

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ОПИСАНИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ОБМЕНА В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМАХ, ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ТЕПЛООВОГО АККУМУЛИРОВАНИЯ

Бабаев Б. Д.

Одним из основных вопросов при физико-химическом анализе многокомпонентных систем (МКС) является описание химических превращений и решение на их основе технологических задач с заданным соотношением фаз и комплексом свойств.

В настоящее время успешно развивается научное направление, посвященное развитию теории и рациональных методов исследования МКС в расплавах. Отличительной чертой этого направления является дальнейшее развитие учения о диаграмме состояния на основе широкого сочетания физико-химических и математических методов.

Вследствие сложности и трудоемкости описания химического взаимодействия приоритетной является разработка методологии, допускающей использование ЭВМ.

В последнее время все возрастающий интерес вызывает проблема поиска эффективных фазопереходных теплоаккумулирующих материалов на основе МКС. Аккумуляция энергии играет большую роль в мировой энергетике для разработки ресурсосберегающих технологий и повышает КПД использования природных энергоресурсов. Тепловое аккумулярование (ТА) является важной и неотъемлемой составной частью стабилизации рабочего режима тепловых сетей, позволяющей регулировать в оптимальных пределах неравномерность, как поступления энергии, так и её потребления.

Одним из перспективных способов аккумулярования энергии является тепловое аккумулярование с использованием скрытой теплоты фазового перехода «твердое тело - жидкость» неорганических, органических соединений, эвтектических композиций и за счет эндо-, экзотермических реакций. Несмотря на столь важное прикладное значение термохимических и тепловых аккумуля-

торов фазового перехода, многие проблемы в области их разработки остаются нерешенными.

Таким образом, актуальность и перспективность исследований в области определения фазовых равновесий и описания химического взаимодействия в МКС, и использования их для теплового аккумулирования несомненна.

Цель работы, основные задачи, практическая ценность и основные выводы приведены на [рисунке 1](#).

Исследования проводились проекционно-термографическим методом (ПТГМ), в основе которого лежит использование закономерностей кристаллизации фаз. Основным инструментальным методом служил дифференциально-термический анализ (ДТА). Для записи кривых ДТА в работе применялась установка на базе электронного автоматического потенциометра КСП-4. Датчиком температур служила платина – платинородиевая термопара стандартной градуировки. Исследования проводились в типовых платиновых микротиглях. Величины теплот фазовых переходов эвтектических составов определялись с использованием методики количественного ДТА. В качестве дополнительного метода использован визуально – политермический анализ (ВПА). При проведении экспериментов по определению фазового состава и адекватности уравнений химических реакций использовался рентгенофазовый анализ (РФА). РФА проводился на дифрактометре ДРОН-2,0 (излучение $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0,154$ нм, никелевый фильтр).

Относительная точность измерения температур, концентраций и теплот плавления, полученная статистической обработкой результатов, составляет $\pm 0,25\%$, $\pm 1\%$ и $\pm 8\%$ соответственно.

Как известно, дифференциация является основным вопросом для выявления химизма в МКС.

При дифференциации двумерных взаимных систем используются геометрический и термодинамические аспекты. Комбинированное использование этих аспектов на базе полученных экспериментальных данных позволяет однозначно определить ФЕБи в МКС.

Выбор МКС состоящих из фторидов, хлоридов, бромидов, молибдатов, вольфраматов, сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов обосновывается тем, что они дают возможность подбора различных солевых композиций, которые могут быть использованы для электрохимического получения тугоплавких металлов и покрытий, разработки фазопереходных и термохимических теплоаккумулирующих материалов, электролитов для химических источников тока и т.д.

На [рисунке 2](#) дана матрица смежностей системы $\text{Li,Na,Ca,Ba//F,MoO}_4$, полученная на основе термодинамического аспекта (правила Каблукова). Там же показана совокупность ФЕБов и древо фаз полученная на основе теории графов.

Необходимо отметить, что ФЕБи можно получить и разработтанной программой на основе матрицы смежностей и выявленных правых частей уравнений автоматизировано на ЭВМ.

Древо фаз, т. е. совокупность ФЕБов подтверждена РФА, и традиционно провели экспериментальные исследования комплексом методов ФХА с целью поиска фазовых равновесий в двух-, трех-, и т. д. системах входящих в данную систему.

Экспериментальные исследования проводились проекционно-термографическим методом на традиционной установке ДТА. Последовательность выявления фазовых равновесий в системах входящих в МКС показана на [рисунках 3](#) и [4](#).

В результате экспериментальных исследований впервые нами получены составы и температуры плавлений эвтектик систем входящих в данную систему. Характеристики неинвариантных точек исследованных нами систем приведены на [рисунке 5](#). В этой же таблице приведены энтальпии плавления некоторых наиболее энергоемких эвтектических составов.

На основе экспериментальных исследований получен комплексный чертеж общей компактной развертки ограняющих элементов системы $\text{Li,Na,Ca,Ba//F,MoO}_4$, который приведен на [рисунке 6](#).

С целью поиска энергоемких эвтектических составов нами впервые исследованы также стабильные сечения (не входящие в исследуемую пьтерную систему $\text{Li,Na,Ca,Ba//F,MoO}_4$) LiF-NaF-KCl и NaF-NaCl-NaNO_3 . Составы эвтектик и значения энтальпий плавлений этих систем приведены на [рисунке 7](#).

Все приведенные экспериментальные исследования показывают, что матрица смежности, приведенная на рисунке 2, дифференциация и совокупность ФЕБов выявленная на основе термодинамического аспекта (по правилу Каблукова) верна.

На основе этой матрицы выявлены химические и термохимические реакции в данной системе по разработанной методике программой на ЭВМ.

Проведенный нами обзор работ, посвященных современному состоянию вопроса описания химических реакций в МКС показал сложность выявления химических реакций во взаимных системах с комплексообразованием. Не существуют алгоритмы для выявления химических реакций МКС на основе дифференциации, которые бы легко переложились на программу ЭВМ.

Можно отметить, что не один из существующих алгоритмов не учитывает температурное влияние на направленность протекания реакций в МКС, не предусмотрены автоматизированные расчеты тепловых эффектов реакций в зависимости от температуры и «стоимости» реакций.

В связи с вышеизложенным возникла необходимость в разработке нового алгоритма описания химических и термохимических реакций в многокомпонентных взаимных системах с учетом перечисленных недостатков, и составления по нему программы, которая позволила бы оперативно выявлять возможные химические и термохимические реакции, протекающие во взаимных многокомпонентных системах с любым числом соединений и в зависимости от температуры.

Поэтому в работе предлагается новый алгоритм ([рисунок 8](#)), выявления химических и термохимических реакций в зависимости от температуры на основе лишь матрицы смежности МКС с индексами «1» в стабильных и «0» в метастабильных диагоналях.

Образование твердых растворов приводит к понижению мерности системы в соответствии с их кратностью, в независимости от числа компонентов, образующих твердый раствор. Поэтому при составлении матрицы смежности все соединения, образующие твердый раствор, считаются связанными между собой, и в матрице на их пересечении ставится «1». Как следует из литературных данных в системах с выклинивающимися соединениями не проводятся секущие линии, то есть в матрице ставится «0», так как это соединение распадается выше линии солидуса.

Необходимо отметить, что для уменьшения трудозатрат при введении исходной информации нет необходимости выявлять рациональную матрицу. Можно ввести матрицу, располагая соединения в произвольном виде, например, в порядке возрастания нумераций соединений. С той же целью можно в матрице заполнять одну ее половину выше диагонали, ниже диагонали можно поставить везде «0». ЭВМ сама перенесет симметрично информацию, заложенную в верхней половине матрицы.

По алгоритму можно **поставить** и решать следующие **задачи**: выявление химических и термохимических реакций, протекающих в МКС в зависимости от температуры; определение объемных изменений химических превращений и температуры, при которой реакция обладает максимальным тепловым эффектом; определение экономически оптимального способа получения химических соединений.

Для этого **входной информацией** является: числа соединений, катионов и анионов, входящих в исследуемую многокомпонентную систему; исходные ингредиенты и ионный состав соединений системы, матрица смежности системы; теплоты образования (при описании термохимических реакций); стоимости компонентов МКС (при определении оптимального способа получения химических соединений); функция от температуры $\Phi(T)$ приведенной энергии Гиббса и $H(0)$ компонентов МКС (при определении зависимости реакций от температур); относительные мольные изменения объемов компонентов МКС (при определении объемных изменений при химических превращениях).

Левые части уравнений химических реакций n -компонентных взаимных систем выявляются в соответствии со следующим общим правилом:

необходимо осуществить перебор по $n - 1$, $n - 2$ компонентов строки и столбцов, которым соответствуют индексы «0» в матрице инциденций при наличии в формируемых сочетаниях всех ионов, составляющих n -компонентные взаимные системы. Допускается наличие связей, т.е. «1» в перебираемых сочетаниях в количестве до $n - 2$. По программе можно задать «маски» 0-1, 00-11, 01-11, и т.д. То есть можно получить реакции и без «1» в левой части уравнений

Необходимым и достаточным условием принадлежности формируемых согласно данному правилу сочетаний к левым частям уравнений химических реакций n -компонентной взаимной системы является наличие всех ионов, входящих в данную n -компонентную взаимную систему.

Правые части уравнений химических реакций n -компонентных взаимных систем выявляются в соответствии со следующим общим правилом:

необходимо осуществить перебор по $n - 1$, $n - 2$ компонентов строки и столбцов, которым соответствуют индексы «1» в матрице инциденций при наличии в формируемых сочетаниях всех ионов, составляющих n -компонентные взаимные системы.

Необходимым и достаточным условием принадлежности формируемых согласно данному правилу сочетаний к правым частям уравнений химических реакций n -компонентной взаимной системы является наличие всех ионов, входящих в данную n -компонентную взаимную систему.

Выявление уравнений химических реакций осуществляется сопоставлением выявленных наборов левых и правых частей.

При сопоставлении выявленных наборов левых и правых частей уравнений химических реакций должны соблюдаться следующие условия: наличие в обеих сопоставляемых частях одних и тех же ионов; отсутствие в сопоставляемых левых и правых частях одинаковых фаз; возможность уравнивания смоделированных реакций.

Уравнивание описываемых реакций осуществляется решением систем математических уравнений с $2(n - 1)$, $2(n - 2)$ неизвестными – коэффициентами перед соединениями, составляющими левые и правые части уравнений.

Математические уравнения, из которых составляется система, составляются методом уравнивания ионного баланса исходных веществ и продуктов реакции. Стехиометрические коэффициенты находят решением систем линейных уравнений (СЛАУ) методом Жордана-Гаусса. СЛАУ составляются по каждому катиону и аниону, принимая за неизвестные стехиометрические коэффициенты (см. [рисунок 9](#), где показан пример составления и решения СЛАУ методом Жордана-Гаусса для уравнения



Суть метода Жордана-Гаусса заключается в том, что матрицы преобразовываются так, чтобы ниже диагонали матрицы были одни нули, тогда в верхней половине полученной матрицы находятся значения неизвестных X_i .

Если количество неизвестных больше ионов, участвующих в химической реакции, то система математических уравнений решается, придавая значения неизвестным коэффициентам, стоящим перед одним или двумя соединениями до первого минимального значения, при котором система будет иметь целочисленное решение. Причем верхний предел придаваемых значений неизвестным коэффициентам задается в программе ЭВМ и ее можно увеличить до бесконечности, только при этом программа будет работать медленно.

Необходимо иметь в виду, что все X_i должны быть целыми положительными числами и не должны равняться нулю.

Предложенная методика и программа позволяет описывать всевозможные реакции полного обмена для любой точки диаграммы составов МКС по заданным левым или правым частям уравнений. Для этого в исходную информацию вводят любую левую часть, тогда программа находит всевозможные правые части для нее. Или наоборот, вводят любой состав правой части, тогда программа находит всевозможные реакции полного обмена для данной правой части.

Например, для реакции $BX + AY_2 = BY_2 + AX$ при необходимости поиска правой части уравнения по данной, например, левой $0,7BX + 0,3AY_2 =$. Или если надо найти левую часть уравнения по данной правой $0,4 BY_2 + 0,6AX$ необходимо изменить исходную информацию, как показано на рисунке 9.

Для расчета тепловых эффектов этих реакций (для данной левой или правой частей) значения вводимых теплот образования компонентов умножают на соответствующие коэффициенты.

Выявленные уравнения химических реакций группируются по числу компонентов, т. е. выдают отдельно реакции протекающие в трех-, четырех-, пяти- и т. д. системах входящих в данную n-компонентную систему.

Группирование уравнений производится по общей формуле 5 приведенной на рисунке 9.

где $N_{\text{КАТ}}$ – число разных катионов в системе; $N_{\text{АН}}$ – число разных анионов в системе.

Число возможных случаев определяются по решению уравнения (5), если принять $N_{\text{КАТ}}$ и $N_{\text{АН}}$ за неизвестные. Придавая значения, начиная с 2 и выше $N_{\text{КАТ}}$, находят все возможные решения для $N_{\text{АН}}$. И наоборот, придавая значения $N_{\text{АН}}$ начиная с 2 и выше, находят все возможные значения $N_{\text{КАТ}}$.

При использовании результатов ФХА на практике для теплового аккумулярования и для определения направленности химических реакций в зависимости от температуры необходимо бывает определить объемные изменения и тепловые эффекты реакций в МКС в зависимости от температуры.

Тепловые эффекты реакций в стандартных условиях определяются по теплотам образования компонентов входящих в МКС по формуле (1) на [рисунке 10](#).

Определение тепловых эффектов реакций в зависимости от температуры производится функцией от температуры приведенной энергии Гиббса $\Phi(T)$ и энтальпией образования соединения при 0 К из элементов в стандартных состояниях $H(0)$ по формуле (7) на рисунке 10, которую получили согласно формул (2) – (6) приведенных на рисунке 10.

Погрешность расчетов тепловых эффектов по формуле (7) при $T = 298,15$ К составляет $\pm 3,00$ кДж/моль, что в пределах допустимого, если учесть, что справочные данные по $\Phi(T)$ и $H(0)$ даются с такой же погрешностью.

К сожалению нет функций $\Phi(T)$ для молибдатов, вольфраматов и комплексных соединений, что затрудняет выполнение задачи с такими соединениями в системах.

На этом же рисунке 10 приведена формула (8), по которой определяются относительные объемные изменения систем при плавлении и химических превращениях на ЭВМ вводом информации по относительным мольным изменениям при плавлении компонентов МКС в %. При этом программа дает всевозможные химические реакции с указанием разности относительных объемных изменений при этих реакциях с учетом стехиометрических коэффициентов.

Определение экономически оптимального способа получения химических соединений производится на ЭВМ по формуле (9) на рисунке 10. Для этого вместо значений теплот образования соединений вводятся стоимости исходных компонентов в руб/моль

По этим исходным данным программа дает всевозможные химические реакции с указанием разности стоимости продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

По этой разнице можно судить, какой способ получения данного соединения экономически выгоден. Та реакция, у которой наименьшая разность и получается экономически выгодным способом получения данных химических соединений.

По алгоритму (рисунок 8) и описанной методике составлена блок-схема, которая приведена на [рисунке 11](#). Блок-схема на рисунке 11 наглядно показывает действия, выполняющиеся на ЭВМ согласно методике и алгоритму, которые мы описывали выше. По ним составлена программа ЭВМ выявления и описания химических и термохимических реакций в МКС в зависимости от температуре.

Программа «ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ реакций в МКС в зависимости от температуры» составлена в среде Borland Delphi 6. Она включает в себя 1 модуль для вычислений и обработки матрицы, 1 модуль для расчета функций зависимости теплового эффекта от температуры с общим объемом занимаемой памяти 560 Кбайтов, и 1 файл вывода результатов выполнения программы (объем памяти при решении описанной задачи для взаимной системы $\text{Li, Na, K, Mg} \parallel \text{F, Cl, Br, SO}_4$ составил 6300 Кбайтов).

Текст программы приводится в приложении I работы.

Разработанная по алгоритму (рисунок 8) и блок-схеме (рисунок 11) программа «ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ реакций в МКС в зависимости от температуры» универсальна, так как она объединяет функции программы «РЕАКЦИОН» (выявления химизма МКС без расчета тепловых эффектов) и «ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ» (выявления химизма МКС с расчетом тепловых эффектов при стандартных условиях) и выполняет дополнительные функции. Программа позволяет получать термохимические реакции, протекающие во взаимных многокомпонентных системах независимо от компонентности при разных значениях температуры, прогнозировать направления их протекания при данной температуре, определяет температуру, при которой реакция обладает максимальным тепловым эффектом, определять относительные объемные изменения при реакциях, кроме этого программа позволяет осуществить поиск наиболее энергоемких уравнений реакций. Программа также позволяет определять «стоимости» реакций, т. е. определяет насколько дороже или дешевле продукты реакций, чем исходные вещества. Она также позволяет организовать: просмотр и обработку промежуточных результатов (правых и левых частей уравнений), поиск уравнений реакций с заданными характеристикам.

Порядок работы с программой ЭВМ выявления химических и термохимических реакций в МКС в зависимости от температуры рассмотрен на примере пятикомпонентной взаимной системы в общем виде $A, B, C, D//X, Y$ из 8 компонентов с образованием четырех двойных соединений $ABX_2, A_2XY, ACY_2,$

C_2XU , и можно пояснить по экрану ЭВМ на [рисунке 12](#). Экран изображенный на рисунке 12 появляется при открытии программного файла «Project.exe».

Нажав на «Load», программа просит загрузить исходную информацию. При этом необходимо указать на файл где хранится информация, например, $C://\langle\text{Проба}\rangle$.

Программа позволяет получить уравнения химических реакций протекающих в ограничивающих системах входящих в МКС, или во всей МКС. Для этого необходимо установить числа катионов и анионов, увеличивая или уменьшая их количество в окне «Параметры». Установив соответствующее количество катионов и анионов, программа выдаст химические реакции в соответствующих системах, входящих в МКС. Например, поставив в окне «Катионов» цифру 3, а в окне «Анионов» 2, получим химические реакции, протекающие в четверных взаимных системах ($3//2$) входящих в данную МКС.

Если исходная информация загружена, то кнопка генерации «масок» «Генер.» активна. После этого нужно задавать «маски». Программа допускает их задание как вручную, так и автоматически, нажав на кнопку «Генер.». Например, маски «00-11» или «01-11», где 0 – это отсутствие связей, то есть метастабильная диагональ, а 1 – наличие связи. Маска «01-11» допускает наличие одной связи в левых частях уравнений, между исходными веществами. Если нужно отменить заданные маски, то надо нажать на кнопку «Очистить».

Можно получить отдельно оригинальные правые и левые части уравнений, поставив галочки в окне «Правые части ур-я» и «Левые части ур-я».

Необходимо также установить температуру, для которой необходимо рассчитать тепловые эффекты реакций в окне «Т» и точность расчета, указав число знаков после запятой, в окне «Точность». Для того чтобы получить значения тепловых эффектов реакций при стандартных условиях необходимо установить $T = 298,15$.

Если хотим определить температуры, при которых тепловые эффекты реакций достигают максимальных значений, то необходимо установить верхний предел температуры, до которой программа будет рассчитывать и искать теп-

ловые эффекты в окне «До». Необходимо также установить шаг, с которым программа будет искать максимальное значение теплового эффекта, в окне «Шаг».

Для того, чтобы расставить стехиометрические коэффициенты программа, как известно, решает системы линейных уравнений где неизвестных больше, чем число уравнений. Поэтому необходимо установить верхний предел, до каких пор лишней неизвестной будет присваивать значения. Если, например, установлена цифра «99», то лишней неизвестной программа будет поочередно присваивать значения до 99 и попытается решить СЛАУ. Если система не будет иметь решения, то программа исключает такие реакции, Этот верхний предел можно увеличить.

После загрузки исходной информации и задания масок, необходимо нажать на кнопку «Generate». При этом программа выдает химические и термохимические реакции, а в нижней строчке выдается информация о количестве левых, правых частей и самых уравнений химических реакций.

Результаты могут быть записаны в отдельный файл. Для этого необходимо установить галочку на «Записать в файл».

Программа апробирована на реальных МКС входящих в $\text{Li, Na, Ca, Ba//F, MoO}_4$ и на многих других МКС.

На [рисунке 13](#) приведены входная информация для выявления термохимических реакций в системе $\text{Li, Na, Ca, Ba//F, MoO}_4$ без комплексообразования и некоторые выявленные программой ЭВМ термохимические реакции.

Стехиометрические реакции, протекающие в системах входящих в $\text{Li, Na, Ca, Ba//F, MoO}_4$ с включением комплексных соединений D9 - $\text{Li}_2\text{Na}_{12}(\text{MoO}_4)_7$, D10 - $\text{LiNa}_3(\text{MoO}_4)_2$, D11- $\text{Na}_4\text{F}_2\text{MoO}_4$, D12 - LiBaF_3 полученные программой на основе исходной информации не отличаются от выявленных ранее.

Некоторые реакции подтверждены РФА.

Для выявления химических и термохимических реакций в семерных взаимных системах $\text{Na, K, Ca, Ba//F, Cl, MoO}_4, \text{WO}_4$ и $\text{Li, Na, K, Mg//F, Cl, Br, SO}_4$ использованы известные экспериментальные данные.

На основе комплексного чертежа компактной развертки двумерных граничных элементов семикомпонентной взаимной системы из 16 солей и 16 соединений нами получена матрица смежности для нее ([рисунок 14](#)), которая является основой для выявления химических реакций.

Для выявления термохимических реакций вводилась информация, приведенная там же на рисунке 14.

Выявленные термохимические реакции в тройных взаимных системах ограничения данной системы отличаются от известных расчетных в пределах допустимого, $\pm 3,0$ кДж/моль.

В работе выявлены и приведены термохимические реакции и в более сложных взаимных системах входящих в Na, K, Ca, Ba//F, Cl, MoO₄, WO₄.

На основе входной информации, матрицы смежности ([рисунок 14](#)) с 32^{мя} соединениями программа выявила стехиометрические реакции, протекающие во взаимных системах ограничения семерной взаимной системы Na, K, Ca, Ba//F, Cl, MoO₄, WO₄: в тройных взаимных – 173 реакций; в четверных взаимных (3//2) – 508 реакций, (2//3) – 497 реакций; в пятерных взаимных (4//2) - 363 реакций, (2//4) - 363 реакций, (3//3) - 248 реакций; в шестерной взаимной (4//3) – 367 реакций, (3//4) - 355 реакций. Некоторые из них приводятся в *Приложении III* работы.

Для выявления энергоемких составов и химических реакций мы взяли систему Li, Na, K, Mg//F, Cl, Br, SO₄, так как она по литературным данным является более энергоемкой и исследована с целью разработки фазопереходных теплоаккумулирующих материалов.

Выявление реакций производилось на основе информации приведенной на [рисунке 15](#). Вводилась информация – числа соединений, катионов, анионов, сами катионы и анионы, компоненты МКС, матрица смежности взятой нами из литературных данных, теплоты образования и функции $\Phi(T)$ взятых из справочников, компонентов системы в порядке их расположения.

На основе этой информации программа дает термохимические реакции при $T = 298,15 \text{ K}$ в тройных, четверных, пятерных, шестерных и в самой семерной взаимных системах Li, Na, K, Mg//F, Cl, Br, SO₄.

Выявлены также реакции во взаимных системах входящих в Li,Na,K,Mg//F,Cl,Br,SO₄ в зависимости от температуры в пределах выполнимости функции $\Phi(T)$ ($298,15 < T < 540 \text{ K}$). Определены максимальные значения тепловых эффектов и температуры, при которых они достигаются.

При введении вместо тепловых эффектов стоимостей компонентов системы, программа выдает «стоимости» реакций, по которым можно определить оптимальный способ получения химических соединений.

Также при введении относительных объемных изменений компонентов программа дает химические реакции с указанием относительных объемных изменений при них.

Таким образом, программа позволяет определять направленность протекания реакций в зависимости от температуры.

По тепловым эффектам реакций в общих чертах можно предвидеть главнейшие процессы, совершающиеся во взаимных системах.

Анализируя выявленные термохимические реакции в системах Li, Na, Ca, Ba//F, MoO₄; Na, K, Ca, Ba//F, Cl, MoO₄, WO₄; Li, Na, K, Mg//F, Cl, Br, SO₄, получили, что сдвиги равновесий в них определенным образом связаны с местом катионов в периодической системе элементов. Минимальный сдвиг равновесия наблюдается в литий-бариевых системах, максимальный – в калий-кальциевых системах. Это видно по приведенной на рисунке 15 таблице.

Выявлением термохимических реакций при разных температурах для разных точек диаграммы составов МКС можно рассчитать диаграммы состояния системы, на получение которых сегодня затрачивается большие усилия по экспериментальному исследованию ДТА и ВПА.

На [рисунке 16](#) приводятся известные наиболее энергоемкие эвтектические смеси для разработки ФТАМ из бинарных систем. Здесь же на рисунке 16 приводятся матрица смежности, полученная на основе экспериментальных иссле-

дований бинарных систем в МКС Li, Na, K, Mg//F, Cl, Br, SO₄ и матрица смежности системы Na, K, Ca, Ba//F, Cl с соединениями для выявления наиболее энергоемких термохимических реакций для использования в качестве термохимического аккумулирования.

Теплоты образования для соединений входящих в системы Li, Na, K, Mg//F, Cl, Br, SO₄ и Na, K, Ca, Ba//F, Cl получены нами экспериментально и являются приближенными, стоимости соединений получены расчетным путем.

На [рисунке 17](#) приведены некоторые из выявленных наиболее энергоемких и экономичных термохимических реакций в МКС Li, Na, K, Mg//F, Cl, Br, SO₄ и Na, K, Ca, Ba//F, Cl на основе матриц на рисунке 16 с указанием тепловых эффектов в порядке убывания и «стоимостей» реакций в ранжированном виде.

Как Вы знаете, в последнее время уделяется большое внимание внедрению научных разработок в практику. Поэтому в работе уделено большое внимание практическому использованию результатов ФХА.

Создание энергосберегающих технологий – одна из приоритетных задач современной науки. Тепловое аккумулирование с использованием теплоты фазовых переходов I рода неорганических соединений, эвтектических композиций и обратимых экзотермических реакций в настоящее время одно из самых перспективных способов энергосбережения.

Учитывая также, что в последнее время уделяется большое значение использованию нетрадиционных возобновляемых источников энергии (энергии Солнца, ветра и т. д.) можно результаты ФХА использовать в системах энергоснабжения автономных потребителей энергии.

Разработана многокритериальная методика оптимизации энергоснабжения автономного потребителя возобновляемыми источниками энергии.

От правильного выбора системы тепло- и электроснабжения с использованием нетрадиционных возобновляемых источников энергии (НВИЭ) во многом зависит их масштабность использования, поэтому решение этой задачи имеет большое значение.

Выбранная оптимальная система тепло- и энергоснабжения должна надежно, стабильно и с минимальными затратами обеспечить потребителей теплом и энергией, что повышается включением энергоаккумулирующих установок.

На [рисунке 18](#) показан новый разработанный алгоритм оптимизации энергоснабжения потребителей энергии.

По данному алгоритму составлена блок-схема и программа оптимизации энергоснабжения автономных потребителей.

Сравнение производится матричным способом формирования вариантов энергоснабжения с использованием местных возобновляемых источников энергии (ВИЭ) по многим критериям.

В работе предлагается оценку альтернативных систем энергоснабжения с использованием НВИЭ производить сравнением вариантов по значениям до 13 взаимосвязанных технико-экономических, энергетических, экологических и социальных показателей по методу "паук-ЦИС", что позволяет более обоснованно выбрать наиболее оптимальную систему при доминирующей роли критерий энергосбережения, минимальных приведенных затрат и использования НВИ с тепловым аккумулярованием.

Формирование сравниваемых вариантов осуществляется, задаваясь матрицей $A[ij]$, где значениями матрицы являются коэффициенты a_{ij} , которые меньше единицы и показывают доли использования того или иного вида ресурса в данном варианте. В столбцах (j) матрицы указываются варианты для сравнения, а в строках (i) - виды имеющихся энергетических ресурсов.

Осуществляется процесс построения диаграммы в полярных координатах "паук-ЦИС". На оси наносятся значения показателей. Причем показатели преобразованы так, чтобы для системы тепло- и энергоснабжения, чем меньше были их значения, тем она лучше, то есть оптимальна. Например, взяты показатели равные $1/(\text{срок службы оборудования})$ и $1/(\text{эффект от раннего ввода объекта в эксплуатацию})$, а не сами "срок службы оборудования" и "эффект от раннего ввода объекта в эксплуатацию".

Оценка сравниваемых вариантов осуществляется по правилу: *диаграмма, очерчивающая наименьшую площадь, соответствует лучшему варианту*. Площадь "паук-диаграммы" каждого варианта вычисляется как сумма площадей треугольников.

Если значения площадей "паук-диаграмм" для различных сравниваемых систем будут практически равны и нет возможности очевидного выбора, то исключаются менее важные критерии и вводятся наиболее важные. Поэтому определяется приоритет показателей.

На [рисунке 19](#) приведены формулы, по которым рассчитывают потребное количество энергии для автономного потребителя в зависимости от его характеристики.

Разработанной программой "Optimum" с меньшими трудозатратами, более обосновано, можно выбрать оптимальный вариант комбинированной системы энергоснабжения с использованием возобновляемых источников энергии и теплового аккумулирования.

Анализируя ресурсы природных возобновляемых источников энергии, в работе показано, что для энергоснабжения автономных потребителей оптимальными являются комбинированные энергетические системы с использованием фазопереходных теплоаккумулирующих материалов и местных возобновляемых источников энергии (энергии Солнца, ветра и т. д.).

В работе даны практические рекомендации по использованию данных ФХА МКС, описаны разработанные и запатентованные новые энергетические системы и конструктивные элементы с использованием фазопереходных, термохимических теплоаккумулирующих материалов и возобновляемых источников энергии.

На рисунках 20 – 23 приведены практические возможные энергетические системы использования полученных данных ФХА, т. е. использования фазопереходного и термохимического аккумулирования: гелиосушилка для сушки фруктов и овощей; устройство для преобразования солнечной энергии в высокопотенциальную энергию водяного пара; стеновая панель здания ([рисунк 20](#));

солнечный коллектор ([рисунок 21](#)); устройство для использования гелиевого тепла автомобильных дорог и улиц городов; солнечная ветроустановка ([рисунок 22](#)); конструкция теплового аккумулятора ([рисунок 23](#)).

Основные выводы по проведенной работе сформулированы в автореферате и диссертации и приведены на рисунке 1.