

УДК:541.118

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ Na_2SO_4 - CaSO_4

© 2024 И. Н. Танутров*, М. Н. Свиридова

*Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия***E-mail: itanutrov@bk.ru*

Поступила в редакцию 30.07.2024

После доработки 14.08.2024

Принята к публикации 23.08.2024

Цель работы заключалась в исследовании свойств расплавов системы Na_2SO_4 - CaSO_4 , которые наилучшим образом подходят для практического применения в металлургии, например, для улучшения работы промышленных печей. Кроме того, сведения о свойствах этой системы представляют интерес и для прикладной химии расплавленных солей, например, для очистки газов, металлических и керамических поверхностей конструкционных элементов. Свойства расплавов двойных систем сульфатов, необходимых для выбора параметров применения, изучено недостаточно. Наиболее важными для практики являются плотность, поверхностное натяжение и динамическая вязкость. В работе использованы современные экспериментальные методы исследований: максимального давления в пузырьке аргона, выдуваемого в расплаве через капилляр, для определения плотности и поверхностного натяжения, и вибрационный метод – для динамической вязкости. Температурный и концентрационный интервалы измерений составили соответственно 1050–1200°C и 0–60 мол. %. Для всего изученного интервала составов расплавов получены линейные зависимости плотности и поверхностного натяжения от температуры. Динамическая вязкость подчиняется экспоненциальной зависимости. В результате статистической обработки экспериментальных данных выведены общие уравнения политерм плотности, поверхностного натяжения и вязкости. Анализ результатов экспериментов показал, что величины плотности, поверхностного натяжения и вязкости имеют отклонения от аддитивности, что отражает изменение строения расплавов сульфат натрия – сульфат кальция с ростом концентрации CaSO_4 . Сравнение полученных экспериментальных данных с уже известными для двойных карбонатных расплавов указало на изменения в строении расплавов, в частности, образование в объеме, кроме катионов Na^+ и Ca^{2+} и аниона SO_4^{2-} , комплексных анионов $[\text{NaSO}_4]^-$ преимущественно на поверхности и $[\text{Ca}(\text{SO}_4)]^0$ преимущественно в объеме.

Ключевые слова: сульфат натрия, сульфат кальция, расплав, состав, температура, плотность, поверхностное натяжение, динамическая вязкость

DOI: 10.31857/S0235010624050066

ВВЕДЕНИЕ

Расплавы солей являются важным объектом практического применения в различных областях современной технологии. В их числе можно отметить процессы передачи тепла, получения металлов и сплавов электролизом, очистки поверхностей от примесей, сжигания отходов, закалки металлов, нейтрализации газов и многие другие.

Например, в тех случаях, когда необходимо довести нагрев до высокой температуры и поддерживать требуемый уровень, в качестве теплоносителя применяются расплавы солей. Источник тепла, в качестве которого применяются действующие аппараты или специальные нагреватели, сообщает тепло расплаву, который его аккумулирует и затем отдает нагреваемому материалу. Выбор конкретных солевых систем и композиций, которые наилучшим образом подходят для конкретных применений, зависит от их теплофизических и химических свойств. Наибольший интерес к исследованию свойств расплавов солей проявлен в связи с необходимостью выбора, оптимизации и прогнозирования свойств конкретных смесей расплавленных солей, рассматриваемых в современных ядерных реакторах как теплоносители и элементы ядерного топлива [1, 2].

Основные требования к свойствам расплавов солей, используемых в этих условиях, включают в себя следующее:

- расплав не должен вызывать агрессивной коррозии конструкционных материалов, используемых для аппаратуры;
- температура плавления смеси солей должна быть как минимум на 50°C ниже самой низкой температуры, которая может возникнуть в контуре охлаждения во время работы;
- расплав солей должен быть термостойким при температурах, значительно превышающих температуру плавления;
- расплав солей должен обладать достаточно низкой вязкостью при рабочих температурах, чтобы обеспечить предсказуемую динамику потока;
- расплав солей должен иметь относительно низкое давление паров, чтобы избежать повышения давления, образования аэрозоля и потери охлаждающей жидкости при рабочих температурах;
- стоимость и доступность материалов: компоненты солевой смеси должны быть относительно недорогими и легкодоступными для расширения производства и рентабельности;
- химический состав охлаждающей жидкости не должен представлять ненужной опасности при обращении с ней в ходе плановых ремонтных работ.

В дополнение к этим общим соображениям укажем следующие специфические свойства в качестве важных критериев для оценки применимости систем с расплавом солей:

- химическая стабильность смеси солей при повышенных температурах (500–800°C);
- низкая температура затвердевания, предпочтительно ниже 500°C;
- высокая теплоемкость и теплопроводность;
- низкое давление паров: менее одной атмосферы при рабочих температурах;
- совместимость с материалами теплообменника: сплавами, графитом и керамикой.

Создано несколько баз данных по термодинамическим и физическим свойствам расплавленных солей. В целом, исследования сосредоточены на смесях бинарных, тройных и четвертичных солей, поскольку температуры плавления отдельных солей слишком высоки для применения в качестве охлаждающей жидкости и топлива.

Определенный интерес к применению расплавленных солей проявляется в совершенствовании пирометаллургических процессов. Очевидно, что в условиях металлургических процессов сохраняются многие из перечисленных выше требований. Работа печей цветной металлургии в многошлаковом режиме сопровождается образованием

на поду печи тугоплавких образований [3–5]. Основными компонентами настывлей являются сплавы на основе железа, что существенно затрудняет выпуск шлаковых расплавов и снижает внутренний объем печей и их производительность. Полезным приемом представляется удаление настывлей путем обработки их расплавами солей, окисляющих железо и не разрушающих футеровку печей. Наиболее доступные из них образуют сульфаты натрия и кальция, дающие легкоплавкие низкотемпературные расплавы. Свойства этих расплавов (плотность, поверхностное натяжение и вязкость), необходимые для выбора параметров применения, изучены недостаточно. Поскольку термическая устойчивость сульфата кальция мала [4], целесообразно использовать его в комбинации с сульфатом натрия. В литературе [5] также приводятся примеры применения расплавов сульфатов для очистки газов химических, металлургических и других производств.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Плотность (ρ) и поверхностное натяжение (σ) измеряли методом максимального давления в пузырьке газа (аргона), выдуваемого в расплаве через алундовый капилляр [9]. Вязкость (η) контролировали путем измерения амплитуды колебаний алундовой пластины, погруженной в расплав на заданную глубину. Частота колебаний была постоянной (20 Гц), задавалась звуковым генератором и передавалась на катушку вибрационного вискозиметра. Амплитуду и частоту колебаний контролировали и измеряли осциллографом. Пересчет показаний прибора на динамическую вязкость проводили амплитудно-амплитудным методом [10] с учетом предварительной градуировки прибора по амплитуде колебаний в химически чистом четыреххлористом углероде, концентрированной серной кислоте и ртути. Расчетное уравнение амплитудно-амплитудного метода для жидкости

$$\sqrt{(\rho_x \mu_x)} = \frac{3640}{A} - 47.7, \tag{1}$$

где ρ_x – плотность жидкости, кг/м³; μ_x – динамическая вязкость, мПа·с; A – амплитуда колебаний алундовой пластины в расплаве, мВ.

Измерения проводили на образцах расплава, термостатированного в алундовом тигле в печи сопротивления с воздушной атмосферой. Расплавы готовили сплавлением химически чистых безводных сульфатов натрия и кальция. Температурный интервал измерений составил 1050–1200°C, что выше на 100–150°C линии ликвидуса (табл. 1). Контроль температуры проводили стандартной термопарой ТПП-IV,

Таблица 1. Температуры ликвидуса системы Na₂SO₄-CaSO₄ [8]

CaSO ₄	Мольная доля	0.000	0.125	0.200	0.250	0.330	0.500	0.670	0.800
	мас. %	0.000	12.043	19.330	24.213	32.069	48.939	66.055	79.312
Температура, °C	Твердой фазы	884	938	952	950	938	918	919	919
	Жидкой фазы	884	945	952	950	942	939	1050	919

защищенной алундовым чехлом, и погруженной в расплав на уровень датчика. Автоматическое поддержание и запись заданной температуры осуществляли регулятором ВРТ-2 и самописцем КСП-4. Результаты измерений обрабатывали встроенным в программу Excel статистическим методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для всего изученного интервала составов расплавов получены линейные (рис. 1) зависимости плотности и поверхностного натяжения от температуры. Температурная

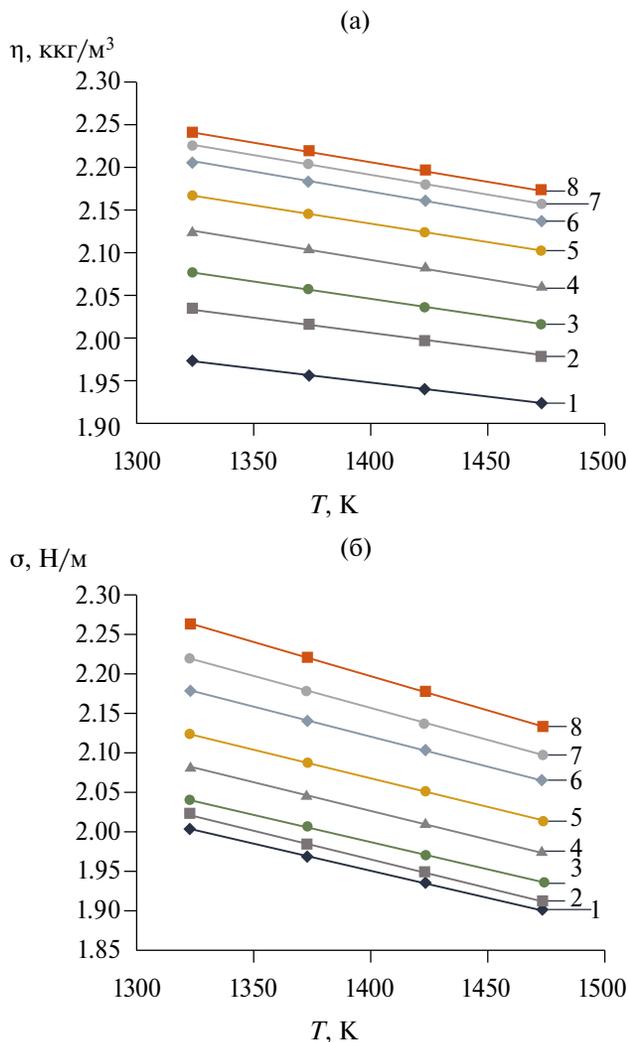


Рис. 1. Зависимость плотности (а) и поверхностного натяжения (б) от температуры и концентрации сульфата кальция в расплаве, %: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30, 5 – 40, 6 – 50, 7 – 55, 8 – 60.

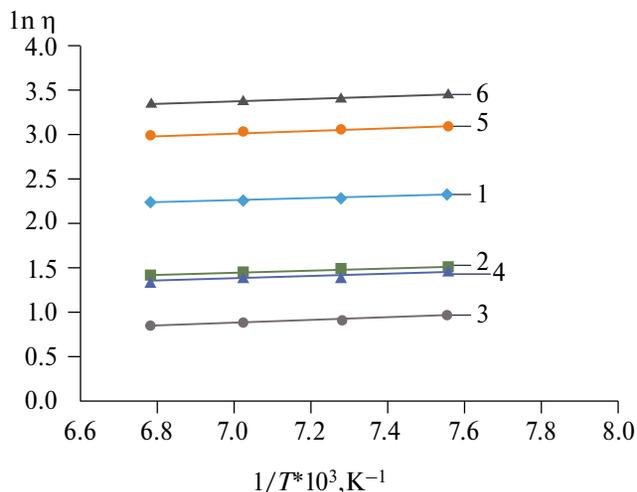


Рис. 2. Температурная зависимость динамической вязкости от концентрации сульфата кальция в расплаве, %: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30, 5 – 40, 6 – 55.

зависимость динамической вязкости от концентрации сульфата кальция в расплаве (рис. 2) подчиняется экспоненциальной зависимости. Полученные значения плотности и поверхностного натяжения чистого сульфата натрия согласуются с табличными данными в интервале ±1%, вязкости – ±3% [11]. В результате статистической обработки экспериментальных данных выведены общие уравнения политемр плотности, поверхностного натяжения и вязкости (табл. 2).

Таблица 2. Коэффициенты в уравнениях политемр плотности, поверхностного натяжения и вязкости расплавов Na₂SO₄-CaSO₄ в зависимости от концентрации CaSO₄

Содержание CaSO ₄ , %	$\rho_T = a - bT$, кгг/м ³		$\sigma_T = c - dT$, Н/м		$\eta_T = B \cdot \exp\left\{-\frac{E}{RT}\right\}$, мПа·с	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>B</i> ·10 ²	<i>E</i> _η , кДж/моль
0	2.4051	0.0003	291.98	0.0691	14.80	41.8
10	2.5101	0.0004	297.58	0.0721	4.79	57.4
20	2.6251	0.0004	297.19	0.0703	2.40	65.8
30	2.6951	0.0004	303.43	0.0719	4.07	63.5
40	2.7631	0.0005	308.79	0.0728	28.84	46.0
50	2.8081	0.0005	318.68	0.0761	Нет данных	Нет данных
55	2.8161	0.0004	328.49	0.0805	47.86	40.0
60	2.8231	0.0004	341.17	0.0866	Нет данных	Нет данных

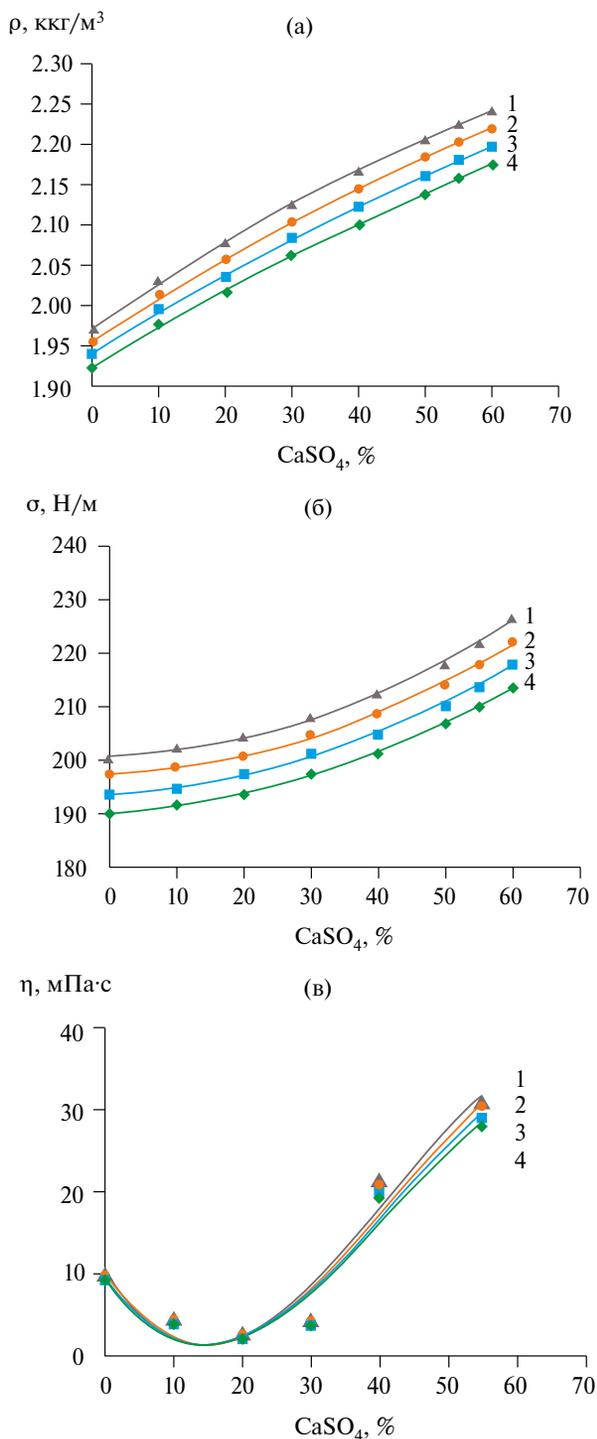


Рис. 3. Влияние состава расплавов Na_2SO_4 – CaSO_4 на плотность (а), поверхностное натяжение (б) и вязкость (в) при температурах, °С: 1–1050, 2–1100, 3–1150, 4–1200.

Из концентрационных зависимостей плотности и поверхностного натяжения (рис. 2) следует, что образование расплавов $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$ сопровождается монотонным увеличением ρ и σ . Ход кривых свидетельствует о небольших отрицательных отклонениях от аддитивности. Это подтверждается отрицательным значением энергии смешения (~ 40 кДж/моль) [7]. Исходя из величин обобщенных моментов, в расплавах $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$ вероятно образование и вытеснение на поверхность расплава комплексного аниона $[\text{NaSO}_4]^-$ как в карбонатных расплавах. Повышение концентрации CaSO_4 вследствие более сильного поляризирующего действия катиона Ca^{2+} приводит к частичному разрушению поверхностно-активных комплексов и соответствующему повышению поверхностного натяжения. Последнее находит свое отражение в отрицательной величине адсорбции CaSO_4 , рассчитанной по уравнению

$$\Gamma = \frac{x(1-x)}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial x}, \quad (1)$$

где Γ – адсорбция, моль/м²; x – мольная доля CaSO_4 .

Изменения концентрационной зависимости объемных свойств вязкости и энергии активации вязкого течения (табл. 2) показывают, что прирост η с введением CaSO_4 наблюдается (рис. 3с) в интервале от 0.125 и выше, а значение энергии вязкого течения (E_η) имеет максимум при этой величине, отвечающей максимуму линии ликвидуса (табл. 1). Это связано с образованием в объеме, кроме катионов Na^+ и Ca^{2+} и аниона SO_4^{2-} , комплексных анионов $[\text{NaSO}_4]^-$ преимущественно на поверхности и $[\text{Ca}(\text{SO}_4)]^{n-}$ преимущественно в объеме. Зависимости σ и Γ от состава указывают на снижение концентрации поверхностно-активных анионов с ростом мольной доли CaSO_4 , а η и E_η – на образование при мольной доле ≤ 0.2 и разрушение при мольной доле > 0.2 аниона $[\text{Ca}(\text{SO}_4)]^{n-}$. Поэтому отклонение плотности поверхностного натяжения и вязкости от аддитивности отражает изменение строения расплавов сульфат натрия – сульфат кальция с ростом концентрации CaSO_4 [12]. Похожие особенности изменения свойств расплавов от температуры и состава отмечены и в бинарных галогенидных расплавах [13–16].

ВЫВОДЫ

1. Методом максимального давления в пузырьке аргона, выдуваемого в расплаве через капилляр, измерены плотность и поверхностное натяжение расплавов $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$. Вязкость этих расплавов определена амплитудно-амплитудным вибрационным методом. Температурный и концентрационный интервалы измерений составили соответственно 1050–1200°C и 0–60 мол. %.

2. Найдено, что для всего изученного интервала составов расплавов получены линейные зависимости плотности и поверхностного натяжения от температуры. Вязкость подчиняется экспоненциальной зависимости. В результате статистической обработки экспериментальных данных выведены общие уравнения полимера плотности, поверхностного натяжения и вязкости.

3. Установлены отклонения плотности, поверхностного натяжения и вязкости от аддитивности, что отражает изменение строения расплавов сульфат натрия –

сульфат кальция с ростом концентрации CaSO_4 . Это связано с образованием в объеме, кроме катионов Na^+ и Ca^{2+} и аниона SO_4^{2-} , комплексных анионов $[\text{NaSO}_4]^-$ преимущественно на поверхности и $[\text{Ca}(\text{SO}_4)]^{n-}$ преимущественно в объеме.

Работа выполнена в рамках проекта ИМЕТ УрО РАН № 122013100200-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Janz G.J., Allen C.B., Bansal N.P., Murphy R.M., Tomkins R. P. T. Physical properties data compilations relevant to energy storage. II. Molten salts: data on single and multi-component salt systems. NSRDS-NBS 61, Part II. Molten salts data center, Cogswell Laboratory Rensselaer Polytechnic Institute Troy, New York, 1979.
2. Janz G. Molten salts data as reference standards for density, surface tension, viscosity, and electrical conductance // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1980. **9**. № 4. P. 791–830.
3. Крупнов Л.В., Старых Р.В., Петров А.Ф. Механизм формирования тугоплавкой настывли в печах взвешенной плавки Надеждинского металлургического завода // Цветные металлы. 2013. № 2. С. 46–51.
4. Серебряный Я.Л. Электроплавка медно-никелевых руд и концентратов. 2-е изд. М.: Металлургия, 1974.
5. Каунов А.В., Тимофеева А.С. Исследование причин и способов уменьшения образования настывлей в шахтной печи металлизации // Успехи современного естествознания. 2011. № 3. С. 64–65.
6. Физическая энциклопедия. М.: Большая российская энциклопедия, 1998. Т. 5.
7. Encyclopedia of Chemical Processing and Design: 69 Supplement. Chemical substances, components, reactions, process design. Molten sulfate mixture. New York, 2002.
8. Freyer D., Voigt W., Kohnke K. The phase diagram of the system Na_2SO_4 – CaSO_4 // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1998. **35**. P. 595–606.
9. Зайков Ю. П., Ковров В. А., Катаев А. А., Суздальцев А. В., Холкина А. С., Першин П. С. Электрохимия расплавленных солей. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014.
10. Соловьев А.Н., Каплун А.Б. Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей. Новосибирск: Наука, 1970.
11. Укше Е.А. Строение расплавленных солей. М.: Мир, 1966.
12. Смирнов М.В., Степанов В.П. Поверхностная активность компонентов ионных расплавов. Сб. Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1985.
13. Катышев С.Ф., Артемов В.В., Десятник В.Н. Плотность и поверхностное натяжение расплавов фторида циркония с фторидами щелочных металлов // Расплавы. 1988. **2**. № 6. С. 102–104.
14. Дариенко С.Е., Катышев С.Ф., Червинский Ю.Ф. Плотность расплавов систем KF – KCl , KF – ZrF_4 , KF – HfF_4 , KCl – ZrF_4 , KCl – HfF_4 // Расплавы. 1990. **4**. № 1. С. 103–106.
15. Хохряков А.А., Самойлова М.А., Рябов В.В., Ведмидь Л.Б. Эффективная вязкость и температура стеклования расплавов Cs_2O – B_2O_3 // Расплавы. 2023. № 6. С. 614–623.
16. Agra F. Surface tension of molten metal halide salts // J. of Molecular Liquids. 2014. **200**. P. 120–121.

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF Na_2SO_4 - CaSO_4 MELTS

I. N. Tanutrov*, M. N. Sviridova

*Institute of Metallurgy, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia***E-mail: itanutrov@bk.ru*

The aim of the work was to study the properties of melts of the Na_2SO_4 - CaSO_4 system, which are best suited for practical application in metallurgy, for example, for improving the operation of industrial furnaces. In addition, information on the properties of this system is of interest for applied chemistry of molten salts, for example, for cleaning gases, metal and ceramic surfaces of structural elements. The properties of melts of binary sulfate systems, necessary for selecting application parameters, have not been studied sufficiently. The most important for practice are density, surface tension and dynamic viscosity. The work uses modern experimental research methods: maximum pressure in an argon bubble blown into the melt through a capillary to determine the density and surface tension, and the vibration method – for dynamic viscosity. The temperature and concentration ranges of measurements were 1050–1200°C and 0–60 mol. %. For the entire studied range of melt compositions, linear dependences of density and surface tension on temperature were obtained. Dynamic viscosity obeys an exponential dependence. As a result of statistical processing of the experimental data, general equations of polytherms of density, surface tension and viscosity were derived. Analysis of the experimental results showed that the values of density, surface tension and viscosity have deviations from additivity, which reflects a change in the structure of sodium sulfate – calcium sulfate melts with an increase in the concentration of CaSO_4 . Comparison of the obtained experimental data with those already known for binary carbonate melts indicated changes in the structure of the melts, in particular, the formation in the volume, in addition to the Na^+ and Ca^{2+} cations and the SO_4^{2-} anion, of complex anions $[\text{NaSO}_4]^-$ predominantly on the surface and $[\text{Ca}(\text{SO}_4)]^n$ predominantly in the volume.

Keywords: sodium sulfate, calcium sulfate, melt, composition, temperature, density, surface tension, dynamic viscosity

REFERENCES

1. Janz G.J., Allen C.B., Bansal N.P., Murphy R.M., Tomkins R. P. T. Physical properties data compilations relevant to energy storage. II. Molten salts: data on single and multi-component salt systems. NSRDS-NBS 61, Part II. Molten salts data center, Cogswell Laboratory Rensselaer Polytechnic Institute Troy, New York, 1979.
2. Janz G. Molten salts data as reference standards for density, surface tension, viscosity, and electrical conductance // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1980. 9. № 4. P. 791–830.
3. Krupnov L.V., Staryh R.V., Petrov A.F. Mekhanizm formirovaniya tugoplavkoj nastyli v pechah vzveshennoj plavki Nadezhdinskogo metallurgicheskogo zavoda [Mechanism of formation of refractory calcification in flash smelting furnaces of Nadezhda metallurgical plant] // Cvetnyye metally. 2013. № 2. P. 46–51. [In Russian].
4. Serebryanyj Ya.L. Elektroplavka medno-nikelevykh rud i koncentratov [Electric Smelting of Copper-Nickel Ores and Concentrates], 2nd ed. M.: Metallurgiya, 1974. [In Russian].
5. Kaunov A.V., Timofeeva A.S. Issledovanie prichin i sposobov umen'sheniya obrazovaniya nastylej v shahtnoj pechi metallizacii [Study of causes and methods for reducing calcification for-

- mation in a shaft metallization furnace] // Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya. 2011. № 3. P. 64–65. [In Russian].
6. Fizicheskaya enciklopediya [Physical Encyclopedia]. M.: Bol'shaya rossijskaya enciklopediya, 1998. Vol. 5. [In Russian].
 7. Encyclopedia of Chemical Processing and Design: 69 Supplement. Chemical substances, components, reactions, process design. Molten sulfate mixture. New York, 2002.
 8. Freyer D., Voigt W., Kohnke K. The phase diagram of the system $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$ // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1998. **35**. P. 595–606.
 9. Zajkov Yu.P., Kovrov V.A., Kataev A.A., Suzdal'cev A.V., Holkina A.S., Pershin P.S. Elektrohimiya rasplavlennyh solej [Electrochemistry of molten salts]. Yekaterinburg: Izd-vo Ural. un-ta, 2014. [In Russian].
 10. Solov'ev A.N., Kaplun A.B. Vibracionnyj metod izmereniya vyazkosti zhidkostej [Vibration method for measuring liquid viscosity]. Novosibirsk: Nauka, 1970. [In Russian].
 11. Ukshe E.A. Stroenie rasplavlennyh solej [Structure of molten salts]. M.: Mir, 1966. [In Russian].
 12. Smirnov M.V., Stepanov V.P. Poverhnostnaya aktivnost' komponentov ionnyh rasplavov Sb. Fizicheskaya himiya. Sovremennye problem [Surface Activity of components of ionic melts. Collection of physical chemistry. modern problems]. M.: Himiya, 1985. [In Russian].
 13. Katyshev S.F., Artemov V.V., Desyatnik V.N. Plotnost' i poverhnostnoe natyazhenie rasplavov fluorida cirkoniya s fluoridami shchelochnyh metallov [Density and surface tension of zirconium fluoride melts with alkali metal fluorides] // Rasplavy. 1988. **2**. № 6. P. 102–104. [In Russian].
 14. Darienko S.E., Katyshev S.F., Chervinskij Yu.F. Plotnost' rasplavov sistem KF-KCl, KF-ZrF₄, KF-HfF₄, KCl-ZrF₄, KCl-HfF₄ [Density of melts of the KF-KCl, KF-ZrF₄, KF-HfF₄, KCl-ZrF₄, KCl-HfF₄ systems] // Rasplavy. 1990. **4**. № 1. P. 103–106. [In Russian].
 15. Hohryakov A.A., Samojlova M.A., Ryabov V.V., Vedmid' L.B. Effektivnaya vyazkost' i temperatura steklovaniya rasplavov Cs₂O–B₂O₃ [Effective viscosity and glass transition temperature of Cs₂O–B₂O₃ melts] // Rasplavy. 2023. № 6. C. 614–623. [In Russian].
 16. Aqra F. Surface tension of molten metal halide salts // J. of Molecular Liquids. 2014. **200**. P. 120–121.