

Особенности кристаллизации растворов природных загустителей в водных растворах бикарбоната натрия

Для различных видов производства представляют интерес материалы, претерпевающие переход плавление – кристаллизация, как в большом интервале температур, так и с изотермичным фазовым переходом, которые называют тепловыми аккумуляторами (ТА) или теплоаккумулирующими материалами (ТАМ).

Подобные материалы имеют как положительные, так и отрицательные температуры фазового перехода. В частности, в контейнерах для транспортировки трансплантатов, донорской крови, скоропортящихся продуктов, в холодильниках реальные рабочие температуры в основном находятся в интервале от -20 до $+5$ °С, поэтому наиболее перспективны для использования в ТАМ водные растворы солей, органические вещества и их сплавы и смеси. Интерес к материалам этого типа возрастает в связи с развитием экологически чистых автономных термостабилизирующих систем, которые характеризуются несопадением количеств поступающей энергии и потребляемого тепла, что требует применения ТАМ для эффективной работы системы.

К теплоаккумулирующим материалам предъявляют следующие требования:

необходимая температура плавления или кристаллизации;

высокая удельная теплота фазового перехода;

небольшая величина переохлаждения;

надежная стабильность и обратимость температуры плавления и кристаллизации при многократных циклах фазовых переходов;

незначительная токсичность

взрывобезопасность; и пожаробезопасность

доступность и низкая стоимость.

Этим требованиям в основном отвечают водно-солевые системы, так как большинство неорганических солей с водой образуют эвтектические растворы с температурой плавления ниже 0 °С (до минус 80 °С) [1]. Эти системы обладают высокой теплотой фазового перехода и имеют относительно низкую стоимость.

Однако отсутствие у проектировщиков систем важных физико-химических характеристик (характер плавления и кристаллизации, обратимость и стабильность температуры плавления и кристаллизации при многократных фазовых переходах) для многих водно-солевых систем исключает возможность использования их в качестве аккумуляторов тепла или холода без дополнительных исследований.

Изучению свойств водно-солевых систем посвящено много работ, однако сведения об использовании их в качестве холодоаккумуляторов недостаточны. Мировые тенденции в разработке холодоаккумулирующих материалов на основе водно-солевых систем можно проследить по патентам Японии, США, Франции и Великобритании. Данные об их преимуществах и недостатках более подробно приведены в работе [2].

Таблица. Характеристикам фазового перехода водно-солевых систем

Теплоаккумулирующий материал на основе	Температура плавления, °С	Теплота плавления., кДж/кг	Величина переохлаждения, °С
Воды	0	332,4	
Водного раствора сульфата натрия	-1,2	280	3
Водного раствора карбоната натрия	-2,1	280	5
Водного раствора бикарбоната натрия	-2,3	250	5
Водных растворов сульфата натрия и бикарбоната натрия	-2,4	230	3
Водного раствора сульфата магния	-4,8	215	5

Из справочной литературы [3, 4] следует, что эвтектических растворов недостаточно, так как на практике требуется большой арсенал аккумуляторов тепла или холода в широком диапазоне температур. Установлено, во-первых, что многие водно-солевые системы переохлаждаются более чем на 30—50 °С, а некоторые из них вообще не кристаллизуются и переходят в стеклообразное состояние, во-вторых, некоторые системы расслаиваются. Эти явления затрудняют использование их в качестве аккумуляторов тепла или холода, так как нарушаются обратимость и стабильность температуры начала кристаллизации таких систем, расходуется большое количество энергии и времени. Для предотвращения расслоения растворов была установлена необходимость вводить в них загустители.

Для использования в сумках –холодильниках, переносных контейнерах необходим плавящийся материал с температурой фазового перехода от минус 2 до минус 5 °С. В таблице приведены данные по характеристикам фазового перехода водно-солевых систем, плавящихся в указанном интервале температур.

Из перечисленных веществ нетоксичностью и доступностью отличается бикарбонат натрия. Целью работы было изучение характера плавления и кристаллизации водных растворов бикарбоната натрия и водо-растворимых полимеров. Исследования проводили термоаналитическим методом. Охлаждали образцы с помощью термоэлектрического микрохолодильника, температуру фиксировали термопарой «хромель-алюмель» и измерительным прибором Ц300. Образцы охлаждали с постоянной скоростью.

На рисунке 1 приведены термограммы охлаждения растворов бикарбоната натрия с концентрацией 5 % и различным содержанием карбоксиметилцеллюлозы.

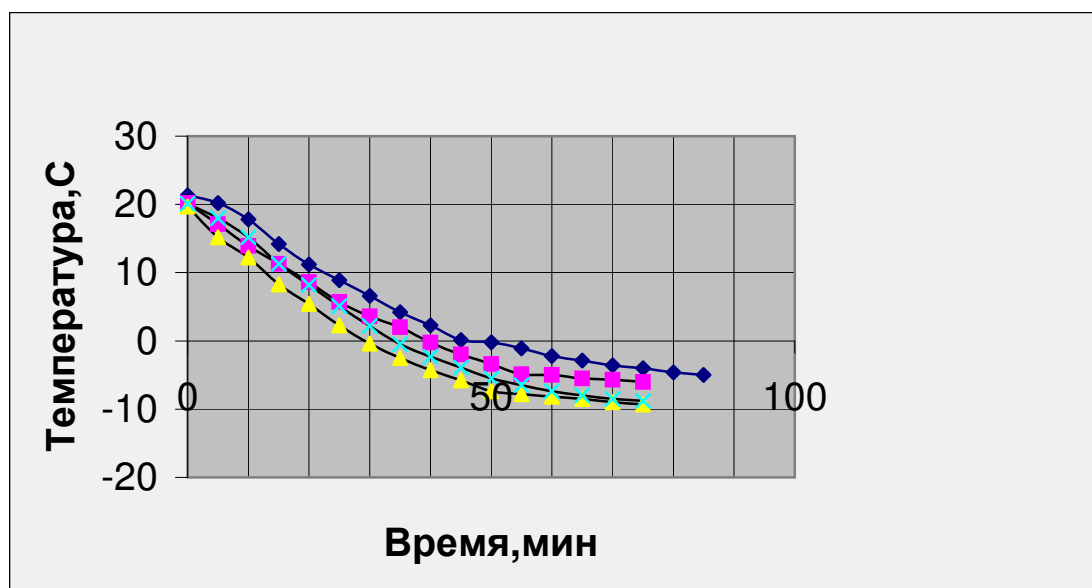


Рисунок 1. Температурные кривые охлаждения растворов КМЦ Na в 5 % растворе бикарбоната натрия. 1 – кривая охлаждения раствора бикарбоната натрия в воде, 2,3 и 4 – кривые охлаждения растворов КМЦ с концентрацией 0,05; 0,1 и 0,2 % соответственно.

Введение загустителя снижает температуру кристаллизации водно-солевой системы. С увеличением концентрации раствора загустителя температура кристаллизации понижается. Переохлаждения материалов не отмечено. При повторных циклах плавления-кристаллизации структура системы сохраняется.

На рисунке 2 приведены термограммы охлаждения растворов бикарбоната натрия с различными загустителями. Приведенные данные показывают, что введение любого типа загустителей снижает температуру замерзания растворов. Наибольшее понижение температуры соответствует растворам карбоксиметилцеллюлозы. Добавление пектина меньше влияет на процесс кристаллизации. Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы и смесь пектина с карагинаном понижают температуру замерзания до минус 6 – минус 7,5 °С. Добавление пектина значительно меньше влияет на температуру фазового перехода, понижая ее на 1- 1,5 °С. Для гелей на основе смеси пектина и карагинана характерно заметное снижение скорости охлаждения при температурах минус

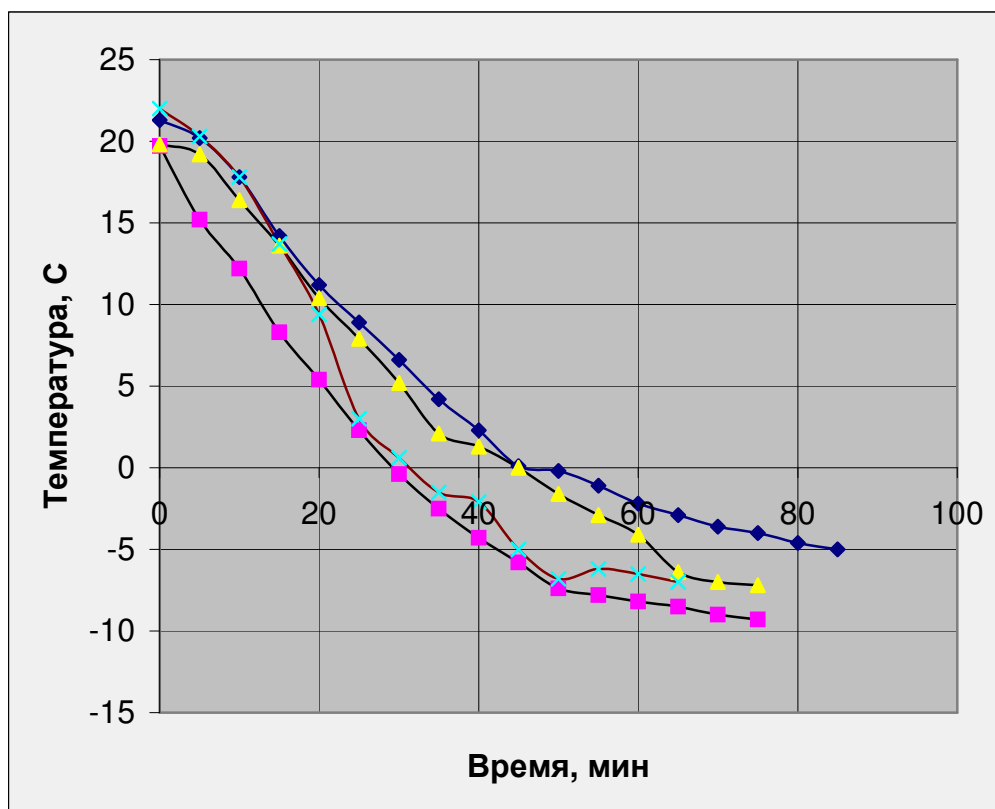


Рисунок 2. Температурные кривые охлаждения растворов бикарбоната натрия (масс. доля 5%) с различными загустителями (масс. доля 0,2 %):

- 1 – раствор бикарбоната натрия
- 2 – раствор пектина
- 3 – раствор пектина с карагинаном
- 4 – раствор КМЦNa

Полученные термограммы, таким образом, свидетельствуют о значительном взаимодействии полимеров-загустителей с водой в исходном холодоаккумуляторе. В то же время добавление их в водно-солевой раствор не изменяет значительно характер плавления – кристаллизации. Все указанные материалы могут быть рекомендованы в качестве загустителей водно-солевых систем с $pH \geq 8$ и катионами Na^+ .

Л и т е р а т у р а

1.Киргинцев А. И., Трушникова Л. Н., Лаврентьева В. Г. Растворимость неорганических веществ в воде. — Л.: Химия, 1972. — 248 с.

2. Данилин В. Н., Боровская Л. В., Долесов А. Г., Горохов Г. И., Сагоян С. С. Тепло- и холодоаккумулирующие материалы. — Краснодар: изд-во КПИ, 1991. — 80 с.

3. Термические константы неорганических веществ: Справочник / Под ред. В. П. Глушко, — М.: изд-во АН СССР, ВИНТИ, 1970. — 428 с.

4. Справочник химика. Т. 2. — Л.: Химия. — 1168 с.