

Е.В. Золотухина, Т.В. Губанова, И.К. Гаркушин

ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ СИСТЕМА KF–KBr–KVO₃

(Самарский государственный технический университет)

e-mail: ek_zolotuhina@mail.ru, lecome@yandex.ru

Методом дифференциального термического анализа (ДТА) изучены фазовые равновесия в трехкомпонентной системе KF–KBr–KVO₃, выявлен эвтектический состав (мол. %): KF 21,25 %, KBr 15 %, KVO₃ 63,75 % с температурой плавления 429 °С и удельной энтальпией плавления, равной 184,94 кДж/кг. Разграничены поля кристаллизации фаз.

Ключевые слова: дифференциальный термический анализ, диаграмма состояния, фазовые равновесия, температура плавления

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одним из перспективных направлений использования исследований по диаграммам состояния многокомпонентных систем является разработка новых эффективных фазопереходных теплоаккумулирующих материалов и расплавленных электролитов для химических источников тока на основе солевых композиций, которые можно применить в широком интервале температур. Значительное распространение находят системы, содержащие галогениды щелочных металлов, обладающие не только рядом ценных свойств, таких как высокая энтальпия плавления и электропроводность, но и позволяющие использовать их в качестве растворителей неорганических веществ, которые не представляется возможным использовать в чистом виде [1, 2].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ВЕЩЕСТВА

Трехкомпонентная система исследована методом дифференциального термического анализа (ДТА). В качестве датчика температуры использованы платина–платинородиевые термопары (градуировка ПП-1), свежепрокаленный Al₂O₃ квалификации «ч.д.а.» – в качестве индифферентного вещества, автоматический потенциометр КСП-4 – для регистрации кривых ДТА. Скорость нагревания / охлаждения образцов составляла 15 град/мин, масса навесок – 0.3 г. Концентрации всех компонентов выражены в мольных процентах, температуры фазовых превращений – в градусах Цельсия. Система исследована в интервале температур 400...900 °С. Исходные реактивы квалификации «ос.ч.» (KBr), «ч.» (KVO₃), «ч.д.а.» (KF) были предварительно обезвожены.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Планирование эксперимента в трехкомпонентной системе KF–KBr–KVO₃ проведено в соответствии с правилами проекционно-термографического метода (ПТГМ) [3]. Данные по фазо-

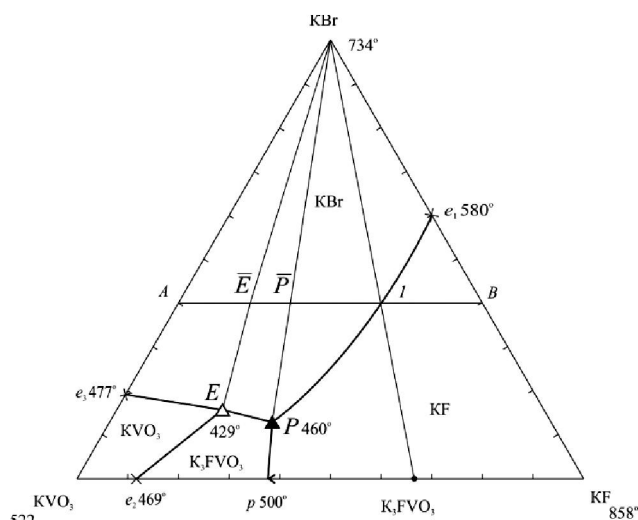


Рис. 1. Концентрационный треугольник системы KF–KBr–KVO₃

Fig. 1. Concentration triangle of KF–KBr–KVO₃ system

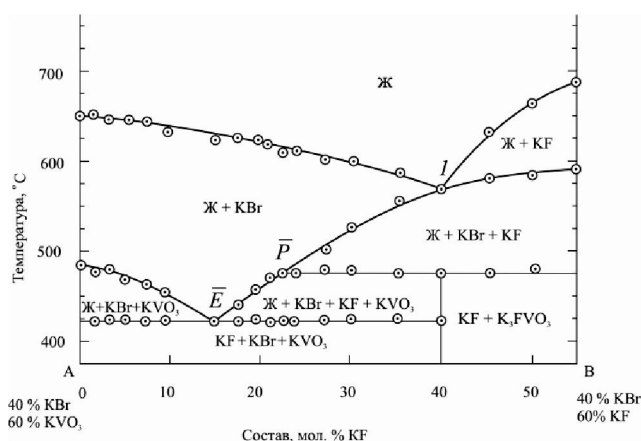


Рис. 2. Диаграмма состояния политермического разреза AB

Fig. 2. The state diagram of AB poly thermal cross-section

вым превращениям индивидуальных веществ взяты из [4]. Все двухкомпонентные системы, входящие в трехкомпонентные, исследованы ранее [5–7]. Две системы KF–KBr [5] и KBr–KVO₃ [6] характеризуются эвтектическим типом плавления, а в системе KF–KVO₃ [7] образуется соединение

инконгруэнтного плавления K_3FVO_3 (D). Авторами уточнены температуры плавления составов, отвечающих точкам невариантных равновесий; уточненные данные представлены в таблице и нанесены на модель системы – концентрационный треугольник (рис. 1).

Для экспериментального изучения методом ДТА в системе $KF-KBr-KVO_3$ выбран и исследован политермический разрез AB (A – 40% KBr , 60% KVO_3 ; B – 40% KBr , 60% KF) пересекающий поля кристаллизации бромида и фторида калия.

Из диаграммы состояния политермического разреза AB (рис. 1, 2) определены проекции тройной эвтектической $\bar{E}$ и перитектической $\bar{P}$ точек на плоскость разреза AB и соотношение концентраций компонентов KF и KVO_3 в них. Последовательным изучением политермических разрезов $KBr \rightarrow \bar{E} \rightarrow E$ и $KBr \rightarrow \bar{P} \rightarrow P$ определены состав и температура плавления эвтектики и перитектики в исследуемой системе (табл. 1). Как видно из табл. 1, понижение температуры плавления тройной эвтектики по сравнению с бинарной стороной $KF-KVO_3$ составляет 40 °С.

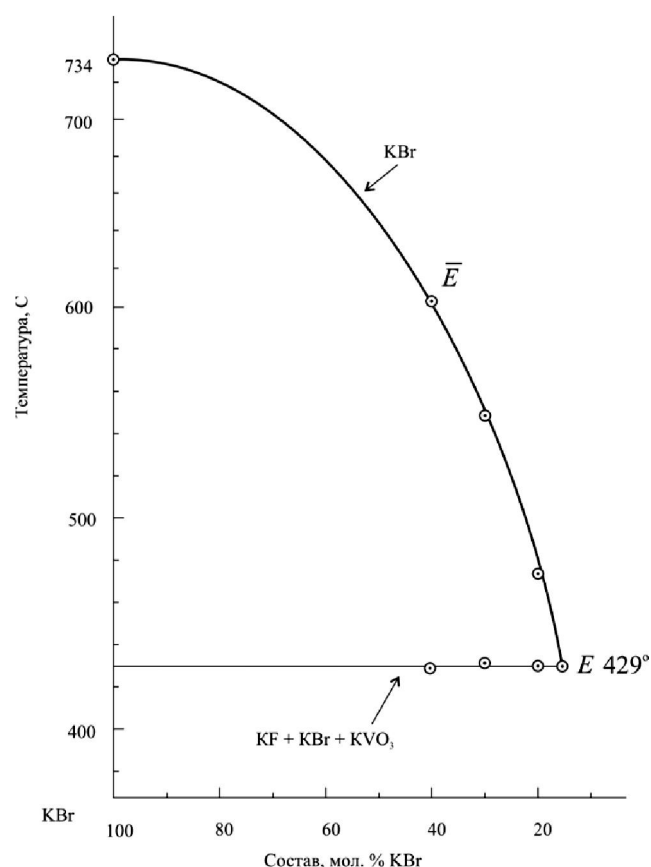


Рис. 3. Диаграмма состояния невариантного разреза

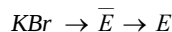


Fig. 3. The state diagram of non-variant cross-section

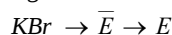


Таблица 1

Характеристики эвтектических и перитектических составов в двух- и трехкомпонентной системах
Table 1. Parameters of eutectic and peritectic compositions in binary and ternary systems

Система	Характер точки	Содержание компонентов, мол. %			Т плавления, °С
		KF	KBr	KVO ₃	
KF-KBr[4]	эвтектика	40.0	60.0		580
KBr-KVO ₃ [5]	эвтектика		19.0	81.0	477
KF-KVO ₃ [6]	эвтектика	12.0		88	469
	перитектика	37.5		62.5	500
KF-KBr-KVO ₃	эвтектика	21.25	15.0	63.75	429
	перитектика	33.37	11.0	55.63	500

Поверхность тройной системы состоит из четырех полей кристаллизации исходных компонентов – KF , KVO_3 , KBr и соединения D. Максимальное поле кристаллизации имеет бромид калия. Для разных элементов диаграммы системы (рис. 1) приведены фазовые равновесия (табл. 2).

Таблица 2

Фазовые равновесия в системе $KF-KBr-KVO_3$
Table 2. Phase equilibria in system $KF-KBr-KVO_3$

Элемент диаграммы	Фазовое равновесие	Фазовая реакция
Поверхности		
e_3EPe_1KBr	дивариантное	$ж \rightleftharpoons KBr$
e_2EPp	дивариантное	$ж \rightleftharpoons K_3FVO_3$
$e_2Ee_3KVO_3$	дивариантное	$ж \rightleftharpoons KVO_3$
Линии		
e_1P	моновариантное	$ж \rightleftharpoons KBr + KF$
pP	моновариантное	$ж \rightleftharpoons K_3FVO_3 + KF$
EP	моновариантное	$ж \rightleftharpoons K_3FVO_3 + KBr$
e_2E	моновариантное	$ж \rightleftharpoons KVO_3 + K_3FVO_3$
e_3E	моновариантное	$ж \rightleftharpoons KVO_3 + KBr$
Точки		
E	невариантное	$ж \rightleftharpoons KBr + KVO_3 + K_3FVO_3$
P	невариантное	$ж + KF \rightleftharpoons K_3FVO_3 + KBr$

Энтальпия плавления эвтектического состава в трехкомпонентной системе определена по методике [8] и по результатам трех опытов составила 1845,0 кДж/кг.

Полученный эвтектический состав трехкомпонентной системы $KF-KBr-KVO_3$ можно рекомендовать для использования в качестве теплоаккумулирующего фазопереходного материала.

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП «Исследование физико-химических свойств веществ и материалов»

ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет».

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев. Наукова думка. 1988. 192 с.;
Delimarskiy Yu.K., Barchuk L.P. Applied chemistry of ionic molten electrolyte. Kiev. Naukova dumka. 1988. 192 p. (in Russian).
2. Малышева Е.И., Гаркушин И.К., Губанова Т.В., Фролов Е.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 12. С. 26-29;
Malysheva E.I., Garkushin I.K., Gubanova T.V., Frolov E.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 12. P. 26-29 (in Russian).
3. Трунин А.С., Космынин А.С. // Деп. в ВИНТИ 12.04.77 № 1372-77. 68 с.;
Trunin A.S., Kosmyinin A.S. // Dep. VINITI 12.04.77 N 1372-77. 68 p. (in Russian).
4. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П., Вып. 10, Ч. 2. М.: ВИНТИ. 1981;
Thermal constants of substances. Handbook. / Ed. by Glushko V.P. V.2. N 10. M.: VINITI. 1981 (in Russian).
5. Волков Н.Н., Дубинская Л.А. // Изв. физ.-хим. науч.-исслед. ин-та. при Иркут. гос. ун-те. 1953. Т. 2. Вып. 1. С. 45-47;
Volkov N.N., Dubinskaya L.A. // Izv. Phys.-Khim. nach.-issled. Inst. pri Irk. gos. un-te. 1953. V. 2. N 1. P. 45-47 (in Russian).
6. Справочник по плавкости солевых систем. Т. 1. / Под ред. Воскресенской Н.К. М.-Л.: Изд-во АН СССР. 1961. 588 с.;
Handbook on melting the salt systems. V. 1. / Ed. by Voskresenskaya N.K. M.-L.: Izd-vo AN SSSR. 1961. 588 p. (in Russian).
7. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Металлургия. 1977. 204 с.;
Diagrams of melting the salt systems. Part III. / Ed. By Posypayko V.I., Alekseeva E.A. M.: Metallurgiya. 1977. 204 p. (in Russian).
8. Васина Н.А., Грызлова Е.С., Шапошникова С.Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М.: Химия. 1984. С. 99;
Vasina N.A., Gryzlova E.S., Shaposhnikova S.G. Thermophysical properties of multicomponent salt systems. M.: Khimiya. 1984. P. 99 (in Russian).

Кафедра общей и неорганической химии