, Е.Л. Скорость кристаллизации из пересыщенных растворов сульфата натрия [Текст] / Е.Л. Кричевская // Журн. физ. хим., 1998. – Т. XIX. – №.7-8. – С. 383 – 387.
42. Александров, В.Д. Модель гомогенного образования зародышей с реальной структурой при кристаллизации из расплава [Текст] / В.Д. Александров // Журн. физ.-хим., 1992. – Т. 66. – С. 567 – 570.
43. Тага, Тоору. Crystal structure of  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  [Текст] / Тоору Тага // Acta crystallographica, 1969. – Section B. – V.25. – P.2656-2657.
44. Benda, Heike von Zur. Polymorphie des  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  [Текст] / Heike von Zur Benda // Z. Naturforsch, 1979. – V. 34 – № 7. – P. 957-968.
45. Aydin-Uraz, A. An X-ray diffraction study of sodium thiosulphate pentahydrate [Текст] / A. Aydin-Uraz, N. Armagan // Acta crystallogr, 1977. – B. 33, – № 5. – P. 1396-1399.
46. Padmanabhan, V.M. Neutron diffraction study of sodium thiosulphate pentahydrate [Текст] / V.M. Padmanabhan, V.S. Yadava, Q.O. Navarro // Acta Crystallogr, 1971. – V.27. – №3. – P. 253-257.
47. Ruben, Helena W. Crystal structure and entropy of sodium sulfate decahydrate [Текст] / H.W. Ruben, D.H. Templeton, Robert D. Rosenstein, Ivar Olovsson // J. Amer. Soc, 1961. – V.83. – № 4. – P. 820-824.
48. Henri, Levy. Crystal structures of sodium sulfate decahydrate borax. Redetermination by neutron diffraction [Текст] / Levy Henri // Acta crystallogr, 1978. – B.34. – № 12. – P. 3502-3510.
49. Pierre, Hans. Contition de repture des etats de surfusion et de sursaturation de culutions salines aqueuses de sulfatе de sodium et de sulfite de sodium [Текст] /Hans Pierre // C.r.Acad. Sci., 1973. – V. 277. – №19. – P. 533-535.
50. Cameron, T. S. The crystal structure of sodium acetate Trihydrate [Текст] / T. S. Cameron, K. M. Mannan and, M. O. Rahman // Acta Cryst. Section B. Structural Crystallography and Crystal Chemistry, January 1976. – Vol. 32, – Part. 1. – P. 87-90.
51. Wada, T. Studies on Salt Hydrates for Latent Heat Storage. Crystallization in the Binary System  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}-\text{H}_2\text{O}$  / Takahiro Wada, Fumiko Kimura and Yoshihiro

Matsuo [Текст] // Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1983. – Vol.56, – №12. – P. 3827-3829.

52. Efremov, V. A. Refinement of the crystal structure of sodium acetate Trihydrate [Текст] / V. A. Efremov, N. O. Endeladze, V. M. Agre, V. K. Trunov // Journal of Structural Chemistry. Translated from Zhurnal Strukturnoi Khimii, May–June, 1986. – Vol. 27, – № 3. – P. 177–180.

53. Антоненко, В.Я. Физика воды [Текст] / В.Я. Антоненко // К.: Наукова думка, 1986. – 126 с.

54. Данилов, В.И. Строение и кристаллизация жидкости [Текст] / В.И. Данилов // К.: АН УССР, 1956. – 520 с.

55. Johari, G.P. The electrostatic interaction energy of water molecules in polymorphs of ice [Текст] / G.P. Johari, S.J. Jones // V. Chim. Phys. et Phys. Chim. Biol., 1985. – № 11-12. – P. 1019-1025.

56. Handa, Y.P. Difference in energy between cubic and hexagonal ice [Текст] / Y.P. Handa, D.D. Klug // J. Chem. Phys, 1986. – V.84. – № 12. – P. 7009-7010.

57. Hall, D. A molecular-packing analysis of the crystal structures of ice [Текст] / D. Hall, M.K. Wood // Acta crystallogr, 1985. – V.41. – № 3. – P. 169-172.

58. Baumann, K. Superheated ice [Текст] / K. Baumann, J.H. Bilgram, W. Kanzig // J. Phys, 1984. – V.56. – № 4. – P. 315-325.

59. Головин Ю.И. Электромагнитная и акустическая эмиссия при взрывной кристаллизации переохлажденной капли воды [Текст]/ Ю.И. Головин, А.А. Шибков, М.А. Желтов, А.А. Королев, А.В. Майоров // Конденсированные среды и межфазные границы, 2000. –Т.1. –№4. – С.304-307.

60. Шибков, А.А. Динамика формирования мезоскопической структуры кристалла (на примере льда) [Автореферат] дисс. канд. физ.-мат. наук / А.А. Шибков // Белгород, 2006. – 47 с.

61. Александров, В.Д. Термические эффекты при кристаллизации капель воды в естественных условиях [Текст] / В.Д. Александров, А.А. Баранников // Журнал физ. Химии, 2000. – Т. 74. – № 4. – С. 595-599.

62. ГОСТ 14870-77. Продукты химические. Методы определения воды: [Текст]. – Взамен ГОСТ 14870-69; Введ. 01.01.1978. – М.: Стандартинформ, 2005. – 14 с.
63. ГОСТ 6616-94. Преобразователи термоэлектрические. Общие технические условия [Текст]. – Взамен ГОСТ 4.174-85; Введ. 01.01.1999. – Москва: Изд-во стандартов, 1998. – 15 с.
64. Уэндландт, У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. – М.: «Мир». – 1978. – 526 с.
65. Александров, В.Д. Исследование кинетики реального зародышеобразования при кристаллизации переохлажденного расплава и аморфной среды [Диссертация] док. хим. наук: 02.00.01 // В.Д. Александров, Донецк, 1992. – 1 том – 299 с, 2 том – 54 с.
66. Аппельт, Г. Введение в методы микроскопического исследования / Г. Аппельт. – М.: МЕДГИЗ. – 1959. – 429 с.
67. Михеев, В.И. Рентгенографический определитель минералов [Текст] / В.И. Михеев. – М.: Недра, 1957. – 868 с.
68. Ковба, Л. М. Рентгенофазовый анализ [Текст] / Л. М. Ковба, В. К. Трунов. М.: Изд. Моск. Ун-та. – 1976. – 18 с.
69. Хладик, Дж. Физика электролитов [Текст] / Дж. Хладик – М.: Мир, 1978. – 557 с.
70. Кудряшова, И.В. Практикум по физической химии / И.В. Кудряшова. – М.: Высшая школа, 1986. – С. 254.
71. Александров, В.Д. Кристалізація гідрату  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  з водних розчинів  $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{CO}_3$  [Текст] / В.Д. Александров, О.Ю. Соколов // Фізика і хімія твердого тіла, 2011. – Т. 12, – №2. – С. 407 – 410.
72. Флеминг М. Процессы затвердевания [Текст] / М. Флеминг – М.: Мир, 1977. – 416 с.
73. Уббелоде, А.Р. Расплавленное состояние вещества [Текст] / А.Р. Уббелоде. – М: Metallurgia, 1982. – 376 с.

74. Александров, В.Д. Зарождение кристаллогидратов из водных растворов. Анализ изменения энергии Гиббса [Текст] / В.Д. Александров, О.В. Соболев, С.В. Горбань, Н.В. Савенков, К.С. Брюханов // Известия ВУЗов. Материалы электронной техники, 2007. – №3. – С. 65-67.

75. Соболев, А.Ю. Исследование фазовых превращений трехводного ацетата натрия методами термического анализа: [Текст] / А.Ю. Соболев // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. – Вып. 1(22). – 2014. – С. 30–37.

76. Александров, В.Д. Термический гистерезис при плавлении и кристаллизации макрообъектов: [Текст] / В.Д. Александров, Е.А. Покинтелица, А.Ю. Соболев // Журнал технической физики. – Т. 87, вып. 5. – 2017. – С. 722–726.

77. Справочник химика. Т. 2 [Текст] / Под ред. Б.П. Никольского. – М. – Л.: Химия. –1965. –234 с.

78. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Ханин. – Л.: Химия, 1977. – 817 с.

79. Соболев, А.Ю. Влияние затравок на кристаллизацию капель водного раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [Текст] / А.Ю. Соболев, И.В. Сельская // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Сучасні будівельні матеріали, 2013. – Вип. 2013-4(102). – С. 39-45.

80. Соболев, О.В. Получение кристаллогидратов тиосульфата  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , сульфата  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  из водных растворов и их свойства [Диссертация] кан. хим. Наук: 02.00.01 / О.В. Соболев. – Макеевка. – 2010. – 159 с.

81. Тихонов, А. Н. Уравнения математической физики [Текст] / А. Н. Тихонов, А. А. Самарский. – М.: Наука. – 1977. – 735 с.

82. Александров, В.Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных жидкостей и аморфных сред (Сборник избранных трудов) / В.Д. Александров. – Донецк: Донбасс. – 2011. – 590 с.

83. Постников, В.А. Тепловые эффекты при плавлении и кристаллизации в системе ацетат натрия тригидрат – сульфат натрия декагидрат: [Текст] / В.А.

Постников, В.В. Нижник, О.В. Соболев, А.Ю. Соболев // Наук. праці Дон. нац. техн. ун-ту. Сер.: Хімія і хімічна технологія. – 2011. – №17(187). – С. 33–37.

84. Амерханова, Ш.К. Построение диаграммы состояния системы  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [Текст] / Ш.К.Амерханова, В.Д.Александров, А.Ю.Соболев // Вестник Карагандинского университета. Серия: химия, 2014. – №3(75)/2014. – С. 26-32.

85. Захаров, А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем [Текст] / А.М. Захаров. – М.: Металлургия. – 1978. – 295с.

86. Александров, В.Д. Диаграммы состояния системы  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ : [Текст] / В.Д. Александров, А.Ю. Соболев // Неорганические материалы. – Т. 50, №7. – 2014. – С. 739–744.

87. Соболев, А.Ю. Анализ изменения энергии Гиббса при образовании реальных зародышей кристаллогидратов из водных растворов: [Текст] / А.Ю. Соболев // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури. – Вып. 2013-4(102). – 2013. – С. 46-51.

88. Соболев, А.Ю. Изменение энергии Гиббса от температуры и концентрации при кристаллизации растворов бинарных кристаллогидратов: [Текст] / А.Ю. Соболев, С.М. Решетников, В.Д. Александров // Бутлеровские сообщения. – Т.39, №9. – 2014. – С. 86–91.

89. Александров, В.Д. Анализ изменения энергии Гиббса при неравномерной кристаллизации сплавов эвтектического типа методами геометрической термодинамики: [Текст] / В.Д. Александров, С.А. Фролова, А.Ю. Соболев, О.В. Соболев, Н.В. Щebetовская // Металлы. – № 5. – 2015. – С. 75–81.

90. Александров, В.Д. Анализ процессов плавления и кристаллизации кристаллогидратов по термограммам плавкости: [Текст] / В.Д. Александров, Ш.К. Амерханова, В.А. Постников, А.Ю. Соболев, О.В. Соболев // Межвузовский сборник научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов». – Вып. 7. – Тверь. – 2015. – С. 5–15.

91. Стромберг, А. Г. Физическая химия [Текст] / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – М.: Высшая школа, 1973. – 479 с.
92. Flemings, M.C. Solidification Processing [Текст] / M.C. Flemings. – New York: McGraw – Hill Book company. – 1974. – 420 p.
93. Chalmers, B. Principles of Solidification [Текст] / B. Chalmers. – New York. London. Sidney: John Wiley Sons Inc. – 1968. – 288 p.
94. Пикунов, М.В. Плавка металлов, кристаллизация сплавов, затвердевание отливок [Текст] / М.В. Пикунов. – М.: МИСиС. – 1977. – 376 с.
95. Бондаренко, Г.Г. Материаловедение: учебник для бакалавров [Текст] / Г.Г. Бондаренко, Т.А. Кабанова, В.В. Рыбалко; под ред. Г.Г. Бондаренко. – 2-е изд. – М.: Изд-во Юрайт. – 2016. – 359 с.
96. Данилов, В.И. Строение и кристаллизация жидкости: избранные статьи / В.И. Данилов; под ред. Г.В. Курдюмова. – Киев: Изд-во АН УкрССР. – 1956. – 568 с.
97. Dantzing, J.A. Solidification [Текст] / J.A. Dantzing, M. Rappaz. – 2-nd ed. – EPFL Press. – 2016. – 700 p.
98. Davis, S.H. Theory of solidification [Текст] / Stephen H. Davis. / Cambridge Press. – 2001. – 389 p.
99. Glicksman, M.E. Principles of solidification. An introduction to modern casting and crystal growth concept [Текст] / M.E. Glicksman. – New York: Springer. – 2011. – 519 p.
100. Gritsuk I. Features of application materials while designing phase transition heat accumulators of vehicle engines: [Электронный ресурс] / I. Gritsuk, V. Aleksandrov, S. Panchenko, A. Kagramanian, O. Sobol, A. Sobolev // SAE Technical Paper. – 2017. Режим доступа: <https://doi.org/10.4271/2017-01-5003>.
101. Александров, В.Д. Антигололедные реагенты и средства борьбы с гололедом: [Текст] / В.Д. Александров, О.В. Соболев, А.Ю. Соболев // Вестник Донецкой академии автомобильного транспорта. – №3. – 2016. – С. 10–15.