УДК 544.352.2

Д.Е. КОВАЛЕНКО, канд. техн. наук,
Нац. аэрокосмічний університет «ХАИ», м. Харків

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПРОГНОЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИТЕРМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЛЬДА В СИСТЕМАХ $Pb(SO_3NH_2)_2 – LiSO_3NH_2 – H_2O$ И $Pb(SO_3NH_2)_2$ – ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ – H_2O

Розраховані за оригинальною методикою, експериментально досліджені та побудовані політерми замерзання льоду в зазначених системах. Добра відповідність прогнозу та експерименту продемонстрована також для довідникових даних про поле кристалізації льоду системи $MgCl_2 – NaCl – H_2O$.

The polytherms of freezing of ice of the systems have been calculated using original method, experimentally researched and plotted. Good agreement between the forecast and experiment has been shown also for the handbook data about the field of crystallization of ice of the system $MgCl_2 – NaCl – H_2O$.

Введение. Диаграммы плавкости представляют огромный практический интерес для металлургии, материаловедения, химии растворов и многих других областей. Много десятилетий разрабатываются термодинамические методы расчета фазовых диаграмм. Ограниченность использования таких методов объясняется отсутствием необходимых входных данных [1]. Действительно, в современных работах [2, 3] термодинамический расчет осуществляется после экспериментального исследования диаграмм состояния в целях аппроксимации и осмысления полученных экспериментальных данных, а не их предсказания. Фазовые диаграммы систем с меньшим числом компонентов, как правило, лучше изучены и служат основой для исследования более сложных систем [1]. Метод Сусарева – Мартыновой [4, 5] позволяет априорно рассчитывать состав и температуру плавления тройной эвтектики на основании данных о координатах соответствующих двойных эвтектик и температурах плавления чистых компонентов. Недостатком метода является то, что он применим только к эвтектическим системам [1]. Одной из целей данной работы явилась попытка создания простого и достаточно точного метода для прогноза температур замерзания многокомпонентных растворов доэвтектических концентраций. Области составов, из которых кристаллизуется лед в указанных системах, представляют практический интерес как основа электролитов, в которых свинцовый электрод первого рода мог бы работать при

низких температурах. Диаграммы плавкости соответствующих двойных систем изучены или проверены ранее [6 – 8]. Из водных растворов сульфамата лития с концентрацией менее 50 % лед начинает кристаллизоваться при температурах *t*, ºС, которые можно вычислить по уравнению:

$$t = - 0.013823 \cdot y^2 - 0.161 \cdot y - 0.1, \quad (1)$$

где *y* - концентрация $LiSO_3NH_2$, % [6]. Ликвидус системы этиленгликоль – вода при концентрациях $C_2H_6O_2$ до 61.6% мас. аппроксимирован уравнением:

$$t = - 0.012697 \cdot c^2 - 0.0585 \cdot c, \quad (2)$$

где *t* – температура начала кристаллизации, ºС; *c* – концентрация этиленгликоля, % мас. [7].

На основании экспериментальных данных [8] с помощью самостоятельно составленной программы выведено уравнение политермы кристаллизации льда в системе $Pb(SO_3NH_2)_2$ – вода при концентрациях до 59%:

$$t = - 1.9659 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 + 0.011564 \cdot x^2 - 0.2523 \cdot x, \quad (3)$$

где *t* – температура начала кристаллизации, ºС; *x* – концентрация $Pb(SO_3NH_2)_2$, %.

Математическая модель. Предположено, что температуру замерзания льда в тройных системах можно приблизительно рассчитать по формуле:

$$t = t_1 + t_2 , \quad (4)$$

где *t* – температура замерзания льда в растворе, содержащем оба растворенных вещества, ºС; t_1 и t_2 – температура замерзания льда в растворе, содержащем только первое или только второе растворенное вещество, соответственно, в том же массовом соотношении с растворителем, что и в растворе, содержащем оба растворенных вещества.

Путем сложения правых частей уравнений (1) и (3) и подстановки в них концентраций, которые имело бы каждое растворенное вещество, если мысленно убрать из раствора все остальные компоненты кроме него и растворителя, получено уравнение для прогноза температуры начала кристаллизации

льда в системе $Pb(SO_3NH_2)_2$ – $LiSO_3NH_2$ – H_2O:

$$t = -0.013823 \cdot \left(\frac{100 \cdot y}{100 - x}\right)^2 - 0.161 \cdot \frac{100 \cdot y}{100 - x} - 0.1 - 1.9659 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{100 \cdot x}{100 - y}\right)^3 + \\ + 0.011564 \cdot \left(\frac{100 \cdot x}{100 - y}\right)^2 - 0.2523 \cdot \frac{100 \cdot x}{100 - y}. \quad (5)$$

Аналогично уравнению (5) для поля кристаллизации льда в системе $Pb(SO_3NH_2)_2$ – $C_2H_6O_2$ – H_2O получено:

$$t = -1.9659 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{100 \cdot x}{100 - c}\right)^3 + 0.011564 \cdot \left(\frac{100 \cdot x}{100 - c}\right)^2 - 0.2523 \cdot \frac{100 \cdot x}{100 - c} - \\ - 0.012697 \cdot \left(\frac{100 \cdot c}{100 - x}\right)^2 - 0.0585 \cdot \frac{100 \cdot c}{100 - x}. \quad (6)$$

С помощью уравнений (5 – 6) рассчитаны изотермы кристаллизации льда, показанные на рис. 1 и 2 штриховыми линиями. При нулевой концентрации одной из солей уравнение (5) превращается в уравнение (1) или с погрешностью 0.1ºС – в (3). Эта погрешность вызвана наличием свободного члена в уравнении (1).

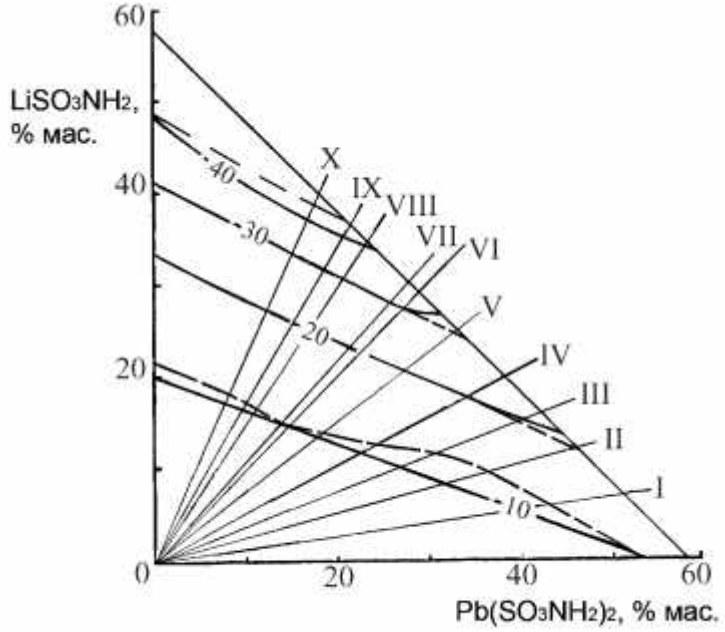

Рис. 1. Политерма кристаллизации льда в системе $Pb(SO_3NH_2)_2$ – $LiSO_3NH_2$ – H_2O

Адекватность уравнения (5) при значительных концентрациях обеих солей теоретически не доказана и нуждается в экспериментальной проверке.

Аналогичные рассуждения справедливы в отношении уравнения (6).

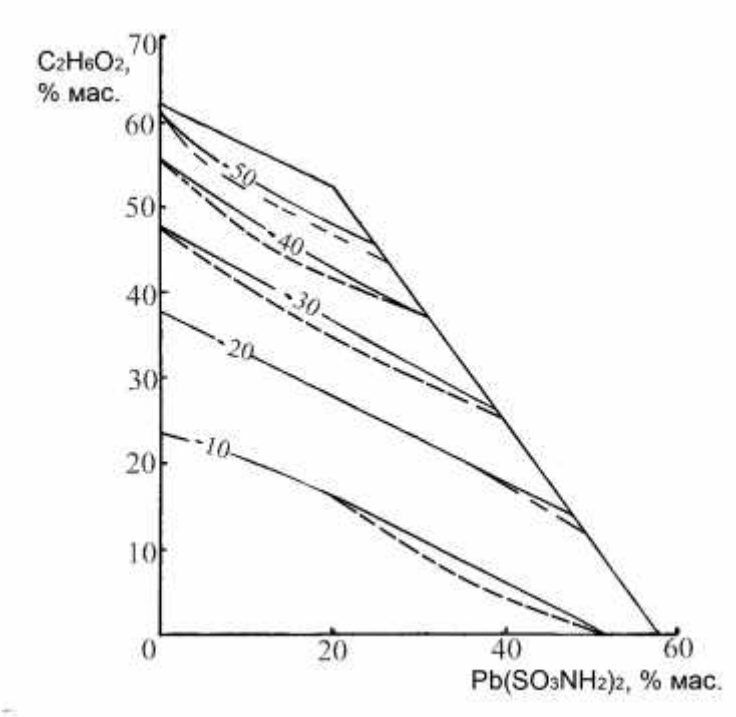

Рис. 2. Политерма кристаллизации льда в системе $Pb(SO_3NH_2)_2 – C_2H_6O_2 – H_2O$

Методика измерений. Поле кристаллизации льда в системе $Pb(SO_3NH_2)_2 – LiSO_3NH_2 – H_2O$ изучено с помощью одиннадцати внутренних разрезов, расположение которых показано на рис. 1 тонкими линиями. Исходный разрез представлен десятью, приготовленными с помощью аналитических весов АДВ-200, смесями пятидесятивосьмипроцентных растворов сульфамата свинца и сульфамата лития. Остальные разрезы, обозначенные на рис. 1 римскими цифрами I – X, получены путем доливания с помощью микропипетки бидистиллята к исходным смесям. Пятидесятивосьмипроцентный раствор сульфамата свинца в воде приготовлен совместным растворением стехиометрической смеси оксида свинца (II) красной модификации квалификации «ос. ч.» и сульфаминовой кислоты квалификации «х. ч.» в бидистилляте. Пятидесятивосьмипроцентный раствор сульфамата лития приготовлен постепенным добавлением бидистиллята к стехиометрической смеси той же HSO_3NH_2 с карбонатом лития квалификации «х. ч.». Для экспериментальной проверки второй системы из тех же HSO_3NH_2, PbO, бидистиллята и этиленгликоля квалификации «ч. д. а.» были приготовлены растворы с шагом кон-

центраций около 10 % мас. Абсолютная погрешность приготовления растворов не превышала 1.2 % мас. Определение температуры замерзания проводилось с помощью хромель-копелевых термопар, запаянных в тонкие стеклянные трубки и помещенных внутрь непрерывно перемешиваемых растворов. Запись температурных кривых охлаждения со скоростью 0.5 – 1ºС в минуту осуществлялась двенадцатиточечным самопишущим потенциометром КСП-4. Относительная погрешность определения температуры начала кристаллизации не превышала 3 %.

Результаты и их обсуждение. В табл. 1 приведены результаты вычислений по уравнению (6) и соответствующие экспериментальные данные.

Таблица 1

Состав жидкости, экспериментальные и расчетные температуры начала кристаллизации в системе сульфамат свинца – этиленгликоль – вода

$C_2H_6O_2$, % мас.	$Pb(SO_3NH_2)_2$, % мас.	-t, °C		$C_2H_6O_2$, % мас.	$Pb(SO_3NH_2)_2$, % мас.	-t, °C	
		эксп.	расч.			эксп.	расч.
20.2	19.8	12.3	11.7	30.2	29.9	28.0	31.2
20.3	30.1	18.0	16.0	30.2	39.7	36.0	47.9
19.7	40.1	22.0	23.9	29.9	49.9	50.5	78.8
20.5	49.8	37.0	42.2	40.1	10.0	27.0	29.7
29.9	19.7	22.1	22.1	39.8	19.9	36.0	37.0
41.0	30.0	44.0	55.8	50.0	10.1	42.5	44.5
41.0	38.9	55.0	84.0	49.9	20.0	55.0	57.1

* – Подчеркнуты результаты, не принадлежащие полю кристаллизации льда и не достаточно точные, так как методика измерения температуры начала кристаллизации была рассчитана на высокий тепловой эффект замерзания и небольшую склонность воды к переохлаждению.

Изотермы замерзания, построенные с помощью графической обработки полученных экспериментальных данных, показаны на рис. 1 и 2 сплошными толстыми линиями. Прохождение экспериментальных изотерм вблизи расчетных свидетельствует о высокой точности прогноза. Результаты проверки метода на справочных данных о температурах кристаллизации льда в системе $MgCl_2 – NaCl – H_2O$ [9] приведены в табл. 2.

Они позволяют надеяться, что метод прогноза может оказаться универсальным. Естественно, для поля кристаллизации растворителя, который в

чистом виде имеет температуру плавления отличную от нуля, в уравнение (4) вместо температур замерзания нужно подставлять понижения температур замерзания соответствующих растворов по сравнению с чистым растворителем (Δt, Δt_1, Δt_2). Для идеальных растворов неэлектролитов это следует из закона Рауля:

$$\Delta t = K \cdot \frac{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}}{m} \cdot 1000 = K \cdot \frac{m_1}{M_1 \cdot m} \cdot 1000 + K \cdot \frac{m_2}{M_2 \cdot m} \cdot 1000 = \Delta t_1 + \Delta t_2, \quad (7)$$

где K – криоскопическая константа растворителя; m, m_1 и m_2 – массы растворителя и растворенных веществ соответственно, г; M_1 и M_2 – молярные массы растворенных веществ, г.

Таблица 2

Расчетные и справочные температуры замерзания льда в системе $MgCl_2 – NaCl – H_2O$

Концентрация, % мас.		Температура замерзания, °C	
NaCl	$MgCl_2$	По справочнику	Расчетная
13.7	5.02	- 17	- 15.4
6.13	14.13	- 24	- 22.8
6.45	10.24	- 17	- 15.8

Для реальных растворов предположение о том, что каждое растворенное вещество оказывает на температуру замерзания растворителя после введения в раствор других растворенных веществ такое же действие, как и до этого, соответствует здравому смыслу в качестве первого приближения.

Направления дальнейших исследований. В заключение автор заранее благодарит исследователей, которые проверят предложенный метод на собственных экспериментальных данных и сообщат свои результаты и соображения. Отдельным исследованием может стать более масштабная проверка метода на справочных данных. При этом не обязательно аппроксимировать справочные данные уравнениями типа (1 – 3), которые автор выводил по принципу наименьших квадратов в виде полиномов как можно меньших порядков, чтобы упростить вычисления. При проверке отдельных точек можно ограничиться линейной интерполяцией справочных данных и уравнениями

(4) или (7), как это сделал автор при проверке системы $MgCl_2$ – NaCl – H_2O. Подобная работа поможет уточнить границы применимости предлагаемого метода. Пока на этот счет ясно только то, что метод может применяться только отдельно для поля кристаллизации каждого компонента, причем границы такого поля априорно определить нельзя, т.е. полный отказ от эксперимента очевидно невозможен. Тем не менее, наличие более или менее точного прогноза, несомненно, облегчит планирование эксперимента. Автор выражает надежду, что и предложенный способ сопоставления концентраций растворов с разным числом компонентов и суммирование понижений температур замерзания, на которых основан метод, будут исследованы теоретиками. Перспективным направлением может стать также аналогичное исследование в отношении других коллигативных свойств.

Выводы. Рассчитаны по оригинальной методике, экспериментально изучены и построены политермы замерзания льда в указанных системах. Хорошее совпадение прогноза с экспериментом продемонстрировано также для справочных данных по полю кристаллизации льда системы $MgCl_2$ – NaCl – H_2O. Намечены направления дальнейших исследований.

Список литературы: 1. *Трунин А.С.* Комплексная методология исследования многокомпонентных систем. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 1997. 308 с. **2**. *Cui Yuwen, Jin Zhanpeng* // Journal Of Alloys And Compaunds. 1999. V. 285. № 1-2. P. 150 **3**. *Chrenkova M., Danielik V., Kubikova B., Danek V.* // Calphad, 2003, V. 27. № 1. P. 19. **4**. *Мартынова Н.С., Сусарев М.П.* // Журн. прикладн. химии. 1971. Т. 44. № 12. С. 2643. **5.** *Мартынова Н.С., Сусарев М.П.* // Журн. прикладн. химии. 1971. Т. 44. № 12. С. 2647. **6**. *Коваленко Д.Е.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1695. **7.** *Коваленко Д.Е., Бекетов В.А., Байрачный Б.И.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 4. С. 836. **8.** *Коваленко Д.Е., Байрачный Б.И, Власенко И.Е.* // Украинский химический журнал. 1990. Т. 56. № 1. С. 100. **9**. Справочник химика. Л.: Химия, 1964 Т. 3. С. 1005.

Поступила в редколлегию 05.04.07