ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР, 2021, том 59, № 1, с. 82–85

УДК 544.344.4+543.572.3

ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩАЯ СМЕСЬ ИЗ ГАЛОГЕНИДОВ И ХРОМАТОВ НАТРИЯ

© 2021 г. Н. Н. Вердиев[1, *], И. К. Гаркушин[2], З. Н. Вердиева[1], А. В. Бурчаков[2], И. М. Кондратюк[2], Е. М. Егорова[2]

[1]Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал Объединенного института высоких температур РАН, г. Махачкала, Россия

[2]Самарский государственный технический университет, г. Самара, Россия

*E-mail: verdiev55@mail.ru

Поступила в редакцию 18.12.2019 г.
После доработки 20.05.2020 г.
Принята к публикации 18.06.2020 г.

Дифференциальным термическим, дифференциальным сканирующим калориметрическим методами физико-химического анализа исследована трехкомпонентная система из хлоридов, бромидов и хроматов натрия. Установлено соотношение компонентов в нонвариантном составе, который кристаллизуется при 555°C с удельной энтальпией плавления 92.9 Дж/г. Отмечено, что в твердой фазе присутствует полиморфное превращение Na_2CrO_4 при 423°C с удельной энтальпией 42.6 Дж/г. Разработанный состав может быть использован в качестве рабочего тела в устройствах, аккумулирующих тепловую энергию в интервале температур от 300 до 600°C. Построена 3D-модель фазового комплекса системы $Na^+\|Cl^-$, Br^-, CrO_4^{2-}, и выявлены моно- и нонвариантные фазовые реакции. Пространственная модель системы позволяет анализировать фазовый комплекс системы, строить произвольно выбранные изотермические и политермические сечения.

DOI: 10.31857/S0040364421010166

ВВЕДЕНИЕ

Нонвариантные составы многокомпонентных солевых систем имеют широкий спектр применений. Они используются в качестве теплоаккумулирующих материалов, высокотемпературных теплоносителей, расплавленных катализаторов, электролитов многоцелевого назначения, в производстве современного стрелкового вооружения, ядерной энергетике и т.д. [1–9]. Существующая в настоящее время информация по солевым системам недостаточна, что связано с длительностью и трудоемкостью проведения экспериментальных исследований. В связи с этим расширение спектра солевых составов является актуальной задачей, необходимой для обеспечения высокой конкурентоспособности и технологичности современных изделий. Исследования предприняты с целью разработки солевых смесей с практически значимыми свойствами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперимент по выявлению температуры плавления и состава нонвариантной точки планировался в соответствии с общими положениями проекционно-термографического метода [10]. Схема кристаллизующихся фаз систем $Na^+\|Cl^-$, Br^-, CrO_4^{2-} сформирована в соответствии с алгоритмами [11, 12]. В исследованиях использованы предварительно обезвоженные реактивы следующих квалификаций: NaCl – ос. ч., NaBr – ч, Na_2CrO_4 – ч. д. а., с содержанием основного компонента NaCl более 99%, NaBr – не менее 98%, а Na_2CrO_4 – более 98%. Температуры плавления компонентов соответствовали справочным данным [13, 14]. В качестве индифферентного вещества использован оксид алюминия (Al_2O_3) квалификации ч. д. а. Исследования проводились дифференциальным термическим (ДТА) и дифференциальным сканирующим калориметрическим (ДСК) методами физико-химического анализа [15–17]. ДТА и ДСК проведены на установке синхронного термического анализа STA 449 F3 Phoenix фирмы Netzsch, предназначенной для работы в интервале температур от комнатной до 1500°C в инертной среде (аргон). Скорость нагревания и охлаждения образцов составляла 10°C/мин. Точность измерения температур – ±1.5°C, энтальпии фазовых переходов – ±3%. Масса навесок составила 0.1000–0.2000 г для ДТА и 0.0010–0.0015 для ДСК. Составы выражены в эквивалентных процентах, температуры – в градусах Цельсия.

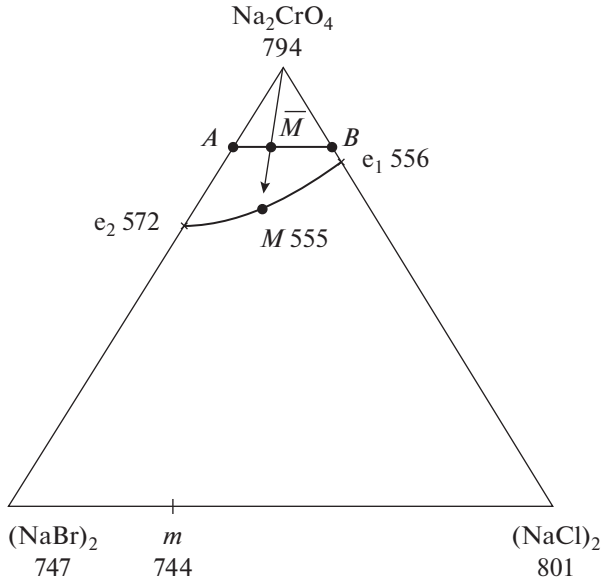

Рис. 1. Политермические сечения: *AB*; $Na_2CrO_4 \rightarrow \rightarrow \bar{M} \rightarrow M$ системы $Na^+\|Cl^-$, Br^-, CrO_4^{2-}.

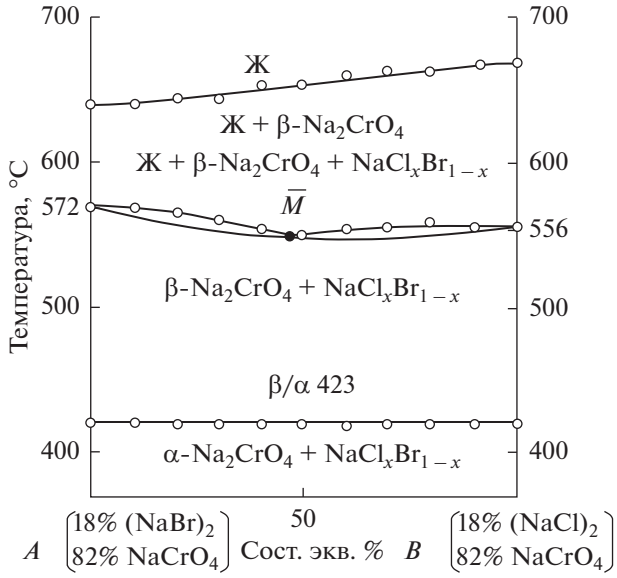

Рис. 2. *T–x*-диаграмма разреза *AB* системы $Na^+\|Cl^-$, Br^-, CrO_4^{2-}.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В огранение системы $Na^+\|Cl^-$, Br^-, CrO_4^{2-} входят три двухкомпонентные системы: NaCl–NaBr [18], непрерывный ряд твердых растворов с минимумом при 744°C и 30 экв. % NaCl; NaBr–Na_2CrO_4 [19], эвтектика при 572°C и 35 экв. % NaBr, твердые фазы – NaBr, Na_2CrO_4; NaBr–Na_2CrO_4 [20], эвтектика при 556°C и 30 экв. % NaCl, твердые фазы – NaCl, Na_2CrO_4, полиморфное превращение Na_2CrO_4 при 423°C (рис. 1).

С учетом того, что две системы огранения эвтектические и одна с твердыми растворами, для подтверждения устойчивости или распада твердых растворов экспериментально с помощью ДТА исследован одномерный политермический разрез *AB*, где *A* – 18% NaCl + 82% Na_2CrO_4, *B* – 18% NaBr + 82% Na_2CrO_4 (рис. 1). Разрез *AB* выбран в поле кристаллизации компонента без твердых растворов, что значительно упрощает интерпретацию экспериментальных данных.

На рис. 2 представлена *T–x*-диаграмма разреза *AB*. На кривых ДТА охлаждения образцов, соответствующих разрезу *AB*, отмечены термоэффекты первичной кристаллизации β-Na_2CrO_4, совместной кристаллизации β-Na_2CrO_4 с твердыми растворами на основе хлорида и бромида натрия, а также полиморфного перехода Na_2CrO_4 при 423°C.

Об устойчивости твердых растворов $NaCl_xBr_{1-x}$ в исследуемой системе свидетельствует отсутствие на кривой ДТА эффектов совместной кристаллизации трех исходных компонентов (рис. 2). Исследованием *T–x*-диаграммы разреза *AB* определено направление на состав с минимальной температурой кристаллизации системы $Na^+\|Cl^-$, Br^-, CrO_4^{2-}. Исследованием разреза $Na_2CrO_4 \rightarrow \rightarrow \bar{M} \rightarrow M$, проведенного из полюса кристаллизации Na_2CrO_4 через точку $\bar{M}$, выявлен состав минимума *M*, содержащий NaCl – 12.5 экв. %, NaBr – 19.5, Na_2CrO_4 – 68, температура плавления – 555°C, энтальпия плавления, выявленная ДСК в результате проведения трех измерений, равна 92.9 Дж/г.

Исследованные ранее системы [21–23] с участием галогенидов, молибдатов, вольфраматов, карбонатов *s*1-элементов предложено использовать в качестве теплоаккумулирующих материалов. Эвтектические смеси этих систем содержат ингредиенты Li_2SO_4, Na_2MoO_4, Na_2WO_4, Na_2SO_4, K_2MoO_4, K_2WO_4 с полиморфными превращениями, а их эффекты не учтены. Разработка теплоаккумулирующих составов с участием солей с полиморфными превращениями позволит аккумулировать тепловую энергию и в твердой, и в жидкой фазах.

Результаты экспериментальных исследований и информация по элементам огранения использованы для выявления нон- и моновариантных фазовых реакций (таблица) и построения пространственной модели фазового комплекса системы $Na^+\|Cl^-$, Br^-, CrO_4^{-2} (рис. 3) в программе КОМПАС-3D [24].

Фазовые реакции для элементов ликвидуса системы $Na^+\|Cl^-, Br^-, CrO_4^{2-}$

Элемент диаграммы	Равновесное состояние	Фазовая реакция
Поверхности:		
Na_2CrO_4-e_1–M-e_2–Na_2CrO_4	Дивариантное	Жидкость ⇄ ß-Na_2CrO_4
NaBr-e_2–M-e_1–NaCl–m–NaBr	Дивариантное	Жидкость ⇄ $NaCl_xBr_{1-x}$
Линии:		
e_1–M	Моновариантное	Жидкость ⇄ ß-Na_2CrO_4 + $NaCl_xBr_{1-x}$
e_2–M	Моновариантное	Жидкость ⇄ ß-Na_2CrO_4 + $NaCl_xBr_{1-x}$
Точка минимума M	Нонвариантное	Жидкость ⇄ ß-Na_2CrO_4 + $NaCl_xBr_{1-x}$

3D-модель отражает весь фазовый комплекс системы целиком в концентрационно-температурных координатах так же полно, как и плоские T–x-диаграммы двухкомпонентных систем, кроме этого, позволяет прогнозировать изотермические и политермические сечения системы, выявлять качественный и количественный фазовый состав для любой заданной фигуративной точки (по составу и температуре фазового равновесия) в условиях фазового равновесия.

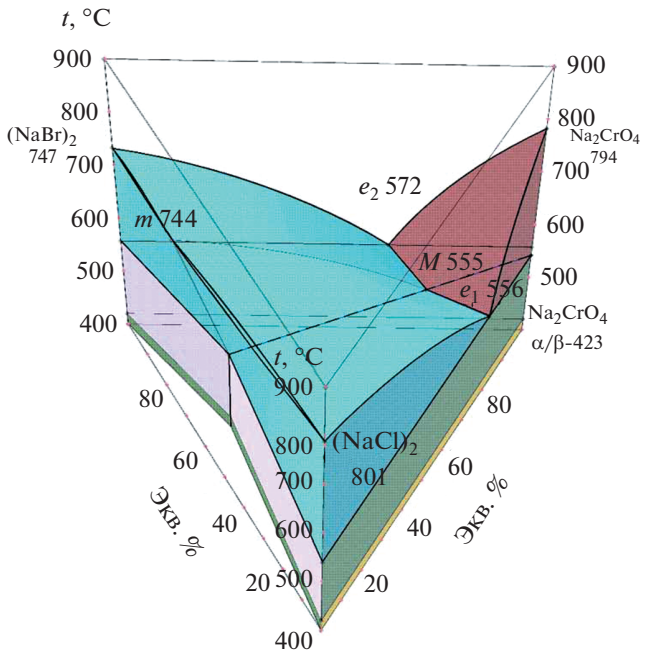

Рис. 3. Изображение трехмерной модели T–x–y-фазовой диаграммы системы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованием ДТА серии образцов, расположенных на двух политермических сечениях, получена информация о фазовых превращениях в системе $Na^+\|Cl^-, Br^-, CrO_4^{2-}$. С помощью ДСК установлено, что выявленный состав обладает повышенной способностью к аккумулированию тепловой энергии за счет полиморфизма хромата натрия и составляет суммарно 135.5 Дж/г, таким образом, теплота фазового превращения в твердой фазе повышает более чем на 30% способность запасать и высвобождать тепловую энергию.

Выявленные моно- и нонвариантные фазовые реакции, 3D-модель фазового комплекса позволяют рассчитывать составы равновесных фаз, выбирать политермические, изотермические сечения и изотермы поверхности ликвидуса системы $Na^+\|Cl^-, Br^-, CrO_4^{2-}$ в заданном температурном интервале. Компьютерная 3D-модель является эффективным подспорьем при прогнозировании фазового комплекса, теоретического и экспериментального исследования фазовых равновесных состояний многокомпонентных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вердиева З.Н., Алхасов А.Б., Вердиев Н.Н., Рабаданов Г.А., Искендеров Э.Г., Арбуханова П.А.* Фазовые равновесия в системе $(LiF)_2$–Li_2CO_3–Li_2SO_4 // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. № 1. С. 20.
2. *Козырева М.С.* Физико-химический анализ системы Li, Na, K, Cs‖F, Cl. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Саратов: Сарат. нац. иссл. гос. ун-т им. Н.Г. Чернышевского, 2018. 22 с.
3. *Колесников И.М.* Катализ и производство катализаторов. М.: Техника, 2004. 400 с.

4. *Степанов В.П.* Плотность и адиабатическая сжимаемость смесей LiF + KBr в двухфазной области // ТВТ. 2019. Т. 57. № 3. С. 371.
5. *Трифонов К.И., Александров И.А., Ларионов А.С., Трифонов И.И.* Солевые расплавы в технологии производства стрелково-пушечного вооружения // Оборонная техника. 2015. № 1–2. С. 90.
6. *Игнатьев В.В., Фейнберг О.С., Загнитько А.В., Мерзляков А.В., Суренков А.И., Панов А.В., Субботин В.Г., Афоничкин В.К., Хохлов В.А., Кормилицын М.В.* Жидкосолевые реакторы: новые возможности, проблемы и решения // Атомная энергия. 2012. Т. 112. № 3. С. 135.
7. *Дементьев Б.А.* Кинетика и регулирование ядерных реакторов. М.: Энергоатомиздат, 1986. 272 с.
8. *Бабаев Б.Д.* Высокотемпературные фазопереходные теплоаккумулирующие материалы на основе системы Li, Na, Ca, Ba‖F, MoO_4 и их свойства // ТВТ. 2014. Т. 52. № 4. С. 568.
9. *Zhou D., Eames P.* Thermal Characterisation of Binary Sodium/Lithium Nitrate Salts for Latent Heat Storage at Medium Temperatures // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2016. V. 157. P. 1019.
10. *Космынин А.С., Трунин А.С.* Оптимизация экспериментального исследования гетерогенных многокомпонентных систем. Самара: Сам. ГТУ, 2007. Т. 14. 160 с.
11. *Вердиева З.Н., Бурчаков А.В., Вердиев Н.Н., Алхасов А.Б., Магомедбеков У.Г.* Моделирование фазовых реакций в многокомпонентных системах // Вестн. ТвГУ. Сер. Химия. 2019. № 3(37). С. 31.
12. *Бурчаков А.В., Егорова Е.М., Кондратюк И.М., Мощенский Ю.В.* Фазовые равновесия в системе LiF–KI–KF–K_2CrO_4 // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 7. С. 909.
13. База данных. Термические константы веществ. Ин-т теплофизики экстремальных состояний РАН Объединенного ин-та высоких температур РАН. Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl. show=welcome.html
14. *Быковская А.С., Светлов Д.В.* Химические реактивы и высокочистые химические вещества: каталог. 4-е изд., перераб. М.: Росхимреактив, 2005. 576 с.
15. *Уэндландт У.* Термические методы анализа. Пер. с англ. / Под ред. Степанова В.А., Берштейна В.А. М.: Мир, 1978. 526 с.
16. *Егунов В.П.* Введение в термический анализ. Самара: СамВен, 1996. 270 с.
17. *Гаркушин И.К., Кондратюк И.М., Егорцев Г.Е., Истомова М.А.* Теоретические и экспериментальные методы исследования многокомпонентных систем. Самара: Сам. ГТУ, 2012. 125 с.
18. *Посыпайко В.И., Алексеева Е.А., Васина Н.А.* Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. М.: Металлургия, 1979. 204 с.
19. *Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И., Верещетина И.П.* Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Двойные системы. Т. 1. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1961. 845 с.
20. *Топшиноева З.Н., Бухалова Д.Г.* Система NaBr–Na_2CrO_4 // Журн. неорган. химии. 1975. Т. 20. № 4. С. 615.
21. *Кочкаров Ж.А., Локьяева С.М.* Четырехкомпонентная взаимная система Na, K‖CO_3, MoO_4, WO_4 // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 11. С. 1890.
22. *Вердиева З.Н., Алхасов А.Б., Мусаева П.А., Вердиев Н.Н.* Теплоаккумулирующий материал. Патент РФ на изобретение № 2703220. Кл. МПК-C09K 5/06. 15.10.2019.
23. *Омарова С.М., Вердиева З.Н., Алхасов А.Б., Магомедбеков У.Г., Арбуханова П.А., Вердиев Н.Н.* Фазовые равновесия в системе $(LiF)_2$–$(NaCl)_2$–Na_3FSO_4 // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60. № 10. С. 4.
24. *Ганин Н.Б.* Трехмерное проектирование в КОМПАС-3D. Сер. Проектирование. М.: Изд-во ДМК-Пресс, 2012. 784 с.