УДК 541.64:542.62:546.23

КИНЕТИКА ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЦЕТАТА НАТРИЯ ТРИГИДРАТА

В. А. Постников, А.Ю. Соболев, С. В. Горбань[*]
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка
[*]*Донецкий национальный университет экономики и торговли им. М. Туган-Барановского, г. Донецк*

Методами термического анализа (ЦТА, ДТА) и визуальной политермии проведено исследование кинетики плавления и кристаллизации ацетата натрия тригидрата (АН-3). Установлен скачкообразный характер перехода кристаллизации от квазиравновесного (с незначительными переохлаждениями) к неравновесно - взрывному типу (с глубокими переохлаждениями). Данное явление связано с предварительным перегревом АН-3 выше критической температуры T_{cr}^{+}≈67 °С. Методом визуальной политермии установлена зависимость линейной скорости продвижения фронта кристаллизации v от величины переохлаждения – $v=f(\Delta T^{-})$. Данная зависимость имеет вид «кривой насыщения» и согласуется с литературными данными. Для анализа результатов исследования привлекаются данные по кристаллическим структурам ацетата натрия тригидрата и безводной соли, которая, согласно литературным данным, формируется в переохлажденном жидком состоянии. Наличие глубоких переохлаждений в жидкой фазе связывается с образованием гелеобразной структуры с «антикристаллогидратным» характером.

Ключевые слова: натрия ацетат тригидрат, термический анализ, кинетика плавления и кристаллизации, переохлажденное состояние.

Введение. Ацетат натрия трехводный – $CH_3COONa{\cdot}3H_2O$ (АН-3) является объектом повышенного внимания физико-химиков и технологов в силу уникальности его теплофизических свойств, благоприятных для использования в качестве теплоаккумулирующего материала (ТАМ) на основе фазового перехода жидкость - твердое тело [1-6]. Основными требованиями к ТАМ являются: наличие достаточно высокого значения энтальпии плавления ΔH_L, устойчивость и повторяемость эндо- и экзотермических эффектов при многочисленном термоциклировании, управляемость величиной переохлаждения ΔT^{-} и др. Вместе с тем в литературе мало работ, посвященных систематическим исследованиям плавления и кристаллизации из водных растворов, влиянию термической предыстории (термовременной фактор) жидкой фазы на кинетику кристаллизации, выяснению природы глубоких переохлаждений и механизмов кристаллизации. Малоисследованной остается структура жидкой фазы выше и ниже температуры плавления T_L . Кроме того, в литературе приводятся данные по температуре плавления АН-3 от 57.0 до 58.5°С, а удельная теплота плавления ΔH_L имеет значительный разброс: от 226 до 275 кДж/кг [1-6]. Согласно данным ДСК, полученным в работе [7] с помощью термоаналитического комплекса Du Pont 9900, плавление начинается при 56°С. Среднее значение величины ΔH_L составило 274 кДж/кг. Целью данной работы является исследование кинетики плавления и кристаллизации ацетата натрия тригидрата.

Методика и результаты экспериментов. Процессы плавления и кристаллизации исследовали методами циклического (ЦТА) и дифференциально-термического анализа (ДТА) [8-10], и визуальной политермии. Термоциклировали образцы АН-3 марки Ч массой 2,00 г в стеклянных герметизированных пробирках в термостатируемой водяной бане со скоростью 0,01÷0,2 К/с в интервале температур от -20 до 100°С. Измерение и запись температуры производили с помощью ХА-термопар диаметром 0,2÷0,5 мм, которые размещали в жидкие образцы, и самописцев КСП-4 со шкалой на 1 и 2 мВ. Дополнительно осуществлялся контроль температуры с помощью датчика цифрового термометра с погрешностью 1 К и разрешением 0,1 К (Калибровку температуры производили по дистиллированной воде). На каждом образце проводили до 10 непрерывных термоциклов нагревания-охлаждения. Сущность метода визуальной политермии заключается в использовании прозрачной термостатируемой среды (стакан с водой), внутри которой размещается пробирка с исследуемым веществом, для непосредственного наблюдения за плавлением и кристаллизацией. Для этой цели использовали образцы массой 8,0 г, помещенные в стеклянные пробирки диаметром 15 мм и высотой 120 мм. Съемка процессов плавления и кристаллизации осуществлялась с помощью цифровой фотокамеры Olimpus μ500.

На рис.1 представлены кривые нагревания и охлаждения трехводного ацетата натрия, характеризующие его плавление и кристаллизацию. Как видно из рисунка, при нагревании со скоростью 0,07 К/с при температуре ~58°С (в районе точек 2, 7) 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 ~70 °С. При нагревании выше 70°С 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°С.

© Постников В. А., Соболев А.Ю., Горбань С. В.

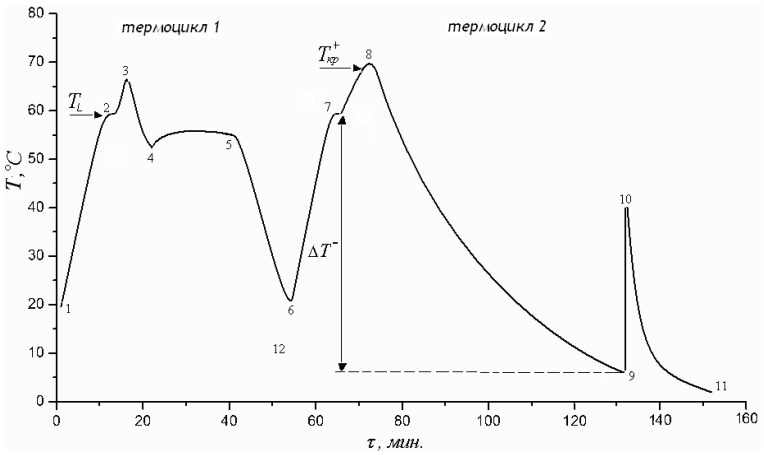


Рис.1. Кривые нагревания и охлаждения АН-3: термоцикл 1 характеризует квазиравновесную кристаллизацию, а термоцикл 2 – неравновесно-взрывную.

Рис.1 характеризует явление скачкообразного перехода от квазиравновесной кристаллизации (КРК) с небольшим переохлаждением (термоцикл 1) к неравновесно-взрывной кристаллизации (НВК) с значительным переохлаждением (термоцикл 2), инициированной с помощью затравки. Закономерность этого явления заключается в зависимости характера кристаллизации от величины перегрева ΔT^+ вещества выше T_L=58 °C:

$$\text{Тип кристаллизации} = \begin{cases} KPK, \ \Delta T < \Delta T^+_{cr}, \\ HBK, \ \Delta T \geq \Delta T^+_{cr}, \end{cases} \quad (1)$$

где ΔT^+_{cr}=9 К – критический перегрев жидкой фазы относительно температуры T_L.

Т. о., предварительно не перегретый выше $T^+_{cr} = T_L + \Delta T^+_{cr} \approx 67^oC$ образец при охлаждении кристаллизуется с небольшим переохлаждением ΔT^-=3÷8 К ($\Delta T^- = T_L - T$, $T<T_L$). После выдержки образца в течение 1,5 часов при 64÷65°C кристаллизация также проходила квазиравновесно. Перегретые выше T^+_{cr} образцы, в основном, сильно переохлаждались и могли не кристаллизоваться в течение 2-х месяцев при температуре выдержки -15°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 свидетельствует быстрый прогрев образца сразу же после введения затравки (участок 9-10 на рис.1) и непосредственные визуальные наблюдения. Установлено, что при КРК тепловыделение внутри образца массой 2 г поддерживало температуру ~55°C в течение около 20 мин. (участок 4-5) при температуре окружающей среды 20°C. Кристаллизация из переохлажденного состояния (термоцикл 2) происходила значительно быстрее, и если переохлаждение ΔT^- достигало 30 и более градусов, то образец практически полностью затвердевал по мере прогрева до $T \leq 50^oC$. Эффект скачкообразного перехода от КРК к НВК наглядно представлен на рис. 2 в виде обобщающего графика зависимости величины переохлаждения от перегрева $\Delta T^- = f(\Delta T^+)$.

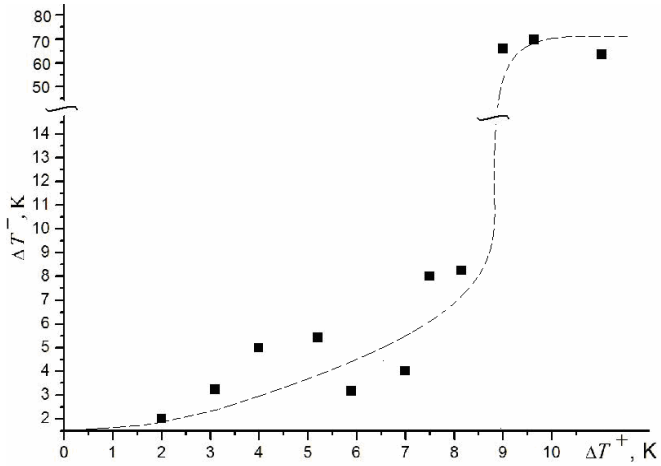


Рис. 2. Зависимость переохлаждения раствора ацетата натрия ΔT^- от перегрева ΔT^+ тригидрата ацетата натрия выше T_L≈58°C.

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 важный вывод об управляемости величины

переохлаждения, и рекомендовать АН-3 в качестве ТАМ предварительно не перегретым в жидком состоянии выше критического значения $\Delta T_{cr}^{+} = 9$ К относительно температуры T_L.

На следующем этапе изучали тепловые эффекты при плавлении и кристаллизации АН-3. На рис. 3 представлены кривые ДТА, характеризующие эндо- и экзотермические эффекты при плавлении и кристаллизации: крайний эндо-пик слева характеризует плавление в режиме нагревания образца до 65°С, правый пик – плавление в режиме нагревания образца до 80°С. Как видно из рисунка, при большем перегреве эндотермический эффект выше: количественная оценка дает разницу приблизительно в 1,5 раза.

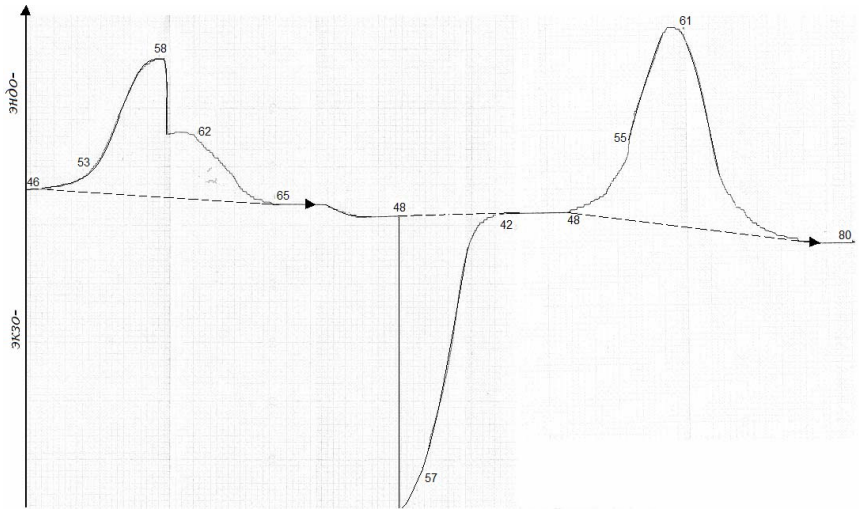


Рис.3. Кривые ДТА, характеризующие плавление и кристаллизацию АН-3 (цифрами указана температура в °С).

Кристаллизация переохлажденного раствора инициировалась не только вводом затравки, но и при механическом воздействии.

При охлаждении жидкого АН-3 в прозрачных пробирках визуально наблюдали следующую картину: по мере снижения температуры в жидкости формируются нитевидные полупрозрачные сгустки (рис.4), 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.

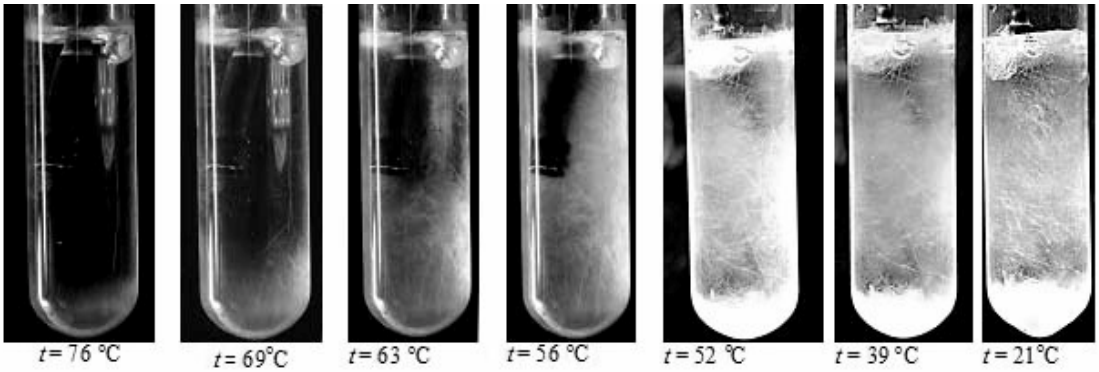


Рис.4. Фотографии макроструктуры жидкого раствора АН-3 при разных температурах

На рис.5 представлены графики зависимости линейной скорости продвижения фронта кристаллизации v от величины переохлаждения жидкой фазы ΔT^{-}, полученные методом визуальной политермии. Как видно из рисунка, эта зависимость имеет вид «кривой с насыщением» при средней скорости роста ~ 7.6 мм/с и интерполируется выражением:

$$v = v_m(1 - \exp(-k(\Delta T^{-})^n)), \tag{2}$$

где $v_m \approx$ 7,6 мм/с – скорость насыщения, $k \approx$ 0,1045 и $n \approx$3,513 – параметры интерполяции (среднеквадратичное отклонение s = 0.81 мм/с). На рисунке также приведены данные авторов [6] (точки, соединенные тонкой линией), которые также имеют вид «кривой насыщения», однако установленная ими скорость насыщения $v_m \approx$ 6 мм/с, а переохлаждение «порога насыщения» в районе 20 К, что приблизительно на 10 К превосходит наши результаты.

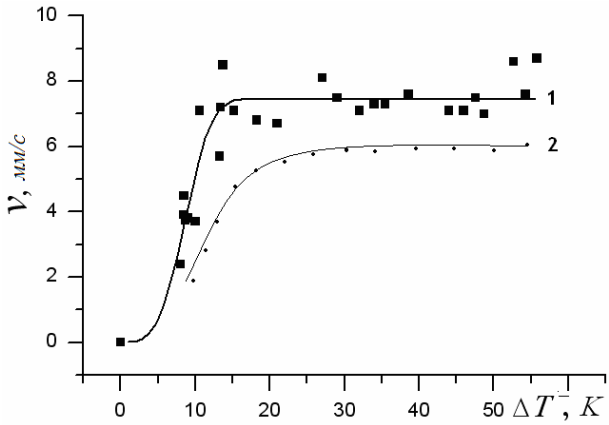
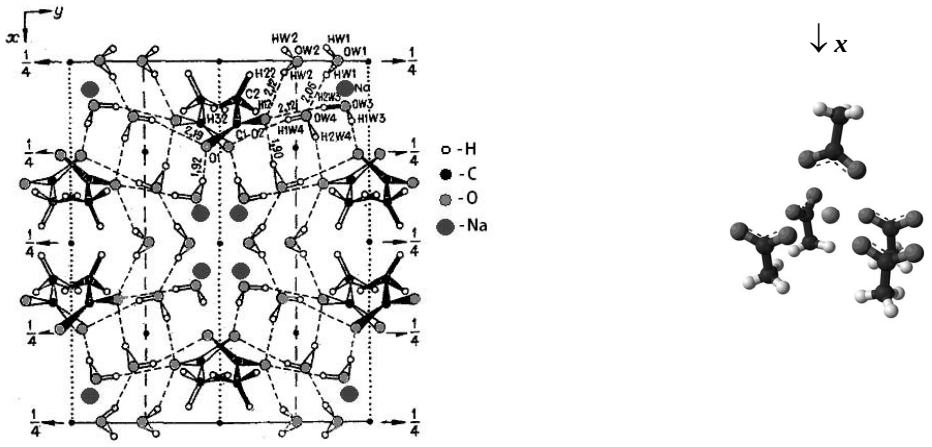


Рис.5. Зависимость линейной скорости продвижения фронта кристаллизации АН-3 от величины переохлаждения (кривая 1). Кривая 2 - данные авторов [6].

Обсуждение результатов. Как показано выше, процесс инконгруэнтного плавления размыт в интервале от T_L до T_{cr}^{+}. Существование некоторой «барьерной» температуры T_{cr}^{+} (67°C) > T_L (58°C), выше которой перегретый расплав при охлаждении значительно переохлаждается, а недогретый – кристаллизуется с небольшим переохлаждением, указывает на кристалломорфность вещества в указанном интервале температур. Т.е. расплавы, не перегреваемые выше T_{cr}^{+}, сохраняют наследственную информацию о твердом состоянии в виде квазикристаллических областей, благодаря которым как на затравках при охлаждении ниже T_L кристаллизация происходит квазиравновесно.

Обратимся к структурам кристаллического и жидкого состояния АН-3 и кристаллического безводного ацетата натрия. Согласно Уббелоде [11], структура ближнего порядка жидкости вблизи фазового перехода жидкость - твердое тело может быть либо квазикристаллической (кристаллоподобной) или антикристаллической (существенно отличной от кристаллической). Если первый тип ближнего порядка жидкости обуславливает достаточно низкий барьер зародышеобразования при небольших переохлаждениях, то последний (антикристаллический) определяет более значительный порог для формирования зародышей кристаллов, тем самым, порождая большие переохлаждения жидкости перед кристаллизацией. Рассмотрим кристаллохимические данные по структуре АН-3. Согласно литературе [12-13] тип решети – моноклинный (C2/c). Параметры решетки a=12,475; b=10,407; c=10,449 Å; β=112,65°; Z=8, объем ячейки V=1251,94 Å^3 . На рис. 6, *а* схематически представлена проекция структуры АН-3. 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. Т.о., ацетатные кластеры находятся в матрице, состоящей из молекул воды и ионов натрия. Информация о структуре ближнего порядка переохлажденного раствора ацетата натрия практически отсутствует. Однако можно принять во внимание данные об образовании в переохлажденной жидкой фазе кристаллов безводной соли



а б

Рис.6. *а*) – проекция структуры АН-3, видимой вдоль оси *z*. Водородные связи показаны пунктирными линиями [13]. *б*) – кристаллическая структура $Na^{+}CH_3COO^{-}$ (в центре группы ацетатных ионов находится ион натрия) [14]

CH_3COONa. Согласно литературным источникам [14], безводный ацетат натрия имеет орторомбическую (P_{cca}) решетку с параметрами a=17.850, b=9.982, c=6.068 Å, Z =12, V=1081.2 Å^3, ρ=1.512 г/см^3. Данная структура имеет Na^+-карбоксильные слои, чередующиеся с слоями метильных групп. «С-С» – связи вытянуты вдоль оси x (рис. 6 (*б*)). Представлення информация свидетельствует о существенной разнице структур кристаллов безводного и водного ацетата натрия, из чего следует, что формирование кристаллогидрата путем гидратации из безводной соли связано с кардинальной молекулярной реорганизацией, которая может быть значительно осложнена в кинетическом смысле благодаря наличию разного типа водородных связей.

Перегретый выше T_{cr}^{+} расплав, по-видимому, полностью теряет наследственные признаки структуры кристаллогидрата. При охлаждении в переохлажденном водном растворе, вероятно, посредством водородных связей возникает сеть «антикристаллогидратных» кластеров, развитие которой приводит к гелеобразованию. Указанные факторы могут существенно тормозить самопроизвольный генезис кристаллогидратов, тем самым вызывая значительные переохлаждения.

Выводы. Методами термического анализа (ЦТА, ДТА) и визуальной политермии проведено исследование кинетики плавления и кристаллизации ацетата натрия тригидрата (АН-3). Установлен скачкообразный характер перехода кристаллизации от квазиравновесного (с незначительными переохлаждениями) к неравновесно - взрывному типу (с глубокими переохлаждениями). Данное явление связано с предварительным перегревом АН-3 выше критической температуры $T_{cr}^{+}\approx 67$ °С. Методом визуальной политермии установлена зависимость линейной скорости продвижения фронта кристаллизации v от величины переохлаждения – $v=f(\Delta T^{-})$. Данная зависимость имеет вид «кривой насыщения» и согласуется с литературными данными. Для анализа результатов исследования привлекаются данные по кристаллическим структурам ацетата натрия тригидрата и безводной соли, которая, согласно литературным данным, формируется в переохлажденном жидком состоянии. Наличие глубоких переохлаждений в жидкой фазе связывается с образованием гелеобразной структуры с «антикристаллогидратным» характером.

РЕЗЮМЕ

Методами термічного аналізу (ЦТА, ДТА) і візуальної політермії проведене дослідження кінетики плавлення й кристалізації ацетату натрію тригідрату (АН-3). Встановлено стрибкоподібний характер переходу кристалізації від квазірівноважного (з незначними переохолодженнями) до нерівноважно - вибухового типу (із глибокими переохолодженнями). Дане явище пов'язане з попереднім перегрівом АН-3 вище критичної температури $T_{cr}^{+}\approx 67$ °С. Методом візуальної політермії встановлена залежність лінійної швидкості просування фронту кристалізації v від величини переохолодження – $v=f(\Delta T^{-})$. Дана залежність має вигляд "кривої насичення" і погодиться з літературними даними. Для аналізу результатів дослідження залучаються дані по кристалічних структурах ацетату натрію тригідрату й безводної солі, що, згідно з літературними даними, формується в переохолодженому рідкому стані. Наявність глибоких переохолоджень у рідкій фазі зв'язується з утворенням гелєобразної структури з "антікристалогідратним" характером.

Ключові слова: ацетат натрію тригідрат, термічний аналіз, кінетика плавлення й кристалізації, переохолоджений стан.

SUMMARY

In this paper we study the kinetics of melting and crystallization of sodium acetate trihydrate (SA-3) by thermal analysis (CTA, DTA) and visual polytherm methods. It has been established the jump-like nature of the transition from a quasi-equilibrium crystallization (with slight supercooling) to non-equilibrium- explosive type (deep supercooling). This phenomenon is due to the preliminary overheating of the SA-3 above the critical temperature $T_{cr}^{+}\approx 67$ °С. It has been fixed the dependence of the linear movement rate of the solidification front v on the supercooling magnitude – $v=f(\Delta T^{-})$. This dependence has the "saturation curve" form and is agree with published data. In order to analyze the results of the study involved data on the crystal structures of sodium acetate trihydrate and the anhydrous salt, which, according to published data, is formed in supercooled liquid state. The presence of deep supercooling in the liquid phase is associated with the formation of gel-like structure with “anti-crystallgidrate” character.

Keywords: sodium acetate trihydrate, thermal analysis, kinetics of melting and crystallization, supercooled state.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левенберг В. Д. Аккумулирование тепла/ В. Д. Левенберг, М. Р. Ткач, В. А. Гольстрем – К: Техника, 1991. – 112с.
2. Naumann R. Thermoanalytical investigation of sodium acetate tryhydrate for application as a latent heat thermal energy storage material/ R. Naumann, Th. Fanghiinel, H.-H. Emons // Journal of Thermal Analysis. – 1988. – Vol. 33. – P. 685-690.
3. Ulman A. Investigations of sodium acetate trihydrate for solar latent heat storage, controlling the melting point / A. Ulman, B. Valentin // Solar Energy Materials. – 1983. – Vol. 9. – P. 177-181.

4. Cabeza L. F. Thermal performance of sodium acetate trihydrate thickened with different materials as phase change energy storage material / L. F. Cabeza, G. Svenssonb, S. Hieblerb et al. // Applied Thermal Engineering. – 2003. – Vol. 23, Is. 13. – P. 1697-1704.
5. Takahiro Wada. Studies on Salt Hydrates for Latent Heat Storage. IV. Crystallization in the Binary System CH_3CO_2Na–H_2O / Wada Takahiro, Kimura Fumiko, Matsuo Yoshihiro // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1983. – Vol. 56, N 12. – P. 3827-3829.
6. Takahiro Wada. Studies on Salt Hidrate for Latent Heat Storage, II. Eutectic Mixture of Pseudo-Binary System $CH_3CO_2Na{\cdot}3H_2O$-$CO(NH_2)_2$ / Wada Takahiro, Kimura Fumiko, Yamamoto Riyoichi // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1983. – Vol. 56, № 4. – P. 1223-1226.
7. Александров В. Д. Анализ тепловых эффектов различных превращений в процессе непрерывного нагревания и охлаждения от водного до безводного ацетата натрия / В. Д.Александров, Н. В. Щебетовская, Е. Э. Самойлова и др. // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2008. – Вип. 137. – С. 47-51.
8. Александров В. Д. Переохлаждения при кристаллизации фенола / В. Д. Александров, В. А. Постников // Журнал физ. химии. – 2005. – Т. 75, № 8. – С. 1357-1361.
9. Александров В.Д. Влияние термовременной обработки жидкой фазы на кристаллизацию сплавов в системе Cd-Bi / Александров В.Д., Фролова С.А. // Вісник Донецького Університету. Серія А: Природничі науки. – 2003. – Вип. 2. – С. 324-330.
10. Александров В. Д. Дослідження передкристалізаційних переохолоджень у системі вода-сульфат натрію / В. Д. Александров, О. В. Соболь, В. А. Постніков // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т.10, № 1. – С. 177-181.
11. Уббелоде А.Р. Расплавленное состояние вещества / А. Р. Уббелоде – М: Металлургия, 1982. – 376 с.
12. Cameron T. S. The crystal structure of sodium acetate trihydrate / T. S. Cameron, K. M. Mannan, M. O. Rahman // Acta Cryst. Section B. – 1976. – Vol. 32. – P. 87-90.
13. Efremov V. A. Refinement of the crystal structure of sodium acetate trihydrate / V. A. Efremov, N. O. Endeladze, V. M. Agre et al. // Journal of Structural Chemistry. – 1986. – Vol. 27, N 3. – P. 177-180.
14. Hsu Leh-Yeh. Structures of two forms of sodium acetate, $Na^+.C_2H_3O_2^-$ / Leh-Yeh Hsu, C. E. Nordman // Acta Cryst. – 1983. – V. 39. – P. 690-694.

Поступила в редакцию 11.06.2010 г.