

УДК 544.016.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ Na||F,Br,SO_4

Лосева М.А., Клейн Я.А., Трунин А.С.

Самарский государственный технический университет, ФГБОУ ВПО «СамГТУ»,
Самара, e-mail: mal19@yandex.ru, klein.ya@yandex.ru, mal38@rambler.ru

Многокомпонентные солевые системы – основа композиций с заданными свойствами для разработки новых материалов различного назначения, в частности, фазопереходных тепловых аккумуляторов. Системы имеют сложную топологическую структуру взаимосвязей компонентов, что заставляет проводить их исследование с применением инновационных методов – сочетании моделирования и экспериментального подтверждения с использованием современных возможностей аппаратно-программного обеспечения. Изучен фазовый комплекс системы Na||F,Br,SO_4 на уровне разбиения на стабильные ассоциации фаз, установлены неинвариантные составы и их температуры в фазовых треугольниках. Метод экспериментального исследования: дифференциальный термический анализ (ДТА). Исследованная система – часть комплекса $\text{Li,Na,K||F,Cl,Br,NO}_2,\text{NO}_3,\text{SO}_4$, который является физико-химической основой ряда технологических объектов, в том числе, интегральных и дискретных аккумуляторов тепла на базе многокомпонентных солевых систем.

Ключевые слова: разбиение, эвтектика, фазовый комплекс

RESEARCH OF THE TERNARY SYSTEM Na||F,Br,SO_4

Losev M.A., Klein J.A., Trunin A.S.

Samara State Technical University, VPO «SamSTU», Samara,
e-mail: mal19@yandex.ru, klein.ya@yandex.ru, mal38@rambler.ru

Multicomponent salt systems – based compositions with desired properties for the development of new materials for various purposes, in particular, photoperiodic thermal batteries. Systems have a complex topological structure of component relationships, what makes conduct their research with the use of innovative methods – combination of modeling and experimental verification using modern hardware and software. The phase complex system Na||F,Br,SO_4 has been studied at the level of the partition on the stable association phase, the invariant compositions and their temperatures in phase's triangles have been defined. The method of experimental research is the differential thermal analysis (DTA). The researched system – is the part of complex $\text{Li,Na,K||F,Cl,Br,NO}_2,\text{NO}_3,\text{SO}_4$ it is a physical and chemical basis of a number of technological objects, including the discrete and integrated heat accumulators based on the multicomponent salt systems.

Keywords: partition, eutectic, phase complex

Многокомпонентные солевые системы на протяжении ряда лет представляют научный и промышленный интерес как основа композиций с заданными характеристиками – составами и температурами плавления для разработки потенциальных источников новых фазопереходных материалов. В связи со сложной топологической структурой взаимосвязей компонентов, изучение таких систем наиболее рационально проводить с применением инновационных методов, таких, как компьютерное моделирование и экспериментальные исследования с использованием возможностей современного аппаратно-программного обеспечения эксперимента.

Сформирована многокомпонентная система $\text{Li,Na,K||F,Cl,Br,NO}_2,\text{NO}_3,\text{SO}_4$, в рамках которой в качестве элемента ограничения изучена трехкомпонентная система Na||F,Br,SO_4 . В доступных литературных источниках сведений об исследовании системы Na||F,Br,SO_4 найдено не было.

В качестве экспериментальных методов исследования использован метод дифференциального термического анализа (ДТА).

Плавление солевых смесей осуществлялось с помощью мобильного малогабаритного устройства дифференциального термического анализа (ММУ ДТА) [1]. В качестве индифферентного вещества использовался свежепрокаленный Al_2O_3 . Процессы нагрева-охлаждения образцов велись со скоростью 10 град/мин. Составы выражены в % мол., температуры – в °С. Термопара Pt/PtRh калибровалась в соответствии с методикой и проведением статистической обработки. Для анализа использовались реактивы квалификации «хч». Взвешивание осуществлялось на аналитических весах марки Ohaus, с дискретностью $\pm 0,0002$.

Трехкомпонентная система Na||F,Br,SO_4 изучена в связи с отсутствием данных литературы. Эксперимент планировался в соответствии с правилами проекционно-термографического метода (ПТГМ) [2]. Данные по фазовым превращениям индивидуальных веществ брались из [3]. Двухкомпонентные элементы ограничения, ограничивающие систему Na||F,Br,SO_4 , исследованы в [4–6] (таблица).

Характеристики двухкомпонентных эвтектик системы $\text{Na}||\text{F}, \text{Br}, \text{SO}_4$

| Система | Характер точки | Содержание компонента, мол. % | | $t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ |
|--|-----------------|-------------------------------|----|---------------------------------|
| | | 1 | 2 | |
| $\text{NaBr}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ [4] | Эвтектика e_1 | 61 | 39 | 617 |
| $\text{NaF}-\text{NaBr}$ [5] | Эвтектика e_2 | 28 | 72 | 640 |
| $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ [6] | Эвтектика e_3 | 30 | 70 | 743 |
| | Дистектика d | 50 | 50 | 781 |
| | Эвтектика e_4 | 61 | 39 | 773 |

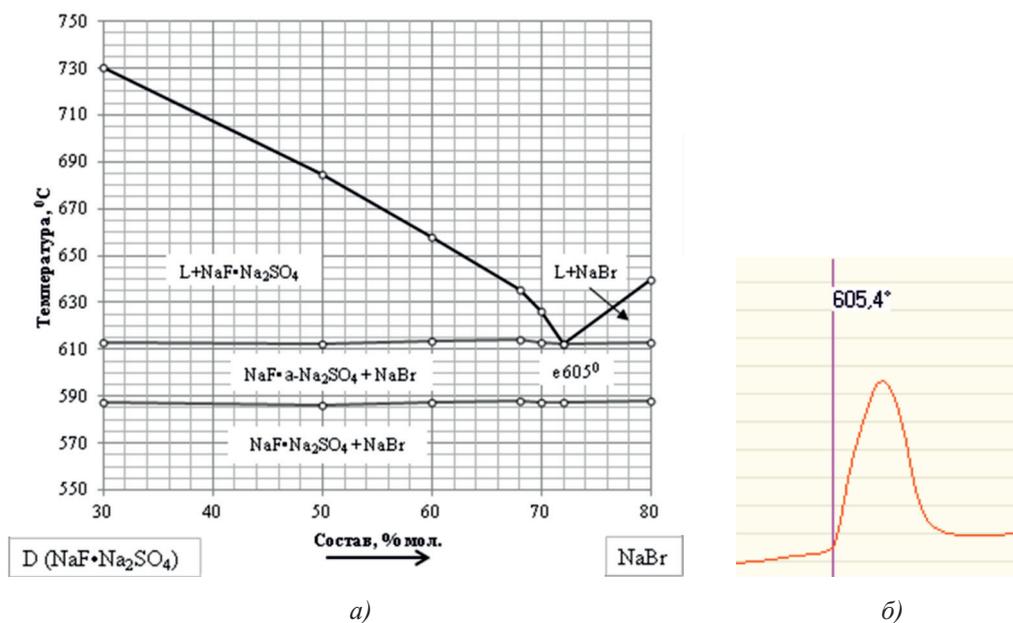


Рис. 1. а) Т-х-диаграмма сечения $\text{NaBr} - \text{D} (\text{NaF} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4)$ системы $\text{Na}||\text{F}, \text{Br}, \text{SO}_4$
 б) Термограмма охлаждения образца состава 72% $\text{NaBr} - 28\% \text{D}$

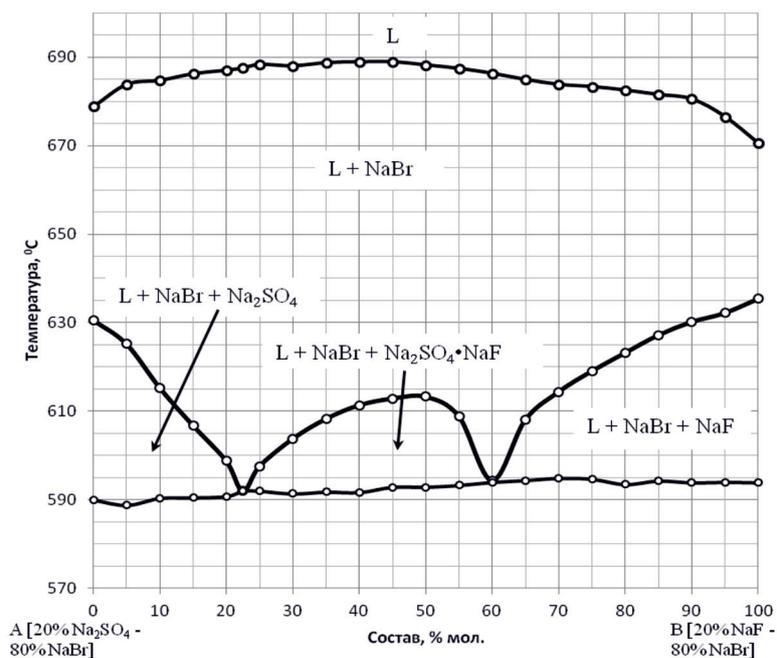


Рис. 2. Т-х-диаграмма разреза АВ системы $\text{Na}||\text{F}, \text{Br}, \text{SO}_4$

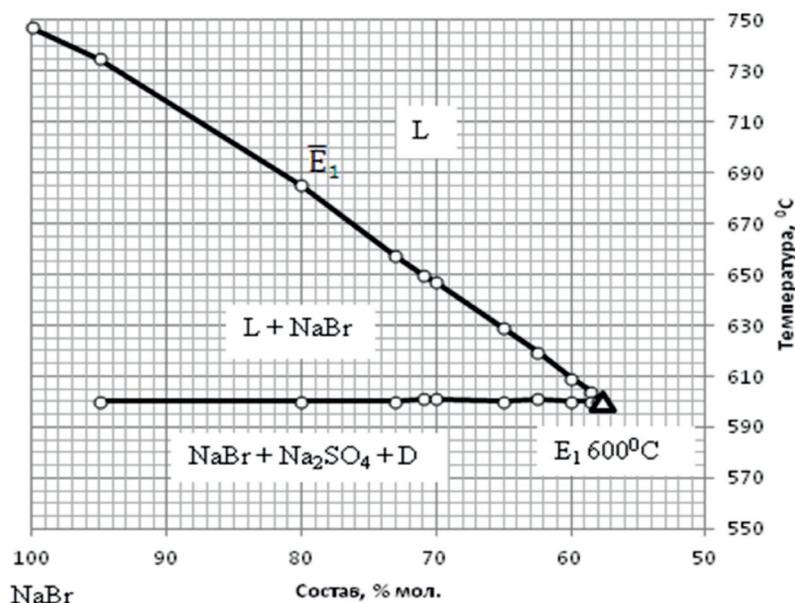


Рис. 3. T-x-диаграмма разреза NaBr- $\bar{E}_1 - E_1$ системы Na||F,Br;SO₄

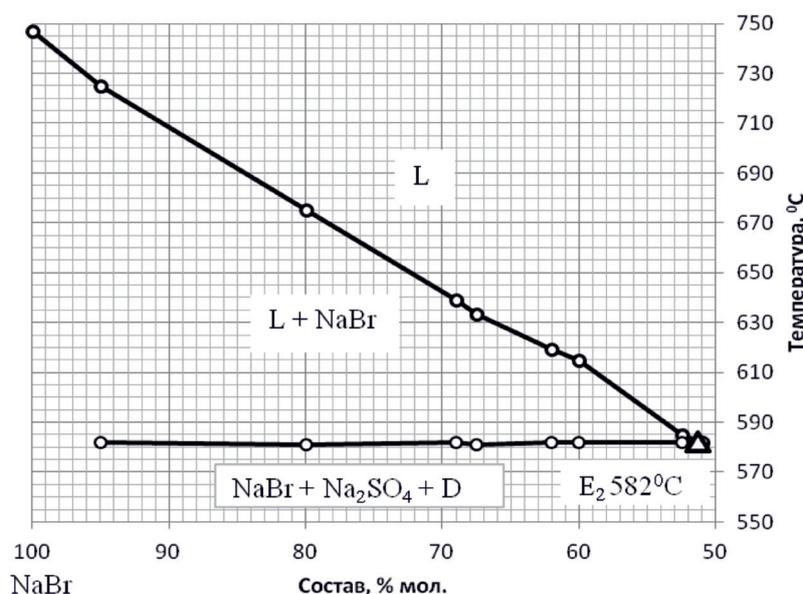


Рис. 4. T-x-диаграмма разреза NaBr- $\bar{E}_2 - E_2$ системы Na||F,Br;SO₄

При экспериментальной проверке эвтектических составов двухкомпонентных систем расхождений с данными литературы не выявлено. В числе элементов ограничения имеется одно двойное соединение конгруэнтного плавления: D (NaF·Na₂SO₄) [6]. Это соединение разбивает систему Na||F,Br;SO₄ на две подсистемы, каждая из которых характеризуется определенным набором фаз: NaF-NaBr-D и NaBr-Na₂SO₄-D. Данных ли-

тературы о секущем элементе NaBr – D не обнаружено. Проведено исследование сечения NaBr – D (NaF·Na₂SO₄) в интервале от 30% до 70% мол. D (рис. 1).

Одинарный термический эффект на кривой охлаждения (рис. 1, б) показывает, что данный состав – эвтектический. Предположено, что обе тройные подсистемы системы Na||F,Br;SO₄ имеют эвтектический характер.

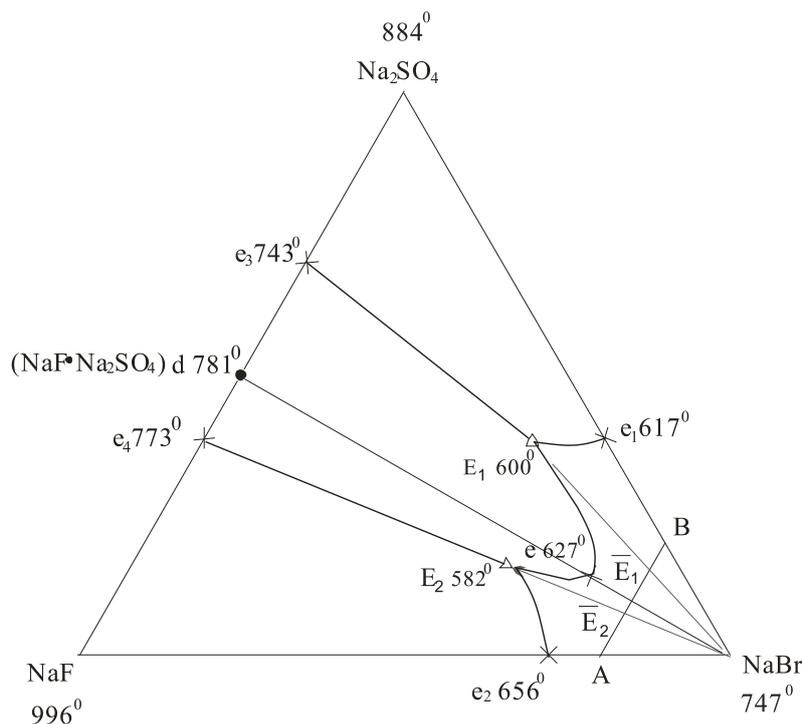


Рис. 5. Трехкомпонентная система $\text{Na}||\text{F}, \text{Br}, \text{SO}_4$

Для определения температур плавления и составов тройных эвтектик в системе $\text{Na}||\text{F}, \text{Br}, \text{SO}_4$ экспериментально изучен политермический разрез AB (A – 20% Na_2SO_4 , 80% NaBr ; B – 20% NaF , 80% NaBr) (рис. 2). Направлениям на тройные эвтектики на T - x -диаграммах разреза AB соответствуют точки E_1 и E_2 , которым отвечает совместная кристаллизация трех фаз: $\text{NaBr} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + D$ для точки E_1 и $\text{NaBr} + \text{NaF} + D$ для точки E_2 (рис. 3, 4).

При изучении разрезов $\text{NaBr}-E_1-E_1$ (рис. 4) и $\text{NaBr}-E_2-E_2$ (рис. 5) определены состав и температура плавления тройных эвтектик: E_1 600°C, NaBr – 51%, Na_2SO_4 – 38%, NaF – 11%; E_2 582°C, NaBr – 58%, Na_2SO_4 – 15,5%, NaF – 26,5%.

Исследованная тройная система $\text{Na}||\text{F}, \text{Br}, \text{SO}_4$ входит в комплекс $\text{Li}, \text{Na}, \text{K}||\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2, \text{NO}_3, \text{SO}_4$, который является основой ряда технологических объектов, в том числе физико-химическими основами интегральных и дискретных аккумуляторов тепла на базе многокомпонентных солевых систем [6], что расширяет представление о применении расплаво в современной науке и технике [7].

Выводы

1. Исследована тройная система $\text{Na}||\text{F}, \text{Br}, \text{SO}_4$, входящая в комплекс $\text{Li}, \text{Na}, \text{K}||\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2, \text{NO}_3, \text{SO}_4$, который

является основой ряда технологических объектов, в том числе физико-химическими основами интегральных и дискретных аккумуляторов тепла на базе многокомпонентных солевых систем.

2. Методами ДТА и ПТГМ определены топология и составы тройных эвтектик, входящих в исследованную систему $\text{Na}||\text{F}, \text{Br}, \text{SO}_4$.

Список литературы

1. Трунин А.С. Мобильная малогабаритная установка дифференциального термического анализа с интерактивным управлением через ПК / А.С. Трунин, О.Е. Моргунова, Е.А. Катасонова, О.А. Грибенников, С.Е. Ломаева // Материалы IV Всероссийской с междунар. участием научной Бергмановской конф. «Физико-химический анализ: состояние, проблемы, перспективы развития». Махачкала: Дагестанский гос. пед. ун-т. 2012. – С. 76–79.
2. Трунин А.С., Космынин А.С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. – Куйбышев, 1977. – 68 с. Деп. в ВИНТИ 12.04.77 г. № 13720-77.
3. Термические константы веществ // Под ред. Глушко В.П. Вып. X. Ч. 2. – М.: ВИНТИ, 1981. – 119 с., 135 с., 155 с.
4. Справочник по плавлениям систем из безводных неорганических солей. / Под ред. Н.К. Воскресенской. М. – Л.: АН СССР, 1961. – Т. 1. – С. 732–734.
5. Sangster J.M., Pelton A.D., J. Phys. Chem. Ref. Data, 16 [3] 509–561 (1987).
6. Лосева М.А. Физико-химические основы интегральных и дискретных аккумуляторов тепла на базе многокомпонентных солевых систем. Монография / М.А. Лосева, А.С. Трунин. Самар. Гос. Тех. Ун-т. Самара, 2013. – 97 с.

7. Гасаналиев А.М. Применение расплавов в современной науке и технике. Монография / А.М. Гасаналиев, И.К. Гаркушин, М.А. Дибиров, А.С. Трунин. – Махачкала, 2011. – 159 с.

References

1. Trunin A.S. Mobil'naja malogabaritnaja ustanovka differencial'nogo termicheskogo analiza s interaktivnym upravleniem cherez PK / A.S. Trunin, O.E. Morgunova, E.A. Katanonova, O.A. Gribennikov, S.E. Lomaeva // Materialy IV Vserossijskoj s mezhdun. uchastiem nauchnoj Bergmanovskoj konf. «Fiziko-himicheskij analiz: sostojanie, problemy, perspektivy razvitija». Mahachkala: Dagestanskij gos. ped. un-t. 2012. pp. 76–79.

2. Trunin A.S., Kosmylin A.S. Proekcionno-termograficheskij metod issledovanija geterogennyh ravno-vesij v kondensirovannyh mnogokomponentnyh sistemah. – Kujbyshev, 1977. 68 p. Dep. v VINITI 12.04.77 g. no. 13720-77.

3. Termicheskie konstanty veshhestv // Pod red. Glushko V.P. Вып. H. Ch. 2. – М.: VINITI, 1981. 119 p., 135 p., 155 p.

4. Spravochnik po plavkosti sistem iz bezvodnyh neorganicheskijh solej. / Pod red. N.K. Voskresenskoj. М. – L.: AN SSSR, 1961. Т. 1. pp. 732–734.

5. Sangster J.M., Pelton A.D., J. Phys. Chem. Ref. Data, 16 [3] 509–561 (1987).

6. Loseva M.A. Fiziko-himicheskie osnovy integral'nyh i diskretnykh akkumuljatorov tepla na baze mno-gokomponentnyh solevykh sistem. Monografija / M.A. Loseva, A.S. Trunin. Samar. Gos. Teh. Un-t. Samara, 2013. 97 p.

7. Gasanaliyev A.M. Primenenie rasplavov v sovremennoj nauke i tehnikе. Monografija / A.M. Gasanaliyev, I.K. Garkushin, M.A. Dibirov, A.S. Trunin. – Mahachkala, 2011. 159 p.

Рецензенты:

Буланова А.В., д.х.н., профессор, профессор кафедры физической химии и хроматографии Самарского государственного университета, г. Самара;

Лившиц М.Ю., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Управление и системный анализ в теплоэнергетике», ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет», г. Самара.

Работа поступила в редакцию 30.12.2014.