

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ $(\text{LiF})_2$ - $(\text{NaF})_2$ - CaF_2 - BaF_2 - BaMoO_4

Б. Д. Бабаев

Дагестанский государственный университет

Методами физико – химического анализа изучена пятикомпонентная система $(\text{LiF})_2$ - $(\text{NaF})_2$ - CaF_2 - BaF_2 - BaMoO_4 с целью разработки нового фазопереходного теплоаккумулирующего материала. Выявлены составы эвтектики с температурой плавления 536°C и перитектики с температурой плавления 630°C , энтальпия плавления эвтектики - 653 кДж/кг .

Аккумуляция тепловой энергии с использованием теплоты фазовых переходов I рода неорганических соединений и эвтектических композиций одно из перспективных способов эффективного использования органических топлив и нетрадиционных возобновляемых источников энергии [1].

Большое значение приобретает поиск и разработка новых энергоёмких фазопереходных теплоаккумулирующих материалов на основе многокомпонентных солевых систем.

В этой связи изучена пятикомпонентная система, состоящие из фторидов лития, натрия, кальция, бария и молибдата бария $(\text{LiF})_2$ - $(\text{NaF})_2$ - CaF_2 - BaF_2 - BaMoO_4 .

Исследования проводили дифференциально-термическим (ДТА) и визуально-политермическим (ВПА) методами анализа [2] с использованием платиновых тиглей и Pt - Pt/Rh термопары. Для записи кривых ДТА применялся электронный автоматический потенциометр КСП-4. В качестве усилителя термо-ЭДС дифференциальной термопары использован компаратор напряжений Р 3003. Чувствительность записи регулировалась с помощью делителя напряжений МСР-63, смещение нулевой линии дифференциальной кривой осуществлялось источником регулируемого напряжения ИРН-64. В качестве исходных веществ использовали соли марки не ниже «х.ч.». Вели-

чина теплоты фазового перехода выявленного эвтектического состава оценивалась с использованием методики количественного ДТА [3]. Погрешность измерения энтальпии плавления, установленная путем статистической обработки экспериментальных данных, составляла 9 %. Навески образцов составляли 0,4 при ВПА и 0,2 г при ДТА. Все составы приведены в эквивалентных процентах.

Концентрации исходных ингредиентов в нонвариантной точке определяли методами, описанными в [3 - 6].

Два пентатопы $(\text{LiF})_2 - (\text{NaF})_2 - \text{CaF}_2 - \text{LiBaF}_3 - \text{BaMoO}_4$ и $(\text{NaF})_2 - \text{BaF}_2 - \text{CaF}_2 - \text{LiBaF}_3 - \text{BaMoO}_4$, выявленные в процессе дифференциации пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, Na, Ca, Ba} // \text{F, MoO}_4$ [7], для удобства проведения расчетов исследований объединены в один $(\text{LiF})_2 - (\text{NaF})_2 - \text{CaF}_2 - \text{BaF}_2 - \text{BaMoO}_4$ (рис. 1).

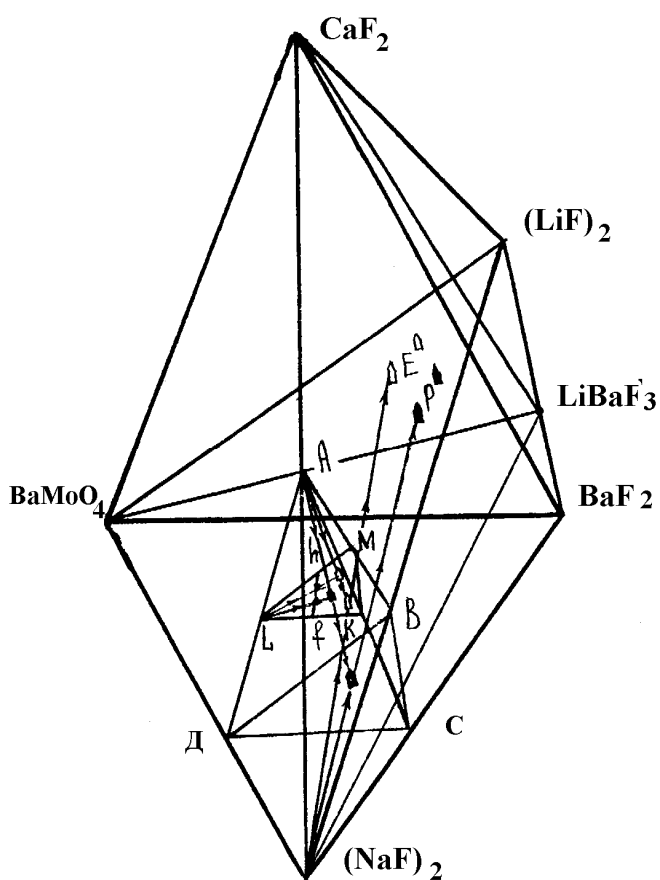


Рис. 1. Расположение политермических сечений ABCD, KLM, fh в пентатопы $(\text{LiF})_2 - (\text{NaF})_2 - \text{CaF}_2 - \text{LiBaF}_3 - \text{BaMoO}_4$ и $(\text{NaF})_2 - \text{BaF}_2 - \text{CaF}_2 - \text{LiBaF}_3 - \text{BaMoO}_4$.

Анализ ограничивающих элементов пентагопа [6, 7] (рис. 2) показывает, что наибольшую информацию о природе кристаллизующихся фаз дает трехмерное сечение ABCD, выбранное в гиперобъеме кристаллизации фторида натрия параллельное четырехкомпонентной системе ограничения $(\text{LiF})_2 - \text{CaF}_2 - \text{BaF}_2 - \text{BaMoO}_4$, где каждая из вершин содержит 50% фторида натрия и по 50% остальных компонентов, соответственно (рис. 1, 2.).

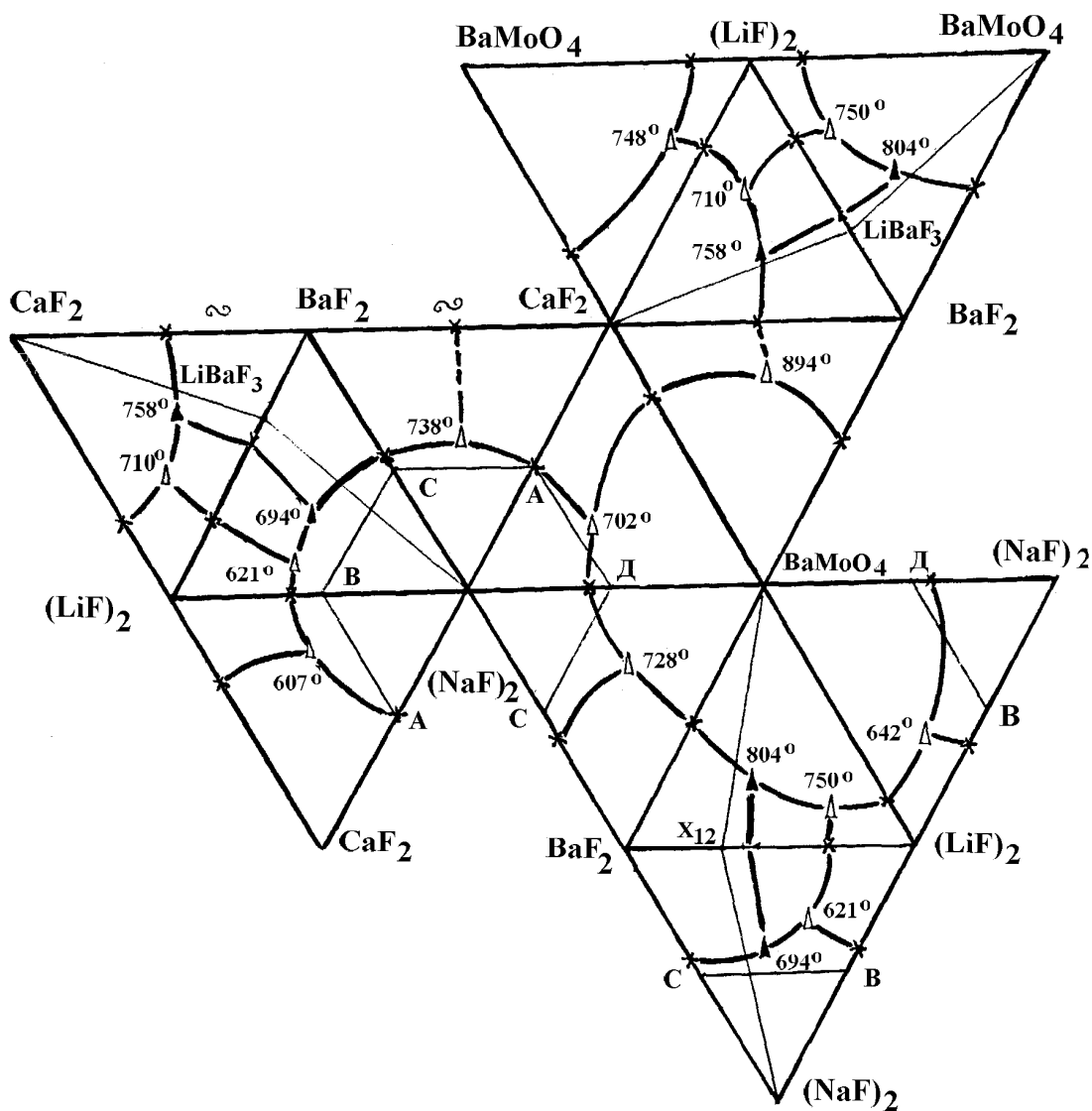


Рис. 2. Ограничивающие элементы пентагопа $(\text{LiF})_2 - (\text{NaF})_2 - \text{CaF}_2 - \text{BaF}_2 - \text{BaMoO}_4$.

На стороны сечения ABCD из вершины фторида натрия нанесены проекции трех-, а на плоскость - четырехкомпонентные невариантные точки (рис. 3а). Рассматривая тетраэдр ABCD как псевдочетырёхкомпонентную систему, в нем для экспериментального изучения выбрано двухмерное политермическое сечение (рис. 1) KLM (где K – $50\%(\text{NaF})_2 + 23\%\text{CaF}_2 + 27\%\text{BaF}_2$, L -

50%(NaF)₂ + 23%CaF₂ + 27%BaMoO₄, M - 50%(NaF)₂ + 23%CaF₂ + 27%(LiF)₂, на стороны которого из вершины тетраэдра (CaF₂), спроецированы четырехкомпонентные нонвариантные точки (рис. 3б). В нем для экспериментального изучения выбран одномерный политермический разрез hf (где h - 50%(NaF)₂ + 23%CaF₂ + 10,8BaMoO₄ + 16,2(LiF)₂, f - 50%(NaF)₂ + 23%CaF₂ + 10,8BaMoO₄ + 16,2BaF₂ (рис. 3б).

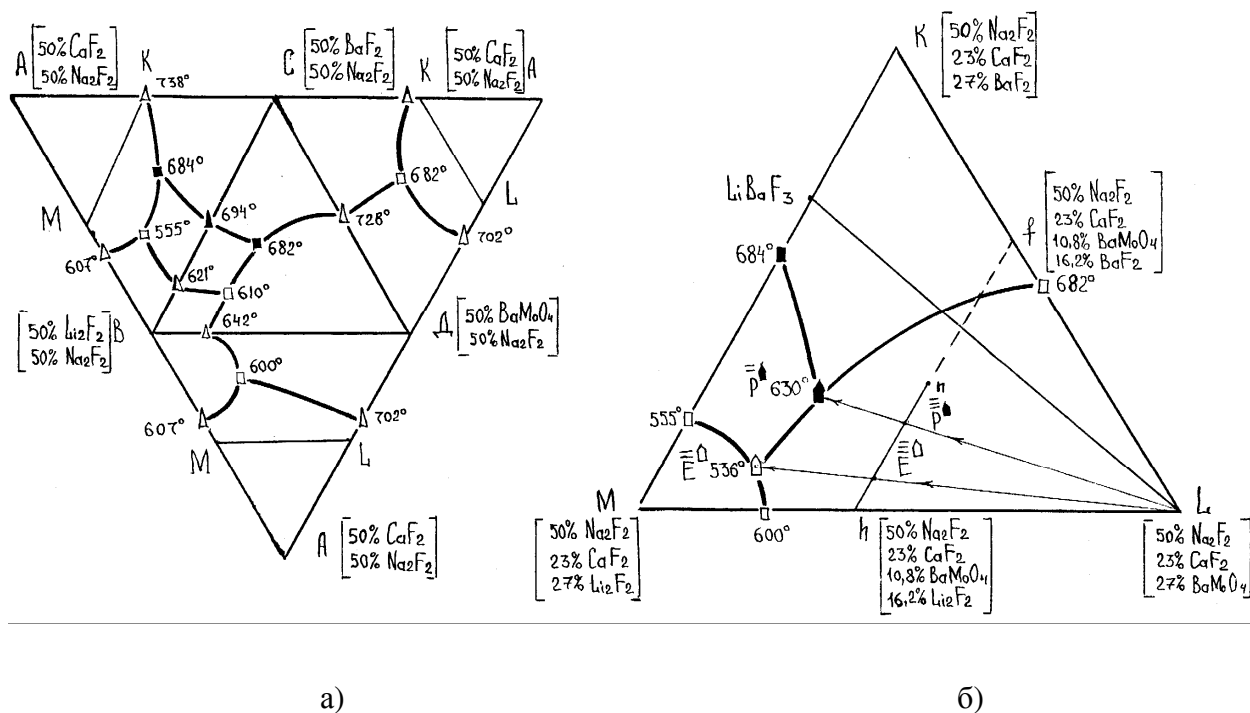
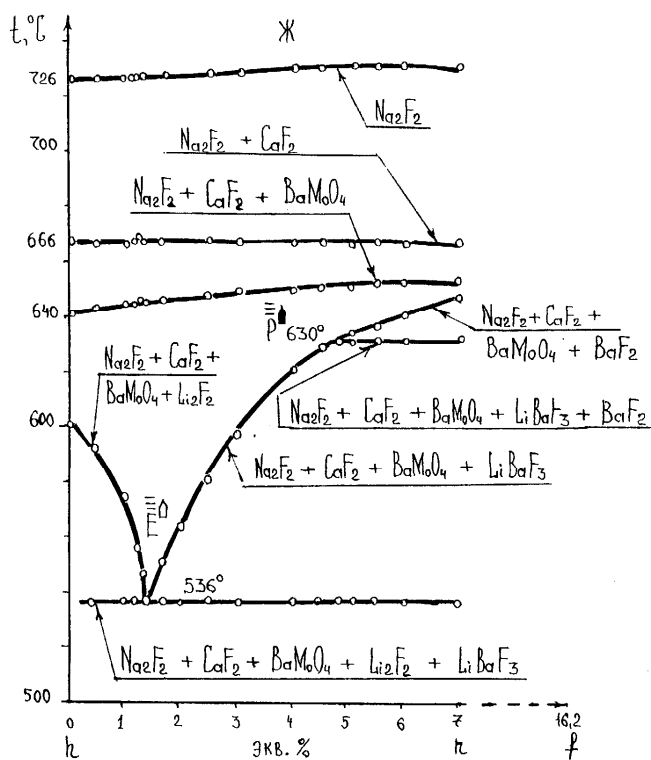
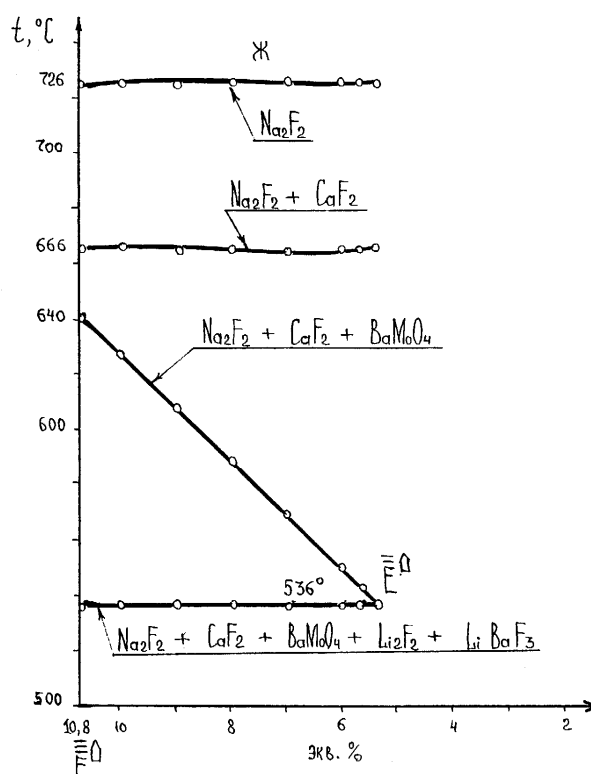


Рис. 3. Трехмерное ABCD (а) и двухмерное KLM (б) политермические сечения системы (LiF)₂ - (NaF)₂ - CaF₂ - BaF₂ - BaMoO₄.

Диаграмма состояния политермического разреза hf характеризуется наличием плавных кривых первичной, вторичной, третичной и пересечением ветвей: четвертичной кристаллизации с эвтектической прямой в точке, показывающей соотношение двух компонентов в пятикомпонентной эвтектике \bar{E}^\diamond (рис. 4а) и четвертичной кристаллизации с перитектической прямой в точке, показывающей соотношение двух компонентов в пятикомпонентной перитектике \bar{P}^\diamond (рис. 4а).



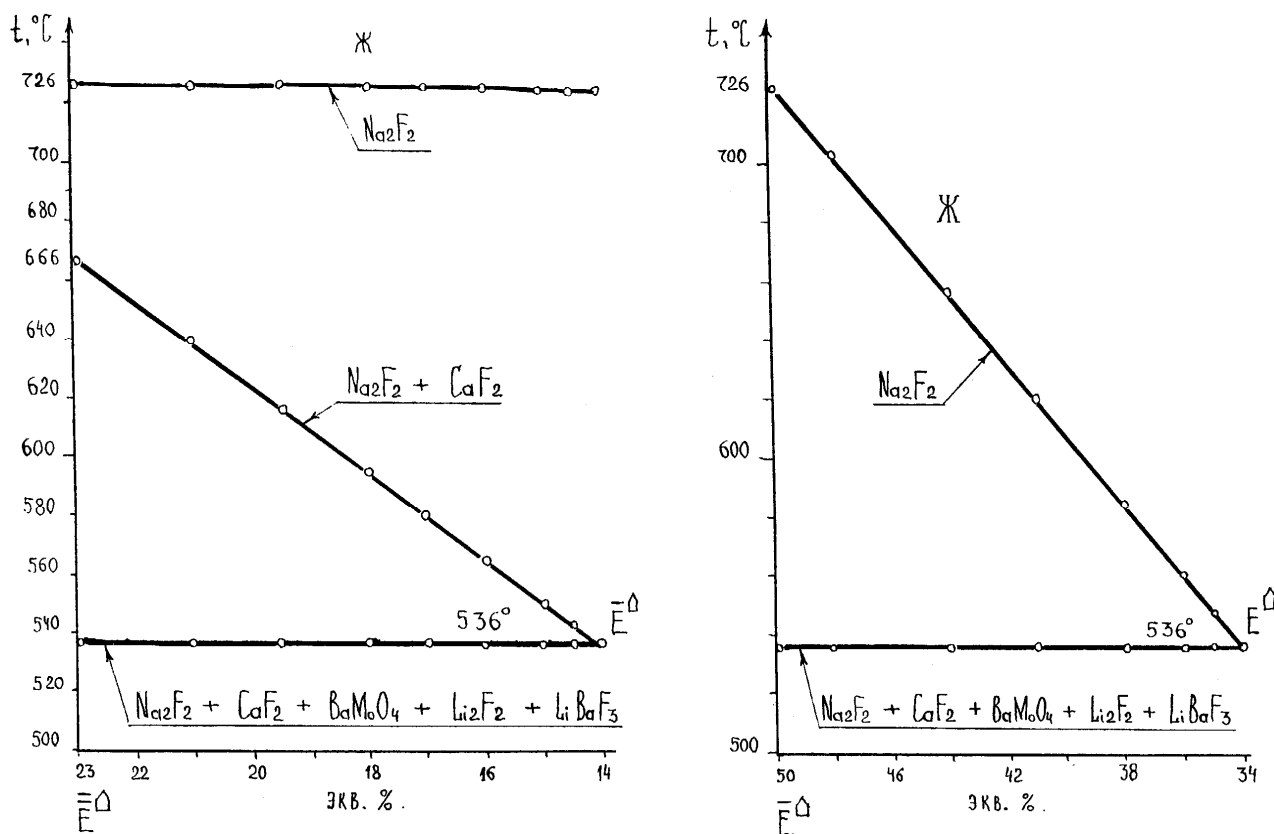
а)



б)

Рис. 4. Диаграммы состояний политермических разрезов hf (а) и $\bar{E}^{\diamond} \rightarrow \bar{E}^{\diamond}$ (б)

Содержание молибдата бария, фторидов кальция и натрия в эвтектике определено последовательным изучением одномерных политермических разрезов $\bar{E}^{\diamond} \rightarrow \bar{E}^{\diamond}$ (рис. 4б), $\bar{E}^{\diamond} \rightarrow \bar{E}^{\diamond}$ (рис. 5а), и $\bar{E}^{\diamond} \rightarrow E^{\diamond}$ (рис. 5б).



а)

б)

Рис. 5. Диаграммы состояний политермических разрезов $\bar{E}^\diamond \rightarrow \bar{E}^\diamond$ (а) и $\bar{E}^\diamond \rightarrow E^\diamond$ (б)

Выявленная таким образом пятикомпонентная эвтектика Е плавится при 536°C содержит экв. %: $(\text{LiF})_2$ - 36,1; $(\text{NaF})_2$ - 34; CaF_2 - 18,5; BaF_2 - 3,3; BaMoO_4 - 8,1.

Аналогично, последовательным изучением одномерных политермических разрезов, выявлен состав и температура пятикомпонентной перитектики. Он составляет: $(\text{LiF})_2$ - 25,3%; $(\text{NaF})_2$ - 36%; CaF_2 - 21,8%; BaF_2 - 7,6%; BaMoO_4 - 9,3% и плавится при температуре 630°C .

Энтальпия плавления данного пятикомпонентного эвтектического состава, определенная количественным ДТА, составляет 653 кДж/кг.

Таким образом, выявленный эвтектический состав, согласно [8], можно считать перспективным для использования в качестве теплоаккумулирующего материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Проценко А. Н. Энергетика сегодня и завтра. М.: Молодая гвардия, 1987. 220 с.
2. Уэндлант У. Термические методы анализа. Пер. с англ. под ред. В. А. Степанова, В. А. Берштейна. М.: Мир. 1978. 526 с.
3. Попов М. М. Термография и калориметрия. М.: МГУ. 1954. 942 с.
4. Петров Д. А. Журн. физич. химии, 1940, т. 14, №11, с. 1498.
5. Трунин А. С., Космынин А. С. Проекционно-термографический метод определения характеристик неинвариантных точек в пятикомпонентных взаимных солевых системах// Многокомпонентные системы. Физ. хим. анализ. Геометрия. -Новосибирск: СО АН СССР. 1977. 36 с.
6. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей, под общ. ред. Н. К. Воскресенской. -М.: Л.: АН СССР, 1961, т. 1. 845 с.
7. Бабаев Б. Д. Химические превращения и фазовые равновесия системы Li,Na,Ca,Ba//F,MoO₄: Дис. ... канд. хим. наук. - Махачкала: 1996. - 147 с.
8. Делимарский Ю. К. Пути практического использования ионных расплавов. -В кн.: Ионные расплавы. Киев: Наукова думка. 1975. В.3. С. 3-22.