

УДК 541.123.7:543.226

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ K//Cl, Br, MoO₄

© 2006 г. Э. Г. Искендеров, П. А. Арбуханова, Н. Н. Вердиев

The surface of liquidus of three – componental system consisting of bromides, chlorides and molybdates of Kalium has been studied by the differential – thermal (DTA) and X- Ray phase (RFA) methods of the physical and chemical analysis. The character of the phase balances in two – componental system consisting of bromides and molybdates of Kalium has been defined.

Современная энергетика в основном базируется на невозобновляемых источниках энергии. В энергетическом балансе мира доля ископаемого топлива составляет 80 %. Альтернативой в сложившейся структуре используемых первичных источников энергии могут служить возобновляемые источники энергии (ВИЭ), составляющие около 14 % мирового топливного баланса [1]. Основным недостатком ВИЭ является непостоянство поступления энергии во времени, которое можно устранить аккумулярованием энергии на базе фазовых переходных материалов.

С целью разработки энергоемких теплоаккумулирующих материалов нами экспериментально исследована пятикомпонентная взаимная система, сформированная из галогенидов и молибдатов натрия и калия. Выбор обусловлен тем, что галогениды щелочных металлов являются традиционными неорганическими растворителями, относительно дешевыми и доступными, а молибдаты обладают высокой скрытой теплотой фазового перехода.

В данной работе приводятся результаты физико-химического анализа системы K//Cl, Br, MoO₄.

Экспериментальная часть

Исследования проводились традиционными методами физико-химического анализа: дифференциальным термическим (ДТА) и рентгенофазовым (РФА). Для записи кривых охлаждения (нагрева) применяли установку ДТА на базе автоматического электронного потенциометра КСП-4 с усилением сигнала дифференциальной термопары фотоусилителем Ф116/1; РФА проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 (Cu Kα- излучение, никелевый β - фильтр). Составы для РФА отжигались в течение 20 ч на 10 °С ниже температур кристаллизаций образцов, а затем закаливались при 0 °С. Использовались платиновые микротигли и платина-платинородиевые термопары. Квалификация исходных солей: K₂MoO₄ - «ч», KCl и KBr – «х.ч.». Исследования проводились в инертной среде. Все составы выражены в молекулярных процентах, температуры – в градусах Цельсия.

Результаты и обсуждение

В элементы ограничения изучаемого объекта входят три двухкомпонентные системы, две из которых исследованы ранее:

K//Cl, MoO₄ [2, 3]. Эвтектика 63 % (мол) KCl, плавящийся при 622 °С.

K//Cl, Br. Система изучена разными авторами, данные разноречивы [4]. По нашим данным в системе образуется непрерывный ряд твердых растворов с минимумом при 40 % (мол.) KCl и 730 °С.

K//Br, MoO₄. Исследована нами ДТА и РФА. Эвтектика при 35 % K₂MoO₄ и 625 °С.

Тройная система **KCl – KBr – K₂MoO₄**. Теоретический анализ граничных элементов низшей размерности (двойных систем) не позволяет прогнозировать наличие или отсутствие тройной инвариантной точки. Это связано с тем, что в одной (K//Cl, Br) из трех двойных систем образуется непрерывный ряд твердых растворов с минимумом. Для определения характера поверхности кристаллизации в тройной системе, согласно общим правилам проекционно-термографического метода [5] выбран одномерный политермический разрез АВ, где А – 10 % K₂MoO₄ + 90 % KCl, В – 10 % K₂MoO₄ + 90 % KBr (рис. 1).

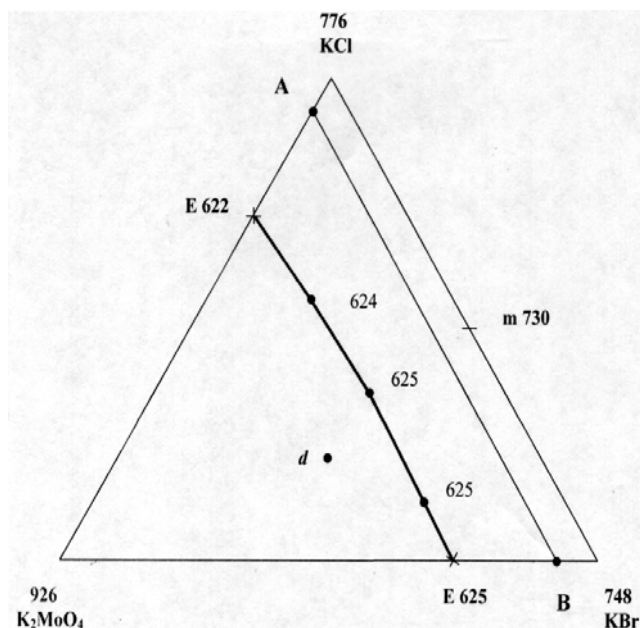


Рис. 1. Проекция политермы кристаллизации трехкомпонентной системы KCl – KBr – K₂MoO₄ на треугольник составов и расположение политермического разреза АВ

Диаграмма состояния разреза АВ без экстремумов представлена двумя плавными кривыми первичной и вторичной кристаллизаций, что свидетельствует об устойчивости двойных твердых растворов (K[Cl,Br]) и в тройной системе. Третья и четвертая линии соответствуют полиморфным переходам молибдата калия (рис. 2).

Поверхность ликвидуса трехкомпонентной системы представлена моновариантной кривой, соединяющей две двойные эвтектические точки (рис. 1). Для определения параметров моновариантной кривой изучен ряд политермических разрезов: *a*, *b*, *c*, что позволило установить температуры и координаты точек моновариантной линии (рис. 1, 3).

Данные РФА (таблица, рис. 4) подтверждают устойчивость твердых растворов ($K[Cl, Br]$) в тройной системе. Идентификацию соединений осуществляли сравнением наиболее интенсивных пиков дифрактограмм анализируемого состава d (рис. 1) и двойного твердого раствора с литературными данными [6, 7].

Теоретический анализ и экспериментальные ис-

следования позволили выявить состав и температуру кристаллизации двойной эвтектической точки в системе $K_2MoO_4 - KBr$, а также установить, что поверхность ликвидуса тройной системы $K_2MoO_4 - KBr - KCl$ состоит из полей кристаллизаций молибдата калия и твердых растворов на основе хлорида и бромида калия. Определены параметры моновариантной кривой.

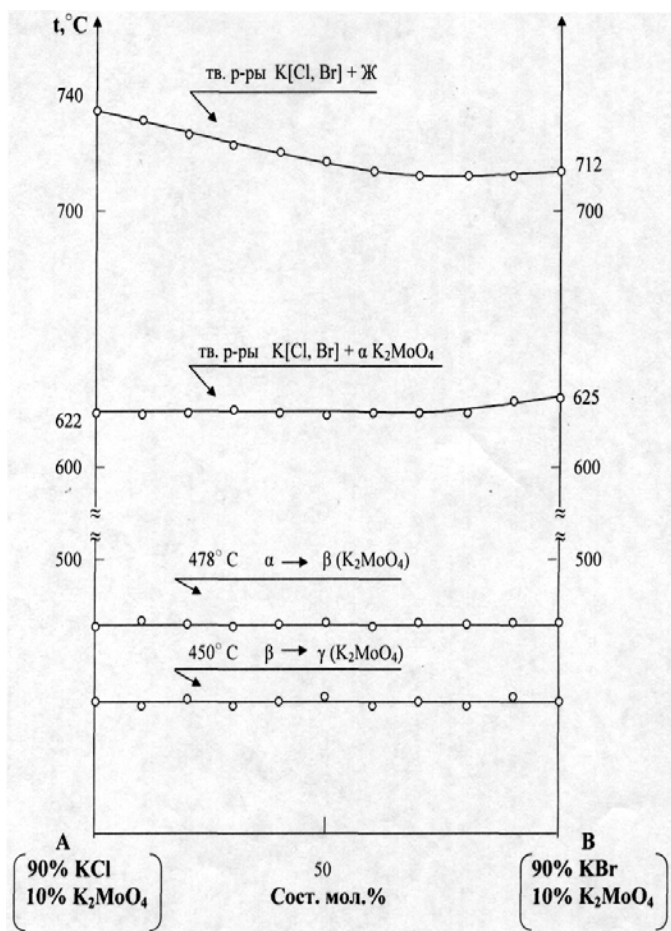


Рис. 2. Диаграмма состояния политемического разреза АВ

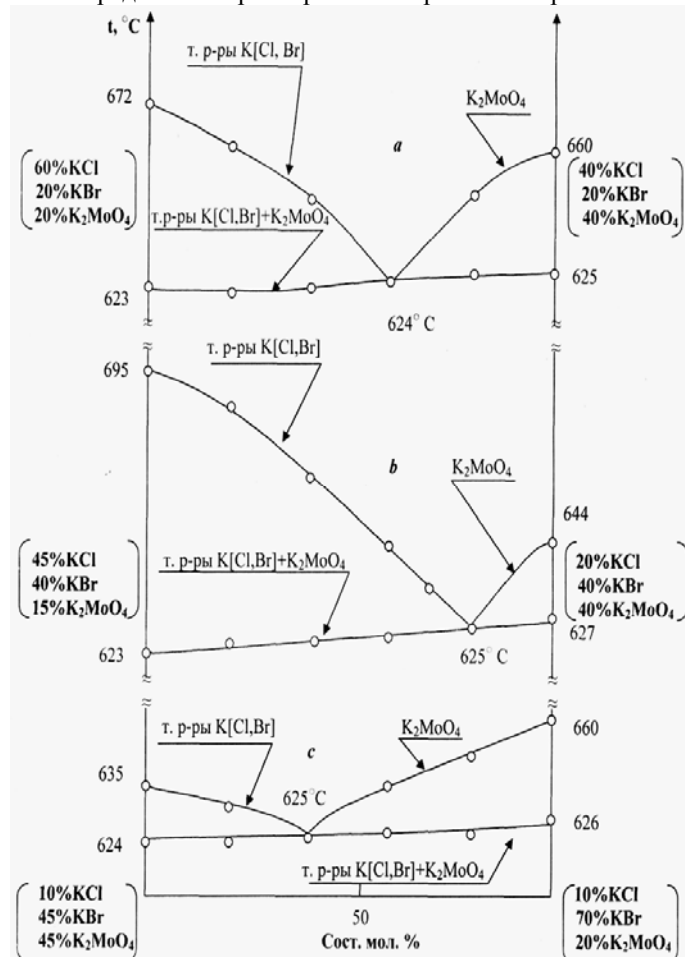


Рис. 3. Диаграммы состояния разрезов a, b, c

Результаты идентификации дифрактограммы состава d системы $K/Cl, Br, MoO_4$

№	2θ	$d, \text{\AA}$	$I/I_0, \%$	Фаза	№	2θ	$d, \text{\AA}$	$I/I_0, \%$	Фаза
1	15,66	5,659	20,7	K_2MoO_4	11	39,82	2,264	24,0	K_2MoO_4
2	18,92	4,690	27,1	K_2MoO_4	12	44,38	2,041	14,3	K_2MoO_4
3	23,28	3,821	22,4	K_2MoO_4	13	45,92	1,976	17,3	K_2MoO_4
4	25,18	3,537	60,6	K_2MoO_4	14	48,68	1,870	26,1	$K[Cl, Br]$
5	26,28	3,391	31,5	K_2MoO_4	15	50,72	1,800	14,2	$K[Cl, Br]$
6	27,56	3,236	100,0	$K[Cl, Br]$	16	52,96	1,729	13,4	K_2MoO_4
7	28,22	3,162	49,6	K_2MoO_4	17	54,12	1,695	14,3	K_2MoO_4
8	29,40	3,038	32,6	K_2MoO_4	18	55,44	1,657	12,5	K_2MoO_4
9	30,70	2,912	31,1	K_2MoO_4	19	56,94	1,617	13,8	$K[Cl, Br]$
10	39,36	2,289	52,8	$K[Cl, Br]$					

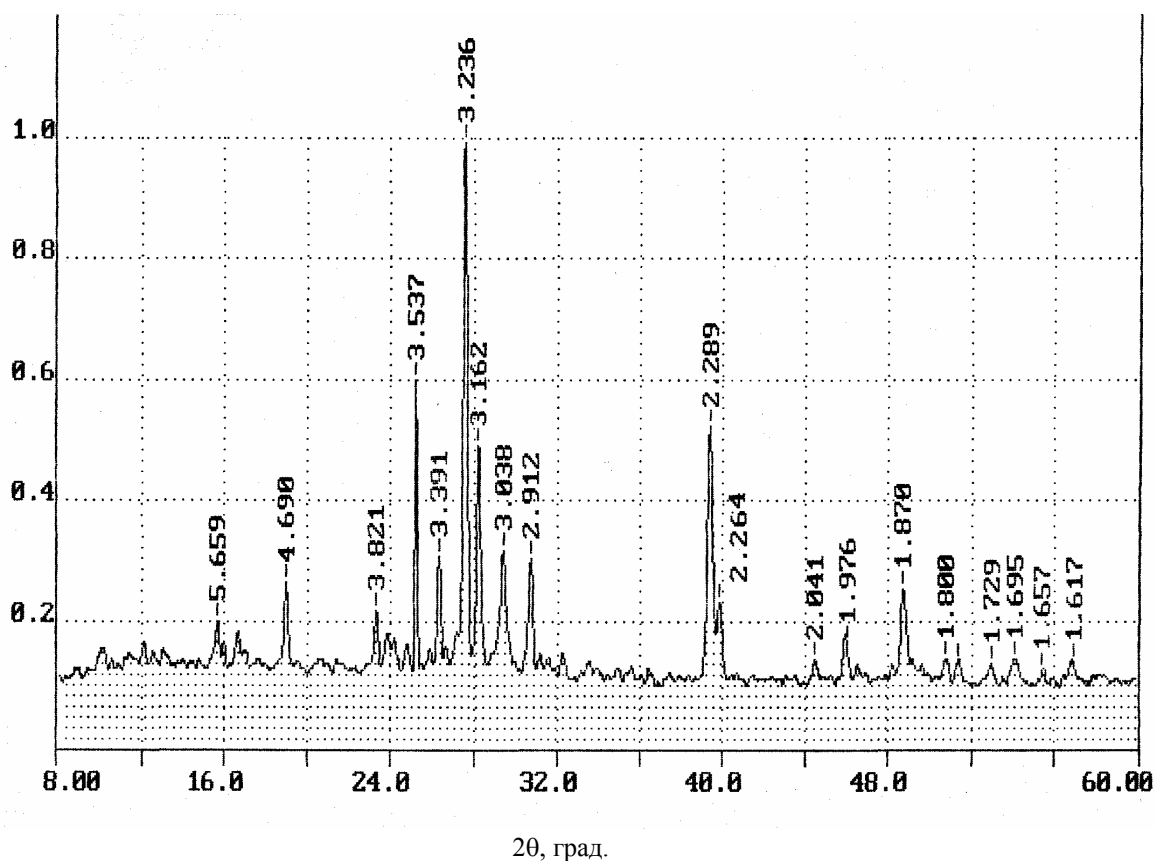


Рис. 4. Дифрактограмма состава d (20 % KCl+30 % KBr+50 % K_2MoO_4) системы K//Cl, Br, MoO_4

Литература

1. Фортон В. Е., Шпильрайн Э. Э. // Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы: Материалы Междунар. конф. Махачкала, 2005. С. 14–30.
2. Бухалова Г. А., Матейко З. А. // Журнал общей химии. 1955. Т. 25. С. 887.
3. Мохосов М. В., Алексеев Ф. П., Луцык В. И. Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем: Справочник. Новосибирск, 1978.
4. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей / Под ред. Н. К. Воскресенской. Т. 1. М., Л., 1961.
5. Космынин А. С. Проекционно-термографический метод определения гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах: Дис. ... канд. хим. наук. М., 1977.
6. Гиллер Р. А. Таблицы межплоскостных расстояний. М., 1966. Т. 2.
7. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., 1961.

