

В.Д Александров, О.Ю. Соболев

Кристалізація гідрату $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ з водних розчинів $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{CO}_3$

*Донбаська національна академія будівництва й архітектури, 86123, Україна, Донецька обл.,
м. Макіївка, вул. Державіна, 2, e-mail: trashover@ukr.net*

В статті розглядено кінетику процесу плавлення та кристалізації десятиводного гідрату карбонату натрію з водних розчинів $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{CO}_3$, розраховані параметри зародкоутворення.

Стаття поступила до редакції 25.05.2010; прийнята до друку 15.03.2011.

Кристалогідрат карбонату натрію $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ досить часто стає в ролі основного компонента в сумішах з іншими кристалогідратами солей натрію (сульфату, тіосульфату, ацетату та ін.), які широко застосовуються, як теплоакумуючих матеріалів (ТАМ) на основі фазових перетворень [1 - 3]. Для створення надійних ТАМ необхідний набір обов'язкових характеристик для кристалогідратів: велика ентальпія плавлення ΔH_L , стійкість ендо- та екзотермічних ефектів під час багаторазового термоцикування, регулюємість передкристалізаційних переохолоджень ΔT , стійкість під час експлуатації в звичайних умовах і. т. д. [4]. Десятиводний карбонат натрію (КН-10) має достатньо велике значення $\Delta H_L = 67,8$ кДж/моль [5], а для встановлення інших характеристик потрібен комплекс досліджень, що включають вивчення процесів плавлення та кристалізації $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ з водних розчинів $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{CO}_3$, вплив температури рідкої фази на наступний характер кристалізації та величину переохолодження. Раніше такі дослідження були проведені під час синтезу кристалогідратів тіосульфату, сульфату та сульфату натрію [6-8] з відповідних водних розчинів.

З діаграми стану $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{CO}_3$ (рис. 1а) випливає, що синтез кристалогідрату $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ може бути здійснений з позаевтектичної області: від евтектичної точки з координатами $T_3 = -2,1$ °С і концентрацією карбонату натрію 5,75 мас.% до розчину $\text{H}_2\text{O} + 31,2$ мас.% Na_2CO_3 , що відповідає стехіометричному складу кристалогідрату $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [9]. З цієї діаграми були підібрані відповідні водні розчини.

Розчини карбонату натрію одержували в наступній пропорції: вода + 5,75(I), 10(II), 15(III), 20(IV), 31,2(V) мас.%. Na_2CO_3 . Для їхнього виготовлення використовувалася двічі перегнана дистильована вода й Na_2CO_3 марки ЧДА. Розчини

готували шляхом змішування сухого карбонату натрію з водою при температурі розчинності відповідної сполуки. Усі зразки мали однакові маси по 0,4 г. Нагрівання й охолодження проводили в печі опору в інтервалі температур від -10 °С до $+60$ °С. Для цього установку з піччю поміщали в морозильну камеру з температурою -20 °С. Швидкість нагрівання й охолодження становила 0,04 - 0,07 град/с. Температуру записували на діаграмну стрічку за допомогою потенціометра КСП-4 зі шкалою на 5 мВ. Погрішність виміру температури становила 0,5 градуси. Вивчали по три зразки кожної сполуки, на кожному з яких проведено понад десять послідовних термоциклів нагрівання й охолодження. Надійність і вірогідність результатів ґрунтувалася на збігу реперних крапок з довідковими даними й багаторазовим повторенням відповідних екзо- і ендотермічних ефектів при безперервному термоцикуванні.

Ключовим серед розчинів I - V є розчин V, що відповідає стехіометричному складу кристалогідрату $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Тому, насамперед, приведемо результати термографування даного зразку. На мал. 1б приведена термограма нагрівання й охолодження декагідрату карбонату натрію. Для наочності вона сполучена з діаграмою стану $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{CO}_3$, яку зручно представити у вигляді діаграми $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (див. верхню шкалу рис. 1а).

Із цієї термограми випливає, що плавлення кристалогідрату відбувалося в інтервалі від 30 до 33 °С, що близько до довідкового значення температури плавлення декагідрата карбонату натрію $T_L = 32$ °С [9]. При охолодженні рідкого розчину V реєструються різні екзотермічні ефекти залежно від попереднього перегріву ΔT^+ розчину щодо температури T_L . Встановлено, що при прогріві розчину до деякої «критичної» температури $T_k \approx 40$ °С і подальшому охолодженні кристалізація

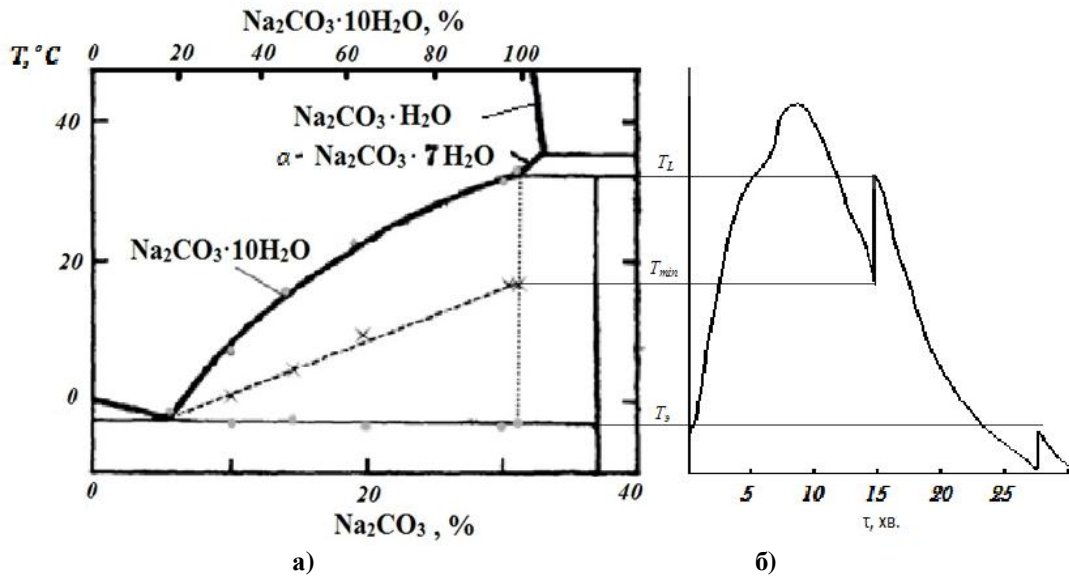


Рис.1. Діаграма стану системи $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{CO}_3$ із зазначенням фізичних переохолоджень (а) і експериментальна крива нагрівання - охолодження кристалогідрату $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (б).

наступає при 32°C , тобто без переохолодження ΔT відносно $T_L(\Delta T = 0)$. Подібний вид кристалізації назвемо квазірівноважною (КРК). При охолодженні ж розчину попередньо перегрітого вище температури T_k характер кристалізації різко змінюється. Кристалізація настає при температурі $T_{min} \approx 19^\circ\text{C}$, тобто при середньому переохолодженні $\Delta T \approx 13^\circ\text{C}$ і носить вибуховий характер. При цьому температура різко піднімається від T_{min} зі швидкістю порядку 40 град/с. Дана кристалізація у відмінності від КРК є нерівноважно-вибуховою (НРВК). На початковому етапі НРВК можна розрахувати ступінь

кристалічності η зразка по формулі $\eta = \frac{m_x}{m}$, де m_0 –

маса первинно затверділої частини зразка, m – маса всього зразка. З за адиабатного характеру теплового ефекту первинної кристалізації, можна вважати, що теплота $Q_1 = \Delta H_L m_x$, що виділяється при синтезі гідрату йде на прогрів усього зразка масою m на величину $Q_2 = c_p m \Delta T$. Враховуючи, що $\Delta H_L = 67,8$ кДж/моль, $c_p = 536$ Дж/моль·К [5, 10], то ступінь кристалічності η буде дорівнювати $\eta = c_p \Delta T / \Delta H_L$, тобто. $\eta = 10,2\%$.

На рис. 2 показана залежність переохолодження ΔT щодо температури плавлення T_L $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ від величини перегріву ΔT^+ рідкої фази.

Видно, що перехід від нульових переохолоджень до «стабільних» ($\sim 13^\circ$) відбувається стрибкоподібно при «критичному» перегріві $\Delta T^+ \approx 9^\circ$. Цю залежність можна представити у вигляді

$$\Delta T^- = \Delta T_{cp} \cdot \Theta(\Delta T^+ - \Delta T^+_k) \quad (1)$$

$$\text{де } \Theta = \begin{cases} 0, \Delta T^+ < \Delta T^+_k \\ 1, \Delta T^+ \geq \Delta T^+_k \end{cases} \text{ – функція Хевисайда.}$$

Конкретно при кристалізації КН-10 із власної кристалізаційної води емпірична формула може бути записана у вигляді $\Delta T^- = 13^\circ \cdot \Theta(\Delta T^+ - 9^\circ)$.

При подальшому охолодженні КН-10 фіксується також ще один екзо- ефект вибухового типу поблизу

евтектичної температури $T_3 \approx -2^\circ\text{C}$ зі своєрідним переохолодженням $\Delta T_3 \approx 5^\circ\text{C}$ відносно T_3 . (рис. 1б.) Обоє екзо- ефекти свідчать про те, що у першому випадку поблизу T_L очевидно, синтезуються кристали гідрату $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, а в другому поблизу T_3 формується евтектика у вигляді суміші кристалів $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ та льоду.

При нагріванні й охолодженні розчинів I-IV реєстрували температури ліквідус T_{L_i} і солідус $T_S(T_3)$

і мінімальні температури T_{min} відносно T_{L_i} при первинній кристалізації. Ці крапки нанесені на діаграму стану $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{CO}_3$ (рис. 1а). Видно, що вони добре лягають на лінії ліквідус і солідус діаграми стану $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{CO}_3$ [9]. Набір крапок T_{min} дозволив виділити метастабільну область синтезу кристалогідратів $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ з водних розчинів, припадає на заевтектичну частину діаграми. При цьому встановлено, що величина переохолодження ΔT відносно лінії ліквідус закономірно зменшується від 13° для КН-10 (V) до нуля для евтектики (I) у

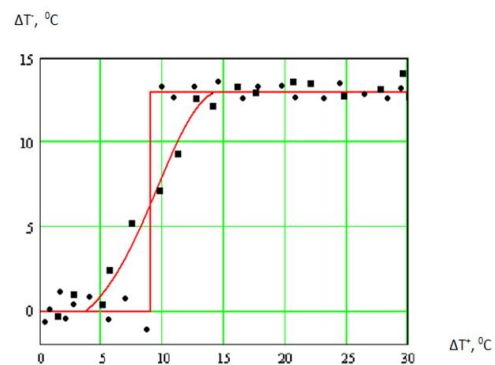


Рис. 2. Залежність переохолодження ΔT^- від величини попереднього перегріву ΔT^+ розчину при кристалізації декагідрата карбонату натрію із власної кристалізаційної води.

міру зростання концентрації води в розчині.

Стрибокподібний перехід від квазірівноважної кристалізації до нерівно важно-вибухової, а також зменшення переохолодження у міру збільшення концентрації води в розчині можна пояснити з позиції структурних змін, що відбуваються в рідкій фазі у мірі збільшення температури, і структури твердої фази. В структурі кристалогідрату $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [11], має місце складне переплетення різноманітних зв'язків між атомами Na, молекулами CO_3 і води - від ковалентних, іонних до водневих та ван-дер-ваальсових. Кристали карбонату натрію десятиводного утворюють моноклінну решітку з координаційним числом $Z = 4$, параметрами решітки $a = 12,83$, $b = 9,026$, $c = 13,44$ Å. Наявність анізотропії зв'язків свідчить про те, що при плавленні спочатку руйнуються слабкі зв'язки зі збереженням близького порядку між окремими молекулами, або відбувається часткова дегідратація КН-10 за рахунок слабозв'язаних молекул H_2O з утворенням гептагідрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [9]. При охолодженні подібного розчину слабкі зв'язки можуть швидко відновлюватися, а молекули $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ за рахунок перегідратації повинні відновлювати стехіометрію КН-10: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Затвердіння в цьому випадку відбувається як би на власних запалах (що залишилися, що не розплавився) і носить квазірівноважний характер з відсутністю переохолодження. У сильно нагрітому розчині, по-перше, руйнуються й більш міцні зв'язки, а, по-друге, відбувається «обвальна дегідратація» за схемою



В останньому випадку в осад повинні випадати моногідрати $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При охолодженні подібного водяного розчину з осадом $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ відбувається його гідратація кристалізаційною водою до стехіометричного складу декагідрата. Про це свідчить той факт, що в повторних циклах при нагріванні постійно фіксується та сама температура плавлення ($T_L = 32^\circ$) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Переохолоджена ж рідина за рахунок руйнування кристала складається з різних молекулярних фрагментів. Природно, що для відновлення зв'язків хоча б до розмірів зародків кристалогідратів потрібен інкубаційний період, а система переходить у метастабільний переохолоджений стан. Вибухова кристалізація, очевидно, відбувається за рахунок коагуляції зародків при їхньому зближенні. Зменшення переохолодження в міру зниження концентрації Na_2CO_3 воді пов'язане зі зростаючою роллю води й нечисленністю кристалогідратів $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ у розчині. Переохолодження щодо температури T_L можуть бути використані для розрахунку розмірів зародків, стійких для подальшого росту при кристалізації. Для цього проаналізуємо зміну вільної енергії Гіббса при утворі зародка кристалогідрату з водяного розчину у вигляді [12].

$$\Delta G = -(\Delta G_v \pm \Delta G_g) + \Delta G_s. \quad (2)$$

Об'ємна складова ΔG_v характеризує процес

об'єднання готових молекул $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Ця величина залежить від концентрації з пересиченого розчину [10].

$$\Delta G_v = V\Delta\mu = (V\rho RT/M)\ln(f_1c/f_2c_0), \quad (3)$$

де V – об'єм зародка, $\Delta\mu$ – зміна хімічного потенціалу при фазовім перетворенні; f_1 і f_2 – коефіцієнти середньоіонної активності молекул у відповідних фазах, ρ – щільність кристала, R – універсальна газова постійна, T – абсолютна температура, M – молярна маса, c і c_0 – концентрації пересиченого й насиченого розчинів.

Якщо f_1 не сильно відрізняється від f_2 ($f_1 \approx f_2$) то множник $\ln(f_1c/f_2c_0)$ можна записати через абсолютне $\Delta c = c - c_0$ і відносне $a = c/c_0$ пересичення. У першому наближенні $\ln(c/c_0) = \ln(1 + \Delta c/c_0) \approx \Delta c/c_0$. Тоді $\Delta G_v = V\Delta\mu = V\rho RT\Delta c/Mc_0$.

Додатковий доданок ΔG_g в (2) пов'язане з недостатнім ступенем гідратації каркаса зародка кристалогідрату $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

$$\Delta G_g = \Delta H_g \cdot v, \quad (4)$$

де ΔH_g – ентальпія гідратації, v – число молів води, що бракують у кристалі для його відповідності формульному ідеальному кристалогідрату.

Якщо допустити, що формування зародка кристалогідрату відбувається шляхом об'єднання «готових» молекул $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, то очевидно, що $\Delta G_g = 0$.

Поверхнева складова ΔG_s залежить від площі S поверхні зародка й поверхневого натягу σ на границі кристал – розчин:

$$\Delta G_s = S \cdot \sigma_{L,S}. \quad (5)$$

З обліком (3) і (5) загальна зміна енергії Гіббса (2) при утворі ідеального зародка кристалогідрату $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ кубічної форми с довжиною ребра l (за умовою $\Delta G_g = 0$) буде дорівнювати

$$\Delta G = -l^3\rho RTc/Mc_0 + 6l^2\sigma_{L,S}. \quad (6)$$

Для фіксованих значень T , c , $\sigma_{L,S}$ умовою стійкості зародка є $\left. \frac{\partial(\Delta G)}{\partial l} \right|_{l=l_k} = 0$, тобто -

$$3l^2\rho RTc/Mc_0 + 12l_k\sigma_{L,S} = 0, \text{ звідки} \\ l_k = 4\sigma_{L,S}Mc_0/\rho RT\Delta c, \quad (7)$$

де l_k – критичний розмір зародка, $\Delta c = c - c_0$ – пересичення.

У нижченаведеній таблиці 1 наведені розрахункові значення l_k при T_{min} , тобто в області пересиченого стану. В останньому випадку за пересичення ухвалювалася різниця $\Delta c_n = c_n - c_{n0}$, де c_n , c_{n0} – концентрації пересичених і насичених n -них розчинів. Наприклад, для розчину V, тобто кристалогідрату $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, що утворюється при температурі T_{min} , $\Delta c_5 = c_5 - c_{50}$ відповідно діаграми стану (рис. 1а). Для розрахунків l_k використовувались значення $\rho = 1440$ кг/м³, $M = 0,286$ кг/моль, $\sigma_{L,S} \approx 0,07$ Дж/м².

З аналізу результатів, наведених у таблиці 1, впливає, що зі збільшенням відносного пересичення Δc водяного розчину карбонату натрію критичні розміри зародка КН-10 зменшуються при кристалізації типу НРВ.

Таким чином у роботі методом ЦТА досліджено

Таблиця 1

Розрахункові значення критичних розмірів l_k зародків кристалів для насичених c_0 і пересичених c розчинів (c та c_0 – відносні концентрації розчинів).

№ сполуки	c ,	c_0 ,	Δc	$T_L, ^\circ\text{C}$	$T_{min}, ^\circ\text{C}$	$l_k, \text{Å}$
II	0,1000	0.0660	0,0340	8.0	0	475
III	0,1500	0.0800	0,0700	17.0	5.5	274
IV	0,2000	0.0920	0,1080	23.0	6.5	203
V	0,3120	0.0125	0,2995	31.2	14	10

кінетику кристалізації у системі $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. На діаграмі стану нанесено метастабільну область переохолодження. На підставі реальних переохолоджень розраховані параметри зародкоутворення. Надалі планується провести дослідження кінетики кристалізації у системі

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Робота виконана за підтримки фонду фундаментальних досліджень Міністерства освіти й науки України.

- [1] Такэда Такэси, Матида Икухико, Кобо Ясуо. Теплоаккумулирующий материал для солнечных теплогенераторов // *Мацусита дэнки сангё К.К. Заявка 58-108288.-Япония. Заявл. 21.12.81.№56-207661, опубл. 28.06.83. МКИ С 09 к 5/06 (РЖ Химия. 1984, 20Л59П).*
- [2] Аккумуляирование тепловой энергии. Thermal energy storage. Van Hook H. Jerrold // *Raytheon Co. Патент 4603003, США. Заявл. 1.11.82, №438224, опубл 29.07.86 (РЖ Химия. 1986. 10Л62П).*
- [3] Кудо Ясуо, Такеда Такаси, Матида Икухико, Икэтани Кадзугоси. Материал аккумулялирующий тепло // *Мацусита дэнки сангё К.К. Заявка 59-213789. Япония. Заявл. 19.05.83. №58-885332.*
- [4] В.Н. Данилин, А.Г. Долесов. Тепло- и холодоаккумулирующие материалы на основе ацетата натрия // *Физико-химический анализ свойств многокомпонентных систем. Кубанский гос. тех. ун-т. №6. СС.5-10. (2008).*
- [5] В.А.Рабинович, З.Я. Хавин. *Краткий химический справочник.* Химик. Л. 432с. (1977).
- [6] В.Д. Александров, О.В. Соболев, М.В. Савенков. Дослідження передкристалізаційних переохолоджень в системі вода-пентагідрат тіосульфату натрію // *Фізика і хімія твердого тіла.* 8(4), сс.771-775 (2007).
- [7] А.Н. Киргинцев, Л.Н. Трушнікова, В.Г. Лаврентьева. *Растворимость неорганических веществ в воде.* Химия, Л. 248 с. (1972).
- [8] Я. Ньвлт. Кристаллизация из растворов. Химия, М. 152с.
- [9] Тоогу Тага. Crystal structure of $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ //*Acta crystallographica. Section B*, 25. PP.2656 - 2657. (1969).
- [10] В.Д. Александров, О.В. Соболев, С.В. Горбань, Н.В. Савенков, К.С. Брюханов. Зарождение кристаллогидратов из водных растворов. Анализ изменения энергии Гиббса // *Известия ВУЗов. Материалы электронной техники*, (3), сс.65-67 (2007).

V.D. Aleksandrov, O.Yu. Sobolev

Crystallization $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Hydrate from Aqueous Solutions $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_3$

Donbas National Academy of Construction and Architecture, 86123, Ukraine, Donetsk region. Makiivka, Derzhavin Str. 2, e-mail: trashover@ukr.net

In article processes of fusion and crystallisation of ten-water hydrate of a carbonate of sodium from water solutions are considered, nucleation parametres are calculated.