

На правах рукописи

Расулов Абутдин Исамутдинович

**Фазовые равновесия, плотность и
электропроводность в системе
 $\text{LiCl} - \text{NaCl} - \text{KCl} - \text{SrCl}_2 - \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**Диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Махачкала - 2008

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте общей и неорганической химии ГОУ ВПО «Дагестанский государственный педагогический университет».

Научный руководитель:
Заслуженный деятель наук РФ,
доктор химических наук,
профессор **Гасаналиев Абдулла Магомедович.**

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Лупейко Тимофей Григорьевич
кандидат физико-математических наук
Хайрулаев Магомед Расулович

Ведущая организация:

Институт общей и неорганической химии, РАН, им. Н.С.Курнакова.

Защита состоится 18 декабря 2008 года в 12 часов на заседании диссертационного совета К.212.051.06. по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при ГОУ ВПО «Дагестанский Государственный Педагогический Университет» по адресу: РД, г. Махачкала, ул. М. Ярагского 57, конференц-зал

Факс 68-26-53 E-mail: gasanaliev@xtreem.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в г. Махачкале, ул. М. Ярагского 57, в научной библиотеке Дагестанского Государственного Педагогического Университета

Автореферат разослан «17» ноября 2008г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доцент

Ахмедова П.А..

Актуальность. Солевые расплавы – являются ценным материалом для современной техники. Анализ имеющихся в литературе сведений о фазовых диаграммах, термодинамических и теплофизических свойствах хлоридов и нитратов щелочных и щелочноземельных металлов, позволяет сделать вывод об их перспективности в качестве фазопереходных теплоаккумулирующих материалов.

Одним из важнейших направлений исследования многокомпонентных систем является получение низкоплавких сплавов и оценка целесообразности их использования в качестве фазопереходных теплоаккумулирующих материалов. Подобрать определенные, удобные в технологическом отношении фазопереходные теплоаккумулирующие материалы возможно лишь при знании физико-химических характеристик расплавленных солевых систем при тщательном и всестороннем исследовании их фазовых диаграмм, что и является целью наших исследований. Анализ бинарных и более сложных хлорид-нитратных систем щелочных и щелочноземельных металлов показывает, что они обладают комплексом физико-химических свойств, перспективных в прикладном отношении, в частности для аккумуляции среднепотенциальной тепловой энергии ($100 < t < 600$). Введение в хлоридные расплавы нитратов способствует понижению скорости коррозии, увеличивает значение теплоты фазового перехода, значительно понижая при этом температуру плавления эвтектики.

Изучение фазовых диаграмм в пятикомпонентной системе $\text{LiCl-NaCl-KCl-SrCl}_2\text{-Sr(NO}_3)_2$ с участием хлоридов и нитратов щелочных и щелочноземельных металлов обусловлен возможностью их использования в практических целях при разработке низко- и среднетемпературных теплоаккумулирующих материалов. Данные соли доступны, недороги, обладают высоким теплосодержанием и электропроводностью, низкими температурами кристаллизации.

Для обоснованного выбора оптимальных составов электролитов необходимо знать их транспортные свойства (электропроводность, коэффициенты диффузии и самодиффузии, вязкость, теплопроводность и др.), что и стало следующим этапом наших исследований. Большой интерес к ионным расплавам, объясняется их широким применением в различных областях современной техники, технологии и энергетики, в частности, для электрохимического производства металлов. Солевые расплавы, обладая широким температурным диапазоном жидкого состояния (от почти комнатных до температур выше 3500 К), позволяют осуществлять технологические, химические и электрохимические процессы не доступных для других растворителей.

Данная работа является продолжением систематических исследований фазовых равновесий и физико-химических свойств многокомпонентных систем (МКС), с целью создания новых эффективных теплоаккумулирующих материалов (ТАМ) на основе солевых композиций, которые можно применить в широком интервале температур.

На основании приведенных выше данных, и исходя из поставленной цели – поиск фазопереходных материалов с температурой плавления 100-600⁰С, для экспериментального изучения выбрана пятикомпонентная система LiCl-NaCl – KCl – SrCl₂ – Sr(NO₃)₂.

Работа выполнена при финансовой поддержке министерства образования и науки в рамках тематического плана (рег.№1.06).

Цель работы – изучение комплексом методов физико-химического анализа фазовых равновесий в пятикомпонентной системе LiCl-NaCl – KCl – SrCl₂ – Sr(NO₃)₂ и выявление особенностей фазовых взаимоотношений в хлорид-нитратных системах щелочных и щелочноземельных металлов, выявление солевых композиций перспективных в качестве среднетемпературных (100-500) теплоаккумулирующих материалов. Экспериментальное изучение физико-химических свойств выявленных невариантных составов, перспективных в прикладном отношении.

Основные задачи исследования:

- априорное прогнозирование фазового комплекса системы LiCl-NaCl – KCl – SrCl₂ – Sr(NO₃)₂, построение ее древа фаз и древа кристаллизации;
- расчетно-экспериментальное определение координат невариантных точек системы LiCl-NaCl – KCl – SrCl₂ – Sr(NO₃)₂ и ее элементов ограничения;
- экспериментальное изучение фазовых диаграмм системы LiCl-NaCl – KCl – SrCl₂ – Sr(NO₃)₂ и ее элементов ограничения;
- выявление среднетемпературных (100 – 500⁰С) расплавов – теплоаккумулирующих материалов (ТАМ);
- экспериментальное изучение плотности и электропроводности составов невариантного равновесия системы LiCl - NaCl – KCl – SrCl₂ – Sr(NO₃)₂ и ее элементов ограничения;

Научная новизна работы:

1. Методом априорного прогноза фазового комплекса пятикомпонентной системы LiCl - NaCl – KCl – SrCl₂ – Sr(NO₃)₂ построены её древо фаз и древо кристаллизации. Выявлено, что ликвидус в развертке пентатопы представлен 9 объемами кристаллизации, которые могут транслироваться в 5 искомым невариантных точек (НВТ), из которых 2 эвтектики и 3 перитектики с температурами плавления в интервале 245-386⁰С

2. Расчетно-экспериментальным методом определены координаты (составы) пяти невариантных точек эвтектического характера в четырехкомпонентных системах.

3. Впервые экспериментально изучены фазовые диаграммы 4-х четырехкомпонентных, 1- ой пятикомпонентной хлорид нитратных систем. Построены завершённые и экспериментально подтвержденные топологические модели их фазовых диаграмм, в которых выявлены составы и температуры НВТ, очерчены поля кристаллизации исходных компонентов и бинарных соединений.

4. Изучена плотность выявленных невариантных составов в пяти четырехкомпонентных системах. Рассчитаны объёмные изменения расплавленной смеси. Построены политермы плотности.

5. Изучена электропроводность эвтектических и перитектических смесей четырехкомпонентных систем, и используя данные по плотности невариантных составов, рассчитана их эквивалентная электропроводность. Построены политермы электропроводности.

Практическая ценность работы:

Результаты изучения фазовых равновесий, плотности и электропроводности в расплавах системы $\text{LiCl} - \text{NaCl} - \text{KCl} - \text{SrCl}_2 - \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ могут быть использованы для разработки рабочих материалов для среднетемпературных (245 - 386⁰С) тепловых аккумуляторов. Изучение плотности и электропроводности невариантных составов эвтектического и перитектического характера и их анализ позволяет судить о структуре расплава, об их перспективности в качестве электролитов для химических источников тока (ХИТ).

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на международных конференциях: (Махачкала, 2004г., Улан - Удэ, 2007г., Грозный, 2008г.), на ежегодных научно - практических конференциях Дагестанского Государственного Педагогического Университета (2003-2008г.г.), на Всероссийских научно-практических конференциях посвященных памяти А.Г. Бергмана (2003-2007г.г.), на Всероссийской научно-практической конференции Дагестанского Государственного Университета (2006г.), на Всероссийских конференциях в Пензе и в Самаре (2008г.)

Публикации. Основное содержание работы изложено в 12 научных работах в виде статей и тезисов докладов.

Объем и структура работы: Диссертация изложена на 155 страницах печатного текста: включает 38 таблиц, 52 рисунка, 5 схем и 5 графиков. Состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы из 104 наименований.

Содержание работы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации. Дан краткий обзор современного состояния проблемы, поставлена цель, определены задачи и объект исследования.

Глава 1. Обзор литературы

В данной главе проведен обзор работ, посвященных современному состоянию, проблемам и перспективам развития теплоаккумулирующих материалов на основе многокомпонентных систем. Рассмотрена взаимосвязь структуры, электропроводности и плотности расплавленных солей хлоридов и нитратов щелочных и щелочноземельных металлов как перспективных теплоаккумулирующих материалов. В последнее время большое распространение получила комплексная модель, которая с единых позиций объясняет как термодинамику, так и транспортные свойства расплавленных солей. Рассмотрено влияние температуры на состав и соотношение структурных частиц в расплавах индивидуальных хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов. Проведен анализ работ по структуре расплавленных нитратов и хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов. Комплексы в бинарных расплавах образуются по реакции

$\text{MX} + (\text{n}-1)\text{AX} \rightarrow \text{A}_{\text{n}-1}\text{MX}_{\text{n}}$, характеристики «комплексного иона» зависят от конкурирующего взаимодействия А и М с одним и теми же лигандами. Выявлены особенности строения МКС (бинарных и тройных) и их влияние на плотность и электропроводность расплавленных солей хлоридов и нитратов щелочных и щелочноземельных металлов.

До сих пор термодинамические, теплофизические и транспортные свойства многокомпонентных систем (МКС) галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов недостаточно изучены или не изучены вовсе. Структуру расплавов многокомпонентных систем (состоящих из 3 и более компонентов) можно лишь предположительно рассчитать. Проводя более доскональные исследования, в частности температурный рентгеноструктурный анализ, можно определить структуру расплава при определенной температуре и объяснить природу и закономерности электропроводности.

Глава 2. Методологическое и инструментальное обеспечение исследований.

В работе использован проекционно-термографический метод (ПТГМ), основанный на геометрическом соотношении различных элементов диаграмм состояния, изучаемых политермических разрезов (сечений). При этом исследуются отдельные области разреза дифференциально-термическим методом физико-химического анализа.

Дифференциально-термический анализ. Для записи кривых охлаждения (нагревания) применялась установка ДТА на базе электронного автоматического потенциометра ЭПР-09 МЗ. Кроме ЭПР-09 МЗ в установке использовали узлы и блоки: I. Блок усиления. II. Блок управления III. Силовая часть. Градуировка установки ДТА проводилась по температурам фазовых переходов индивидуальных солей и смесей, рекомендованных в монографии Л.Г. Берга. Исследования проводили в платиновых тиглях с использованием платино - платинородиевых термопар. Температуру измеряли с помощью калиброванных платино-платинородиевых термопар.

Визуально-политермический анализ. Исследования проводились в шахтных печах с использованием платиновых тиглей. Датчиком температуры образца служила платина-платинородиевая (10% родия) термопара ее термо-ЭДС измерялась милливольтметром с зеркальным отсчетом М 1109. Холодные спаи термопар термостатировались при 0°C в сосуде Дьюара с тающим льдом. Для визуальной регистрации тигель с расплавом освещался ярким внешним источником.

Рентгенофазовый анализ. Рентгенофазовый анализ исходных солей и фаз различных составов проводился на дифрактометре ДРОН-2,0 (излучение $\text{Si}_{\alpha\text{K}}$, $\lambda=0,154\text{нм}$, никелевый фильтр). Образцы для РФА отжигались 18-20 часов и затем проводилась закалка погружением тигля с образцом в тающий лёд. Пределы измерения $2 \cdot 10^8$ имп/сек, постоянная времени 2, $J=15\text{мА}$, $U=30\text{кВ}$. Идентификация фазовых составов проводилась по таблицам Гиллера и картотеки ASTM. Точность рентгенофазовых исследований - 0,1 мас. %.

Измерение электропроводности. Исследование зависимости электропроводности расплавленных смесей от температуры измеряли при

частоте 1кГц измерителем E₇₋₈. Температуру расплава измеряли платино-платинородиевой термопарой. Electroдами служили платиновые провода диаметром 0,5мм. Они пропускались через тонкие двухканальные керамические трубки и для создания однородного электрического поля, оголенные шлифованные торцы были строго параллельны. Контейнером для расплава служил тигель из электрокерамики марки СНЦ. Все исследования проведены в атмосфере сухого аргона.

Измерение плотности. Зависимость плотности расплавленных смесей НВТ от температуры измеряли методом гидростатического взвешивания на весах ВЛР с точностью 0,01г. Поплавком служил платиновый шарик. Температуру расплавленной смеси измеряли с помощью калиброванных платино-платинородиевых термопар.

Глава 3. Теоретический анализ, расчет координат (состав) эвтектических составов и экспериментальное исследование пятикомпонентной системы LiCl – NaCl – KCl – SrCl₂ – Sr(NO₃)₂

Пятикомпонентная система LiCl – NaCl – KCl – SrCl₂ – Sr(NO₃)₂, является стабильным секущим элементом (ФЕБом) пятерной взаимной системы Li, Na, K, Sr // Cl, NO₃.

Структура системы. Диаграмма составов пятикомпонентной системы LiCl – NaCl – KCl – SrCl₂ – Sr(NO₃)₂ изображается пентатопом. Пять вершин пентатоба отображают чистые соли, 10 ребер – двойные и двухкомпонентные системы, 10 – треугольников – тройные и трехкомпонентные системы, 5 – тетраэдров – четверные и четырехкомпонентные системы. Комплексный чертеж общей компактной развертки ограничивающих элементов данной системы представлен на (рис. 1). Исследуемая система состоит из пяти солей, в состав которых входят катионы щелочных и щелочноземельных металлов (Li⁺, Na⁺, K⁺, Sr²⁺) и анионы (Cl⁻, NO₃⁻), выбор которых обоснован во введении.

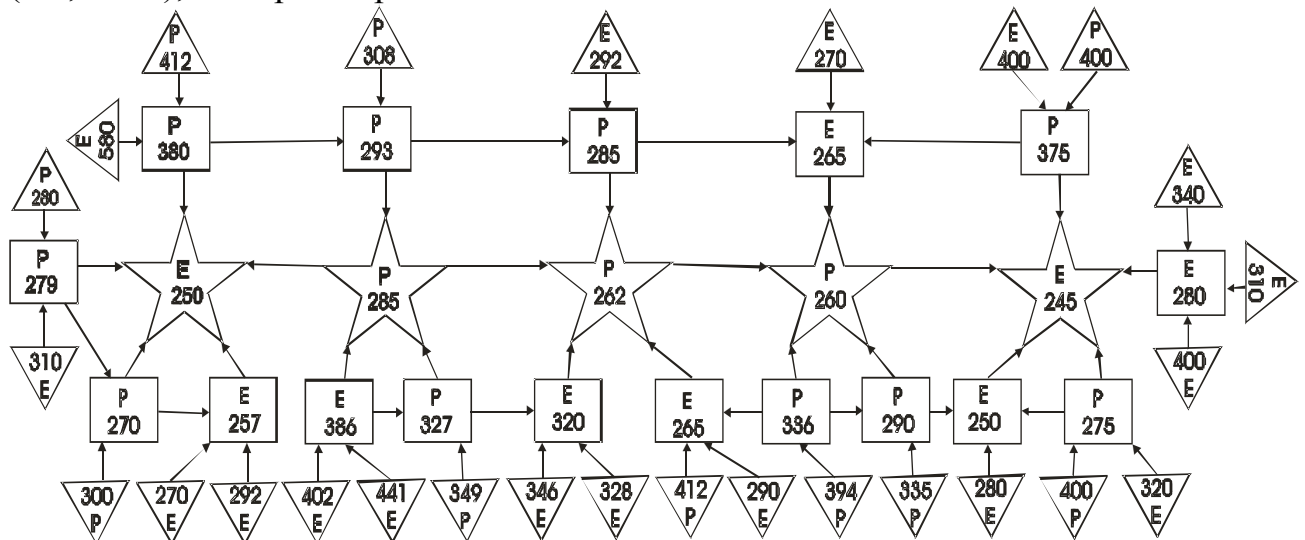


Схема 1. Древо кристаллизации пятикомпонентной системы LiCl – NaCl – KCl – SrCl₂ – Sr(NO₃)₂

Априорный прогноз и построение древа кристаллизации системы LiCl – NaCl – KCl – SrCl₂ – Sr(NO₃)₂

Одной из актуальных задач в ФХА является разработка новых закономерностей прогнозирования и построения диаграмм состояния. Для прогнозирования невариантных точек и построения древа кристаллизации данной системы нами был применен метод априорного прогноза фазового комплекса. Необходимым условием для применения данного метода является изученность двойных и тройных систем, являющихся элементами ограничения более сложных МКС. Развертка пентатопы (рис.1) показывает, что ликвидус рассматриваемой системы состоит из девяти политермических объемов первичной кристаллизации, которым соответствуют:

LiCl – нртр(p_3) $E_2 e_2 E_{12} e_3 E_4 E_1 e_1 E_6 P_3 E_5 e_3 E_{12} e_2 E_3 p_1 e_{1.}$, **KCl** – $e_1 P_1 P_2 p_2 P_{10} e_6 E_6 E_1$ нртр(p_3) $P_4 e_6 P_{10} p_2 P_5 P_{6.}$, **NaCl** – нртр(p_3) $E_9 e_5 E_6 e_4 E_9 E_8 P_4 E_1$ нртр(p_4) $E_4 e_4 E_{10} e_5 E_{2.}$, **SrCl₂** – $e_4 E_{10} e_{10} E_{12} e_2 e_3 E_5 e_8 P_9 e_{10} P_9 e_8 E_9 E_{6.}$, **Sr(NO₃)₂** – $e_9 E_{11} P_9 e_{10} E_6 e_5 E_{10} e_{10} E_{12} e_2 E_2 E_9 P_6 E_3 e_{2.}$, **3KCl • 2Sr(NO₃)₂** – $p_1 P_5 P_7 P_8 P_{10} p_{2.}$, **2KCl • 3Sr(NO₃)₂** – $e_9 P_6 P_5 P_7 p_{1.}$, **2KCl • SrCl₂** – $e_6 P_{10} P_8 P_4 E_8 E_6 P_3 e_{7.}$, **2KCl • 3SrCl₂** – $e_7 P_8 P_7 E_{11} P_9 E_8 E_9 P_3 E_5 e_8$

Из данного метода априорного прогноза вытекает, что эти объемы должны замыкаться пятерными НВТ. По результатам термического анализа еденичных составов в каждом ФЕБе нами построено древо кристаллизации системы, которое позволяет предположить, что в системе реализуются пять НВТ эвтектического и перитектического характера (схема 1).

Таким образом, метод качественного описания МКС позволил определить: элементы фазовых равновесий, транслирующиеся в искомые НВТ; число НВТ и их тип; построить древо фаз и древо кристаллизации.

После априорного прогноза расчетно-экспериментальным методом рассчитаны координаты (состав) невариантных точек в четырех четырехкомпонентных системах и в одной четверной системе.

Расчетно-экспериментальные методы сочетают расчет с экспериментом. Достоинством этих методов является то, что они позволяют аналитически описывать весь фазовый комплекс системы с минимальным количеством экспериментального материала.

Система LiCl – KCl – SrCl₂ – Sr(NO₃)₂. Внутри тетраэдра LiCl – KCl – SrCl₂ – Sr(NO₃)₂ четыре линии ($E_{12}e$, E_5e , P_9e), соответствующие третичной кристаллизации, пересекаются в четверной эвтектике. Каждая из этих линий является следом пересечения смежных поверхностей составов вторичной кристаллизации $e_3 E_{12} E_5$ ($SrCl_2 + LiCl$), $e_{10} E_{12} P_9$ ($SrCl_2 + Sr(NO_3)_2$), $e_8 E_5 P_9$ ($SrCl_2 + D_2$). Из вершины SrCl₂ на основание тетраэдра проецируется часть фазового комплекса элементов ограничения. Сечение ABC (рис.2.), в котором вершины концентрационных треугольников представляют бинарные эвтектики, а аналогами линий ликвидуса двойных систем являются линии совместной кристаллизации тройных систем. Выбранное сечение ABC не является симметричным и параллельным основанию тетраэдра, а проходит через двойные и тройные эвтектики, что дает возможность определить истинные координаты четверной эвтектики, а не ее проекцию на выбранном сечении. Z_1 (KCl), Z_2 (SrCl₂), Z_3 (LiCl), Z_4 (Sr(NO₃)₂). Составляем уравнение поверхности кристаллизации KCl+SrCl₂, KCl+SrCl₂, SrCl₂ + Sr(NO₃)₂ и строим матрицу и

выводим систему линейных уравнений. Решаем систему линейных уравнений:
 $265 = 956Z_2 + 246,5Z_3 - 10Z_4$, $265 = 962Z_1 + 902Z_2 - 1278Z_4$, $265 = 555Z_1 + 69Z_3 - 1042,5Z_4$.
 С учетом нормировки: $Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 = 1$, получим. $\varepsilon_{265} = \text{LiCl} - 0,55$;
 $\text{KCl} - 0,18$; $\text{SrCl}_2 - 0,05$; $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 - 0,22$

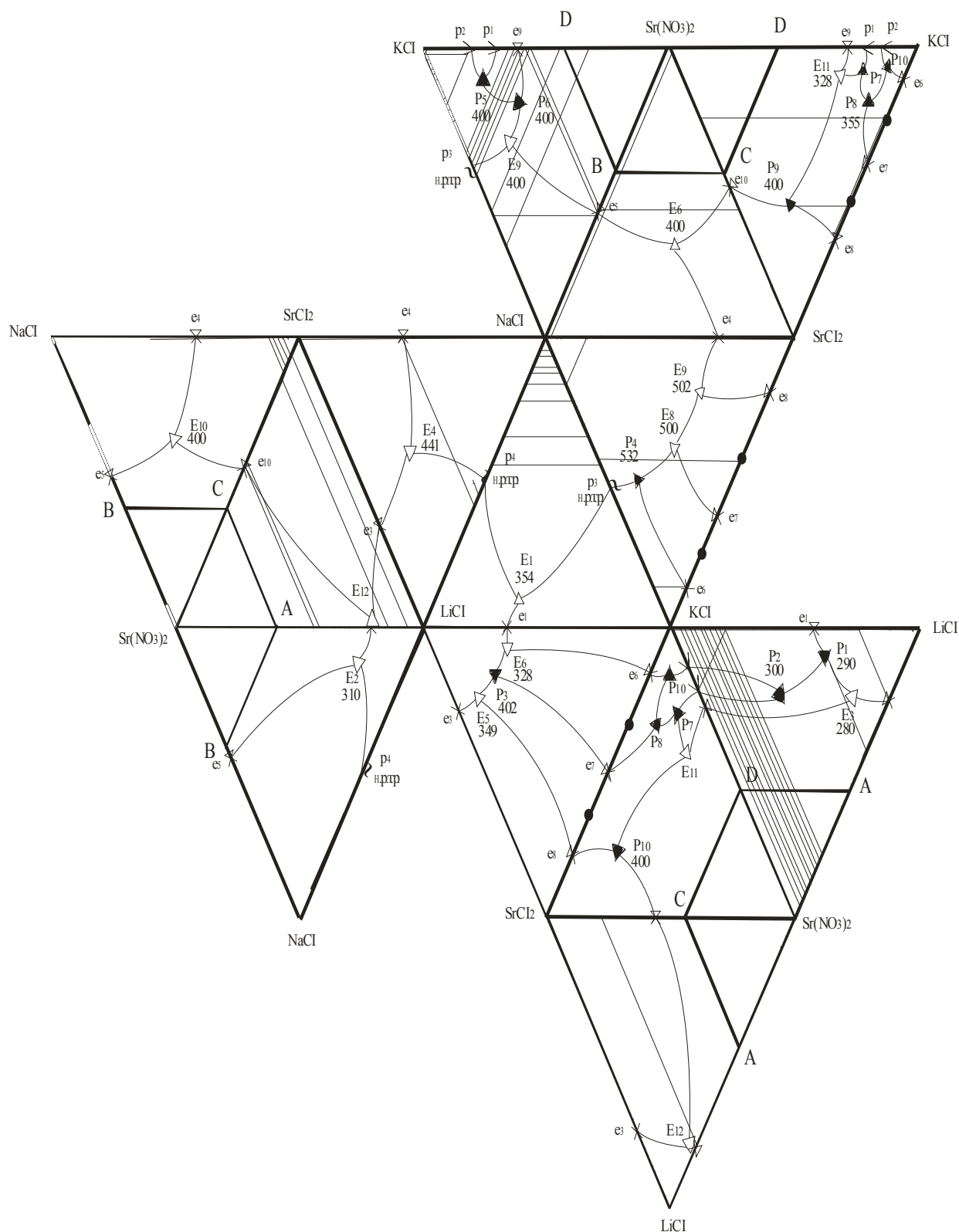


Рис. 1. Развертка граневых элементов пентатопа $\text{LiCl} - \text{NaCl} - \text{KCl} - \text{SrCl}_2 - \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и расположение в нём сечения ABCD.

Для подтверждения априорного прогноза и теоретического расчета координат (состава) невариантных точек нами экспериментально изучена система $\text{LiCl} - \text{KCl} - \text{SrCl}_2 - \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Для экспериментального изучения системы $\text{LiCl} - \text{KCl} - \text{SrCl}_2 - \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (рис.3.) методом ПТГМ выбрано двухмерное политермическое сечение ABC. Плоскость сечения ABC расположена в объеме кристаллизации нитрата стронция. В данном сечении выбран одномерный политермический разрез KL, который позволил определить проекции НВТ с полюса С. Диаграмма состояния политермического разреза KL (рис.4.), построенная по данным ДТА выявила месторасположение точек вторичной проекции эвтектики (ϵ^-) и (P^-). Для определения координат точек проекции эвтектики (ϵ^-) и перитектики (P^-), были дополнительно исследованы лучевые разрезы $C \rightarrow \epsilon^- \rightarrow \epsilon^-$, $C \rightarrow P^- \rightarrow P^-$. Координаты четверных НВТ определили изучением лучевых разрезов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \epsilon^- \rightarrow \epsilon^-$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow P^- \rightarrow P^-$.

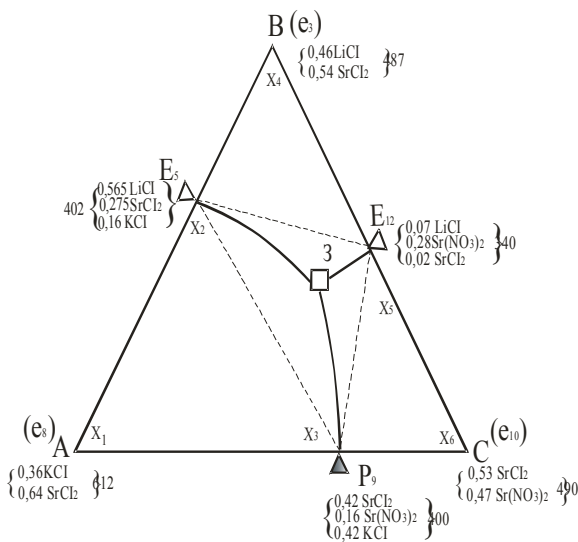


Рис.2. Сечение ABC в объеме ликвидуса SrCl_2

Система $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{SrCl}_2 - \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Таким же образом найдены координаты (состав) в тетраэдре $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{SrCl}_2 - \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

$$\epsilon_{265} = \text{NaCl} - 0,18; \text{KCl} - 0,47; \text{SrCl}_2 - 0,03; \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 - 0,32$$

Для подтверждения априорного прогноза и теоретического расчета координат (состава) невариантных точек нами экспериментально изучена система $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{SrCl}_2 - \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Для определения характеристик НВТ данной четырехкомпонентной системы $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{SrCl}_2 - \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (рис.5) методом ПТГМ в тетраэдрической диаграмме, изображающей ее состав, первоначально выбрано двухмерное политермическое сечение ABC (рис.5.). Плоскость сечения ABC расположена в объеме кристаллизации нитрата стронция, занимающего наибольший объем кристаллизации. Данное сечение рассматривалась, как псевдотрехкомпонентная система и в нем для экспериментального исследования был выбран одномерный политермический разрез MN (рис.6.).

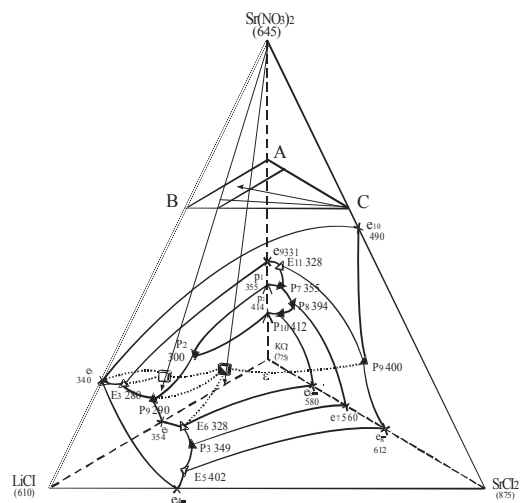


Рис.3.. Диаграмма составов четырехкомпонентной системы $\text{LiCl} - \text{KCl} - \text{SrCl}_2 - \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и расположение в нем политермического разреза ABC

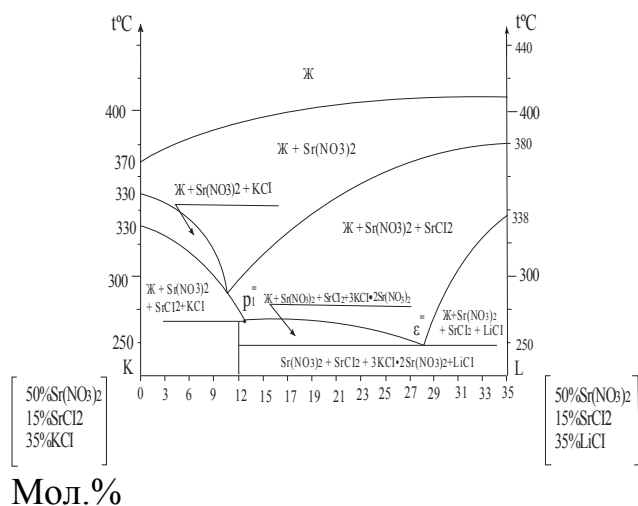


Рис.4. Диаграмма состояния политермического разреза KL

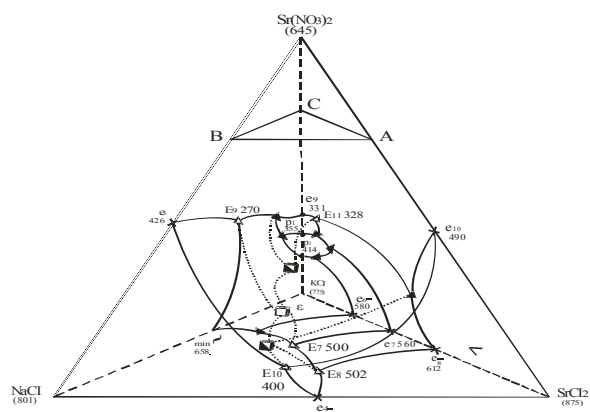


Рис.5. Диаграмма составов четырехкомпонентной системы NaCl – KCl – SrCl₂- Sr(NO₃)₂ и расположение в нем политермического разреза ABC

Последовательно изучая методом ДТА составы, расположенные на этом разрезе, были найдены точки ε^- , P^- (рис.7.) являющаяся вторичными проекциями НВТ системы. Изучением ДТА лучевого разреза $A \rightarrow \varepsilon^- \rightarrow \varepsilon^-$; $A \rightarrow P^- \rightarrow P^-$ выявлены точки ε^- и P^- , являющейся первичными проекциями четверной эвтектики и перитектики. Определение состава четырехкомпонентной эвтектики и перитектики сводилось к постепенному уменьшению концентрации нитрата стронция без изменения соотношения остальных компонентов, по лучевым разрезам $Sr(NO_3)_2 \rightarrow \varepsilon^- \rightarrow \varepsilon^-$, $Sr(NO_3)_2 \rightarrow P^- \rightarrow P^-$ опущенных из вершины $Sr(NO_3)_2$ через точки ε^- и P^- до наступления невариантных процессов.

Система LiCl – NaCl – SrCl₂ – Sr(NO₃)₂. Таким же образом найдены координаты (состав) в тетраэдре LiCl–NaCl–SrCl₂–Sr(NO₃)₂. $\varepsilon_{280} = NaCl - 0,18; LiCl - 0,52; SrCl_2 - 0,04; Sr(NO_3)_2 - 0,26$

Для экспериментального изучения четырехкомпонентной системы LiCl–NaCl–SrCl₂–Sr(NO₃)₂ (рис.8.) методом ПТГМ выбрано двухмерное политермическое сечение ABC. Плоскость сечения ABC расположена в объеме кристаллизации нитрата стронция, занимающего наибольший объем кристаллизации. Данное сечение рассматривалась, как псевдотрехкомпонентная система и в нем для экспериментального исследования был выбран одномерный политермический разрез MN. Последовательно изучая методом ДТА составы, расположенные на этом разрезе, была найдена точка E, (рис.9.) являющаяся вторичной проекцией НВТ системы. Изучением ДТА лучевого разреза : $A \rightarrow \varepsilon^- \rightarrow \varepsilon^-$ выявлена точка ε^- , являющейся первичной проекцией четверной эвтектики. Для состава ε^- на диаграммах состояния лучевого разреза $A \rightarrow \varepsilon^- \rightarrow \varepsilon^-$ вслед за первичной кристаллизацией нитрат стронция наступает невариантный процесс, показывающий соотношения LiCl, SrCl₂, NaCl в эвтектике.

Определение состава четырехкомпонентной эвтектики сводилось к постепенному уменьшению концентрации нитрат стронция без изменения соотношения остальных компонентов, по лучевому разрезу $Sr(NO_3)_2 \rightarrow \varepsilon^- \rightarrow \varepsilon^-$

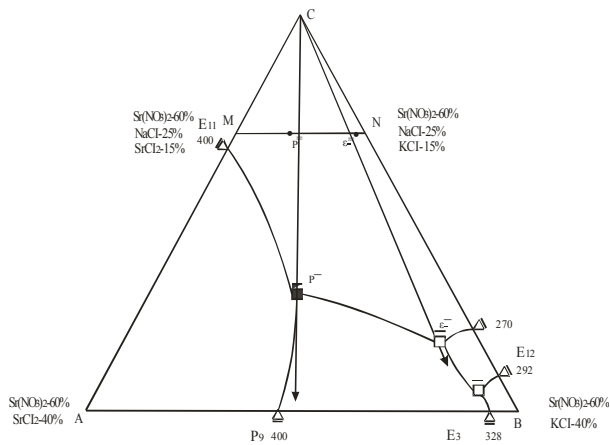


Рис.6. Двухмерное политермическое сечение ABC, расположение одномерных политермических разрезов MN, KS и лучевых разрезов $A \rightarrow \varepsilon^- \rightarrow \varepsilon^-$; $A \rightarrow P^- \rightarrow P$

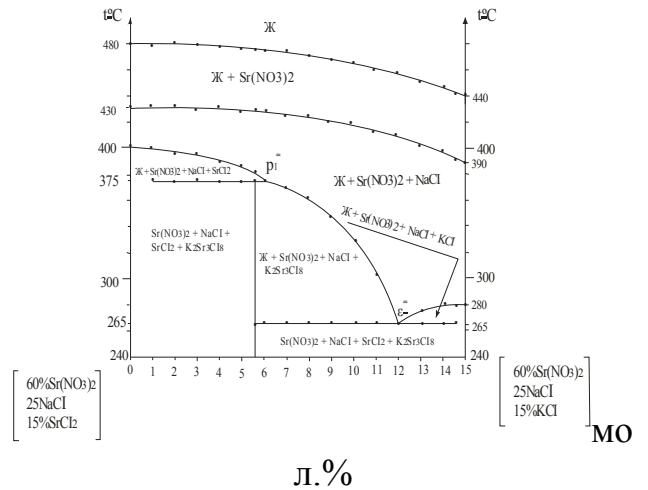


Рис.7. Диаграмма состояния политермического разреза MN системы NaCl – KCl – SrCl₂ – Sr(NO₃)₂

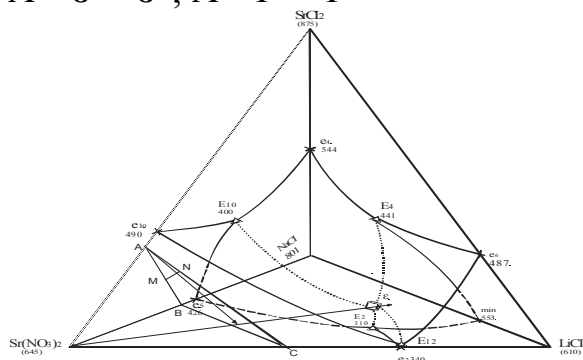


Рис.8. Диаграмма составов четырехкомпонентной системы LiCl–NaCl–SrCl₂–Sr(NO₃)₂ и расположение в нем политермического ABC, одномерного политермического

MN) и лучевых ($A \rightarrow \varepsilon^- \rightarrow \varepsilon^-$, Sr(NO₃)₂ $\rightarrow \varepsilon^- \rightarrow \varepsilon$) разрезов

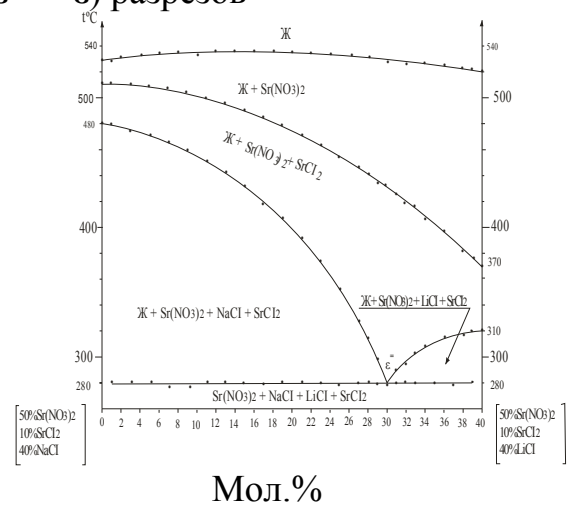


Рис.9. Диаграмма состояния политермического разреза MN

Система LiCl – NaCl – KCl – SrCl₂. Таким же образом найдены координаты (состав) в тетраэдре LiCl – NaCl – KCl – SrCl₂.

$$\varepsilon_{386} = \text{NaCl} - 0,06; \text{LiCl} - 0,43; \text{KCl} - 0,22; \text{SrCl}_2 - 0,29$$

Для подтверждения априорного прогноза и теоретического расчета координат (состава) невариантных точек нами экспериментально изучена система LiCl – NaCl – KCl – SrCl₂. Для определения характеристик НВТ системы методом ПТГМ выбрано двухмерное политермическое сечение ABC (рис.10). Плоскость сечения ABC расположена в объеме кристаллизации хлорида стронция. В данном сечении выбран одномерный политермический разрез EF, который позволил определить проекцию НВТ (рис.11). Первичную проекцию НВТ системы на сечении ABC найдена изучением разреза $C \rightarrow \varepsilon^- \rightarrow \varepsilon^-$. Координаты четверной НВТ определили изучением лучевого разреза $\text{SrCl}_2 \rightarrow \varepsilon^- \rightarrow \varepsilon$ по пересечению кривой первичной

кристаллизации хлорида стронция с линиями четверных кристаллизаций эвтектики. Наибольшую область кристаллизации в данной системе занимает хлорид стронция. Применение этого метода не только упрощает сам эксперимент, но и ее планирование.

Система LiCl - NaCl - KCl - SrCl₂ - Sr(NO₃)₂. Анализ ограничивающих элементов пентатопа (рис.1) показывает, что наибольшая информация о природе кристаллизирующихся фаз дает трехмерное сечение ABCD, выбранное в гиперобъеме нитрата стронция, где каждая из вершин содержит 50% нитрата стронция и по 50% остальных компонентов. На стороны сечения нанесены проекции трех -, а на плоскость четырехкомпонентных НВТ (рис.12.).

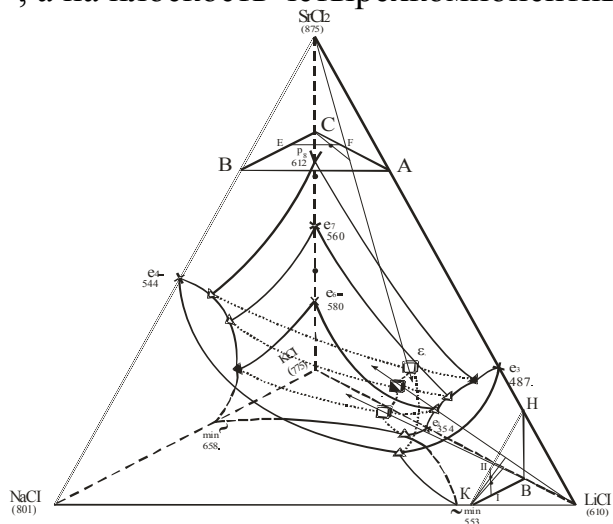


Рис.10. Диаграмма составов четырехкомпонентной системы LiCl - NaCl - KCl - SrCl₂ и расположение в ней политермических сечений ABC

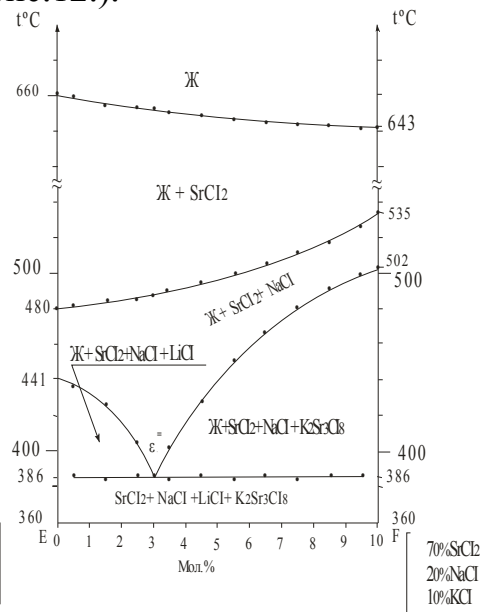


Рис.11. Диаграмма состояния политермического разреза EF

Рассматривая тетраэдр ABCD, как псевдочетырехкомпонентную систему, в для изучения выбрано двухмерное политермическое сечение KLM на стороны которого из вершин тетраэдра спроецированы четырехкомпонентные НВТ.

В сечении KLM для экспериментального исследования выбран одномерный политермический разрез SN. Изучением ДТА составов расположенных на этом политермическом разрезе была выявлена третичная проекция пятерной эвтектики. Содержание хлорида натрия в пятерной эвтектике определено последовательным изучением одномерного разреза $K \rightarrow \varepsilon^- \rightarrow \varepsilon^-$. С помощью лучевых разрезов $SrCl_2 \rightarrow \varepsilon^- \rightarrow \varepsilon^-$ найдено содержание хлорида стронция в пятерной эвтектике. Определение состава пятерной эвтектики ε сводилось к постепенному уменьшению концентрации нитрата стронция без изменения соотношения остальных компонентов по лучевому разрезу $Sr(NO_3)_2 \rightarrow \varepsilon^- \rightarrow \varepsilon^-$.

В сечении KLM для экспериментального исследования выбран одномерный политермический разрез SN (рис.12.). Изучением ДТА составов расположенных на этом политермическом разрезе была выявлена третичная проекция пятерной эвтектики (рис.13.). Содержание хлорида натрия в пятерной эвтектике определено последовательным изучением одномерного разреза $K \rightarrow \varepsilon^- \rightarrow \varepsilon^-$. С помощью

лучевых разрезов $\text{SrCl}_2 \rightarrow \varepsilon^- \rightarrow \varepsilon^-$ найдено содержание хлорида стронция в пятерной эвтектике. Определение состава пятерной эвтектики ε сводилось к постепенному уменьшению концентрации нитрата стронция без изменения соотношения остальных компонентов по лучевому разрезу $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \varepsilon^- \rightarrow \varepsilon$. Объемы кристаллизаций в пентатопе распределены между всеми компонентами и бинарными соединениями, однако наибольшая область принадлежит нитрату стронция, благодаря которому основные политермические разрезы во многих четырехкомпонентных и самой пятикомпонентной системах выбраны в его объеме, что позволило определить проекции многих НВТ систем.

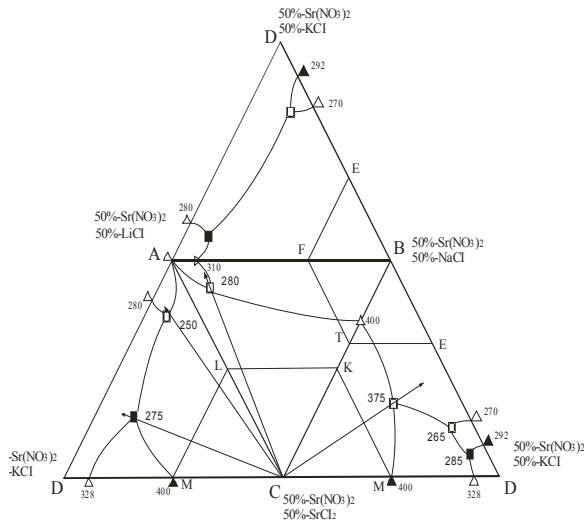
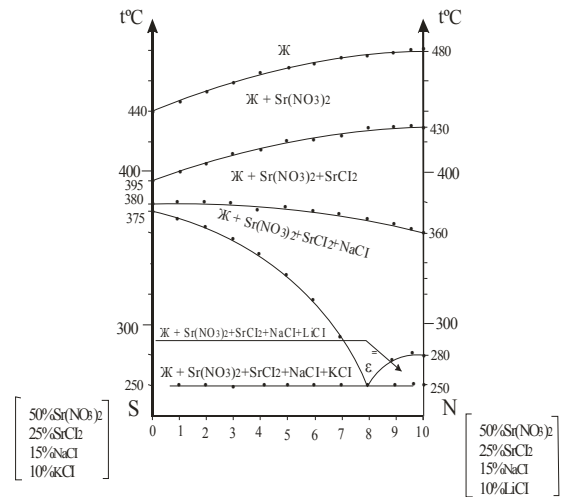


Рис.12. Развертка сечения ABCD пентатопы и расположение двухмерного сечения KLM.



Мол. %
Рис. 13. Диаграмма состояния политермического разреза SN

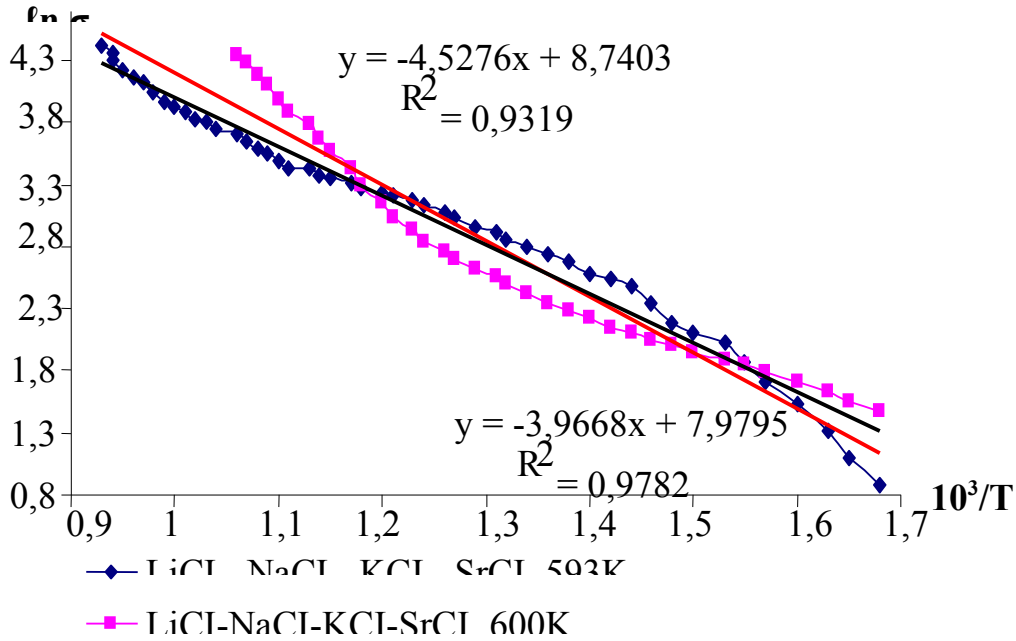
Глава 4. Экспериментальное изучение физико-химических свойств расплавов теплоаккумулирующих материалов.

4.1 Экспериментальное изучение электропроводности солевых расплавов системы $\text{LiCl} - \text{NaCl} - \text{KCl} - \text{SrCl}_2 - \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

Термический анализ МКС позволяет выявить лишь фазовый состав и температуру плавления материалов. Возможность и целесообразность использования того или иного материала в прикладных целях может быть установлено после тщательного изучения его физико-химических свойств. Наиболее важным электрохимическим свойством рабочего материала ХИТ является электропроводность. Проведенный нами анализ термодинамических, теплофизических и транспортных свойств индивидуальных солей и их МКС показал, что наибольшей теплоаккумулирующей способностью в интервале температур от 100-400⁰С обладают хлорид-нитратные солевые эвтектики щелочных и щелочноземельных металлов. Нами экспериментально изучены почти все выявление НВТ в четырехкомпонентных системах. Исследования проведены в интервале температур от 280-450⁰С (выше этой температуры нитрат стронция в смесях с хлоридами начинает частично

разлагаться, а при температурах около 550⁰С начинается бурное разложение).
Используя значения по плотности, рассчитана эквивалентная электропроводность.

Графи



к 1. Зависимость $\ln \sigma$ расплава системы LiCl-NaCl-KCl-SrCl₂ от $10^3/K$

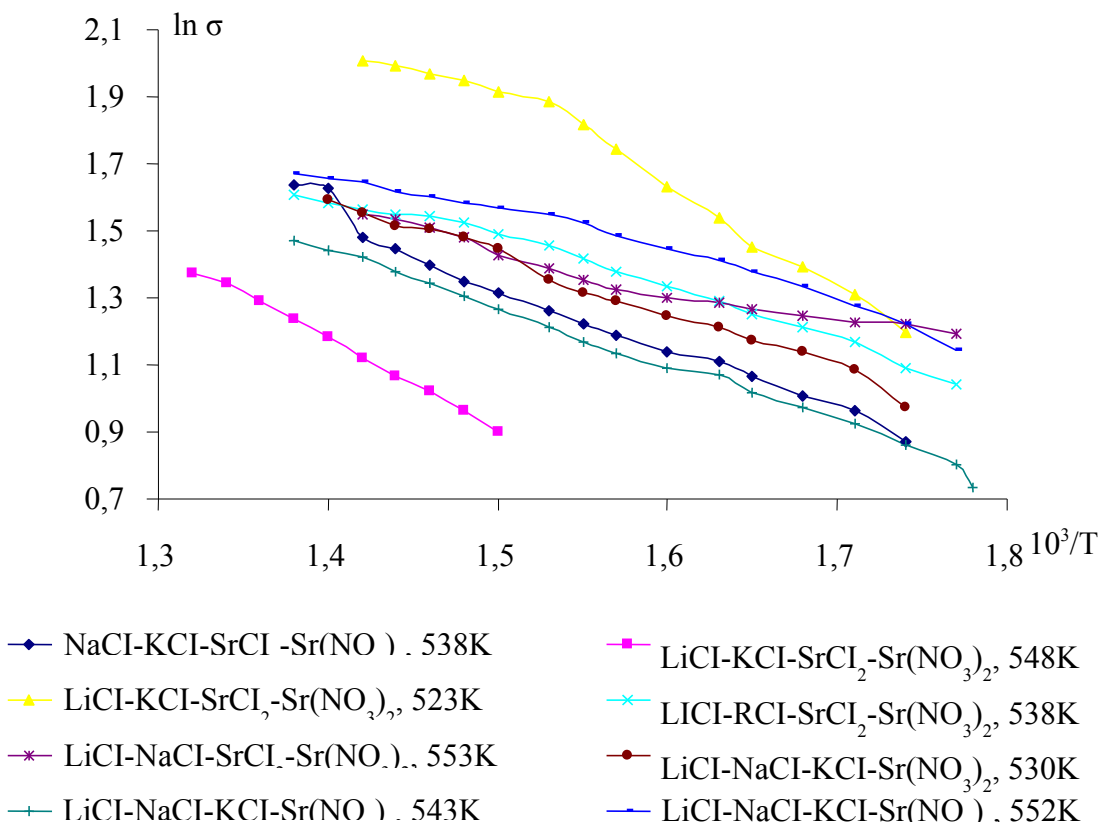


График 2. Зависимость $\ln \sigma$ расплава системы LiCl-NaCl-KCl-SrCl₂- Sr(NO₃)₂ от $10^3/K$

Зависимость логарифма проводимости от обратного значения температуры отображена на графике (график. 1 и 2). Графики зависимости электропроводности от температуры принято выражать в координатах $\ln \chi = f(1/T)$. Эти зависимости нужны для вычисления энергии активации и выяснения механизма проводимости. Для перитектического состава с температурой плавления 548К в системе $\text{LiCl} - \text{KCl} - \text{SrCl}_2 - \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, нами вычислены энергии активации в пяти температурных интервалах: $E_{A1(573-593)} = \Delta \ln \chi R/1/T_1 - 1/T_2 = 28169,5$ $E_{A2(593-623)} = \Delta \ln \chi R/1/T_1 - 1/T_2 = 37630,2$ $E_{A3(623-653)} = \Delta \ln \chi R/1/T_1 - 1/T_2 = 28074,3$ $E_{A4(653-683)} = \Delta \ln \chi R/1/T_1 - 1/T_2 = 9922,39$ $E_{A5(683-703)} = \Delta \ln \chi R/1/T_1 - 1/T_2 = 7914,29$

С ростом температуры происходит укрупнение ассоциаций комплексных ионов т.е увеличивается концентрация комплексных ионов вследствие уменьшения первого координационного числа. Концентрация общего числа ассоциированных комплексов увеличивается, начиная с температуры 653К. На графике 2 видно, что в области более высоких температур наблюдается насыщение.

4.2. Экспериментальное изучение плотности солевых расплавов системы $\text{LiCl} - \text{NaCl} - \text{KCl} - \text{SrCl}_2 - \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

При разработке тепловых аккумуляторов помимо заданной температуры плавления (кристаллизации) и высокой удельной энтальпии фазового перехода критерием выбора теплоаккумулирующих материалов является и плотность. Плотность материала в жидкой фазе изменяется скачкообразно при плавлении и линейно уменьшается с повышением температуры расплава, что сопровождается увеличением объема расплава на 10-30%. Поэтому при проектировании теплового аккумулятора фазового перехода в нем обычно предусматривают некоторый свободный объем, исходя из экспериментальных значений плотности теплоаккумулирующего материала при максимальной рабочей температуре. Возможность и целесообразность того или иного материала для аккумуляирования тепла может быть установлена после тщательного изучения его теплофизических и технологических свойств, что является задачей следующего этапа наших исследований. Для изучения плотности нами отобраны составы наиболее перспективные для теплового аккумуляирования. Увеличение плотности материала влечет за собой повышение удельной теплоемкости, а следовательно, и количества аккумуляированного тепла в объеме материала. Помимо этого изучение плотности сводилось к получению дополнительных сведений о физико-химическом поведении расплава, и вычислить эквивалентную электропроводность. Нами методом гидростатического взвешивания определена температурная зависимость плотности, расплавов НВТ системы $\text{LiCl} - \text{NaCl} - \text{KCl} - \text{SrCl}_2 - \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Рассчитаны объемные изменения смеси с возрастанием температуры. Вычислены объемные расширения расплава в %. Зависимость плотности от температуры отображена на графике (3). Получение значения по теплофизическим свойствам подтверждает перспективность использования солевых смесей исследованных систем в качестве фазопереходных теплоаккумулирующих материалов. Из графика. 3 видно, что наибольшей плотностью обладают эвтектика с температурой 543⁰С в системе $\text{LiCl-NaCl-KCl-Sr}(\text{NO}_3)_2$, а наименьшей- перитектика с температурой плавления 558⁰С в системе $\text{NaCl-KCl-SrCl}_2\text{-Sr}(\text{NO}_3)_2$

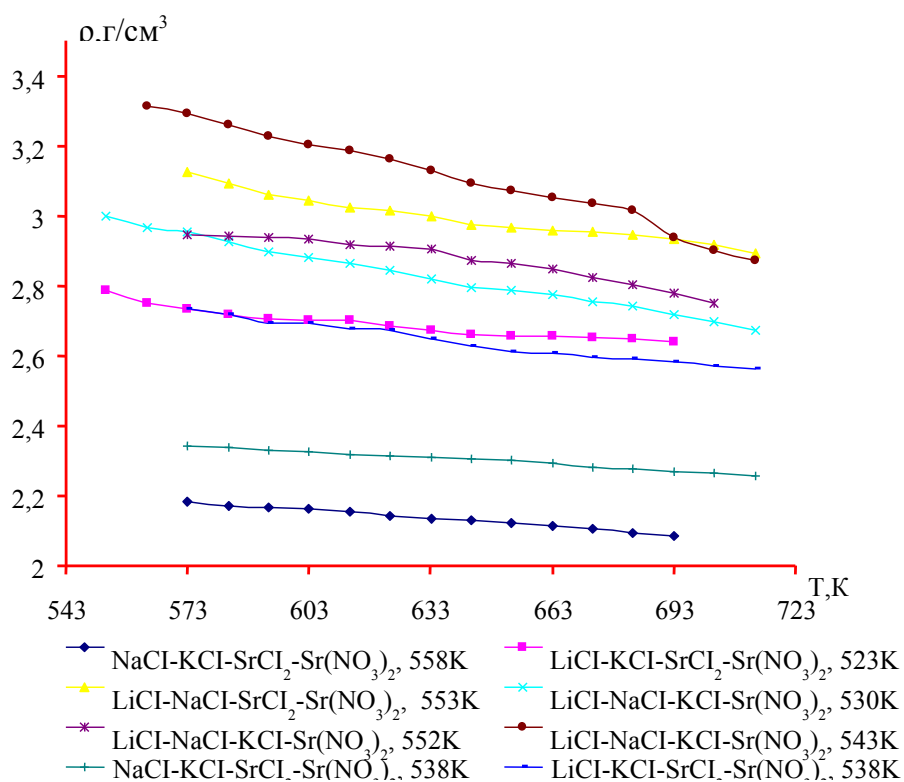


График 3. Зависимость плотности расплавленных смесей от температуры.

Результаты и их обсуждение

Проведенные нами экспериментальные исследование и анализ литературы позволили выявить особенности фазовых диаграмм хлорид нитратных систем, которые в значительной мере определяются характером физико-химических взаимодействий в ограничивающих бинарных системах.

Все системы, исследованные нами, являются стабильными элементами соответствующих взаимных систем. Физико - химические взаимодействия и диаграммы состояния данных систем характеризуются наличием эвтектических и перитектических фазовых равновесий, вызванных инконгруэнтно ($2\text{KCl} \cdot 3\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; $3\text{KCl} \cdot 2\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; $2\text{KCl} \cdot \text{SrCl}_2$) и конгруэнтно $2\text{KCl} \cdot 3\text{SrCl}_2$ плавящихся бинарных соединений. В двойных системах образуются твердые растворы, которые распадаются в тройных системах, но сохраняют свои поля в четырех- и пятикомпонентных системах, создавая ряд неудобств при выборе разрезов и сечений. При дифференциации четырехкомпонентных систем по конгруэнтно плавящемуся соединению $2\text{KCl} \cdot 3\text{SrCl}_2$ число их увеличивается до восьми.

В системе $\text{LiCl}-\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{SrCl}_2-\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ наибольшие объемы кристаллизации занимают тугоплавкие компоненты (хлорид стронция, нитрат стронция, хлорид натрия). Хлорид -нитратные композиции на основе этих систем отличаются: уменьшением температуры плавления эвтектических точек с повышением компонентности систем(схема 2)

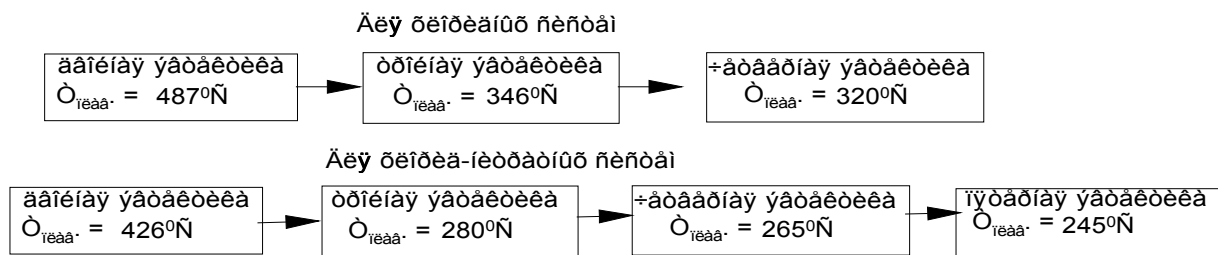


Схема.2 Показатель зависимости температуры плавления эвтектики с увеличением компонентности системы.

Мы целенаправленно изучили четверную хлоридную систему, которая обладает наибольшей теплотой фазового перехода (таб.1), но в хлоридных системах очень высокая скорость коррозии и они склоны к испарению.

Для уменьшения коррозии и испарения мы ввели $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, который на порядки снижает коррозию и испарение, не влияя на основные показатели ТАМ (таб.1)

Используя алгоритм описания химических реакций в многокомпонентных системах, матриц ионных индексов исходных ингредиентов, на основе которых можно смоделировать уравнения химических реакций обмена во взаимных системах ограничения и в самой пятерной взаимной системе. Ниже приведены модели уравнений химических реакций соответствующие пятерной взаимной системе Li , Na , K , Sr/Cl , NO_3 , и протекающие в пентатопе, в ходе которых можно получить исходные соли и наоборот.

1. $3\text{SrCl}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{LiK}(\text{NO}_3)_2 \leftrightarrow \text{K}_2\text{SrCl}_4 + \text{LiCl} + \text{NaCl} + 2\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
2. $2\text{SrCl}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{LiK}(\text{NO}_3)_2 \leftrightarrow \text{LiCl} + 2\text{KCl} + \text{NaCl} + 2\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
3. $2\text{SrCl}_2 + \text{NaNO}_3 + 2\text{KNO}_3 + \text{LiNO}_3 \leftrightarrow 2\text{K}_2\text{SrCl}_4 + \text{LiCl} + \text{NaCl} + 2\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
4. $3\text{SrCl}_2 + 2\text{NaNO}_3 + 2\text{KNO}_3 + 2\text{LiNO}_3 \leftrightarrow 2\text{LiCl} + 2\text{KCl} + 2\text{NaCl} + 3\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
5. $4\text{SrCl}_2 + \text{NaNO}_3 + 2\text{LiK}(\text{NO}_3)_2 + \text{LiNO}_3 \leftrightarrow 3\text{LiCl} + \text{NaCl} + 3\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SrCl}_4$
6. $2\text{SrCl}_2 + \text{NaNO}_3 + 2\text{LiK}(\text{NO}_3)_2 + \text{LiNO}_3 \leftrightarrow 2\text{LiCl} + \text{NaCl} + \text{KCl} + 2\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
7. $3\text{SrCl}_2 + 2\text{NaNO}_3 + \text{LiK}(\text{NO}_3)_2 + \text{KCl} \leftrightarrow \text{K}_2\text{SrCl}_4 + \text{LiCl} + 2\text{NaCl} + 2\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
8. $3\text{SrCl}_2 + 2\text{NaNO}_3 + 2\text{LiK}(\text{NO}_3)_2 \leftrightarrow \text{K}_2\text{SrCl}_4 + \text{LiCl} + 2\text{NaCl} + 2\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
9. $3\text{SrCl}_2 + 2\text{NaNO}_3 + 2\text{LiK}(\text{NO}_3)_2 \leftrightarrow 2\text{LiCl} + 2\text{KCl} + 2\text{NaCl} + 3\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
10. $2\text{K}_2\text{SrCl}_4 + \text{NaNO}_3 + 2\text{KNO}_3 + \text{LiNO}_3 \leftrightarrow 2\text{LiCl} + 6\text{KCl} + \text{NaCl} + 2\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
11. $3\text{K}_2\text{SrCl}_4 + 2\text{NaNO}_3 + \text{LiK}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{LiNO}_3 \leftrightarrow 3\text{LiCl} + 7\text{KCl} + 2\text{NaCl} + 3\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
12. $2\text{K}_2\text{SrCl}_4 + 2\text{NaNO}_3 + \text{LiK}(\text{NO}_3)_2 \leftrightarrow \text{LiCl} + 5\text{KCl} + 2\text{NaCl} + 2\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
13. $\text{K}_2\text{SrCl}_4 + \text{NaNO}_3 + \text{LiNO}_3 \leftrightarrow \text{LiCl} + 2\text{KCl} + \text{NaCl} + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

Совокупность уравнений химических реакций показывает возможность синтеза различных солевых композиций из одних и тех же ингредиентов и наоборот.

Сравнительный анализ структуры расплавленных хлоридов и нитратов показывает, что с увеличением компонентности системы происходит усложнение структуры МКС за счет перестройки во внутренней и внешней сфере комплексов, причем усложнение структуры связано не только с введением нитрат иона, двухзарядных ионов Sr^{+2} , но и температурными перегруппировками в структуре расплава.

Нами определена зависимость плотности от температуры методом гидростатического взвешивания платинного шарика. Плотность является одним из важнейших свойств ТАМ: чем больше плотность теплоаккумулирующего материала, тем выше плотность аккумулируемого тепла и более компактным

будет тепловой аккумулятор. Выявлено линейное уменьшение плотности расплавленных смесей с ростом температуры. С этим связано увеличение объема при плавлении примерно на 2-8%. Поэтому мы экспериментально изучили плотность солевых композиций рекомендуемых нами в качестве ТАМ и вычислили объемные изменения расплава до максимальной рабочей температуры ТАМ, чтобы рассчитать свободный объем в тепловом аккумуляторе. Используя экспериментальные данные по плотности, построены политермы плотности. Анализ экспериментальных данных по плотности показывает, что наибольшей плотностью обладает эвтектика с температурой плавления 270°C в системе $\text{LiCl}-\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, при повышении температуры от 563 до 713К, плотность расплавленной смеси уменьшается на 5,28%, а объем смеси при этом возрастает на 5,51%. Наименее подвержены температурным изменениям расплавленные смеси НВТ в системе $\text{LiCl}-\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ с температурой плавления 257°C . При повышении температуры с 553 до 713К плотность расплавленной смеси НВТ уменьшается всего лишь на 2,24%, хотя объем при этом возрастает на 2,36%.

Наши солевые композиции можно использовать и как электролиты в химических источниках тока, для различных электрохимических процессов. Одним из важнейших характеристик ХИТ является электропроводность. Построены графики зависимости электропроводности от температуры в координатах $\ln \chi = f(1/T)$. Эти зависимости нужны для вычисления энергии активации и выяснения механизма проводимости. Для перитектического состава с температурой плавления 548К системы $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{SrCl}_2-\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ нами вычислены энергии активации в пяти температурных интервалах.

С ростом температуры происходит укрупнение ассоциаций комплексных ионов т. е. увеличивается концентрация комплексных ионов вследствие уменьшения первого координационного числа. Концентрация общего числа ассоциированных комплексов увеличивается, начиная с температуры 653К. На графиках (1,2,3) зависимости видно, что в области более высоких температур наблюдается насыщение.

Используя значения плотности, полученные нами, вычислена эквивалентная электропроводность, которая позволяет судить о роли носителя электрического тока. Анализ экспериментальных данных позволяет судить о том, что наибольшей электропроводностью обладают расплавленные смеси неинвариантных точек хлоридных систем. Причем электропроводность этих расплавленных смесей НВТ достаточно велика, при температуре (650°C) значения удельной электропроводности расплавленных смесей сопоставимы со значениями удельной электропроводности для чистого хлорида лития. При повышении температуры от 623 до 973К проводимость расплавленной смеси НВТ возрастает почти в 3237,5%. Внедрение NO_3^- аниона на порядки снижает электропроводность расплавленных смесей НВТ, что объясняется структурными изменениями. В хлоридно-нитратных смесях наибольшей электропроводностью обладает смесь с температурой плавления 275°C в системе $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{SrCl}_2-\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

Расчетно-экспериментальным методом рассчитаны пять невариантных точек во всех четырехкомпонентных системах. Погрешность расчетов составляет 1-2 моль%, что позволяет не только с большой точностью находить истинные координаты НВТ, но и намного упрощает планирование и сам эксперимент.

Важным достоинством этих материалов является невысокая коррозионная активность их расплавов, обусловленная пассивирующим действием нитрата иона на многие металлы и их сплавы.

Как видно из таблицы 1 наибольшей теплоемкостью обладает эвтектический расплав системы $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{SrCl}_2-\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ с температурой плавления 538К. Этот эвтектический расплав термостабилен до 723К, обладает высокой теплотой фазового перехода (394,02 кДж/кг)

Выводы

1. Рассмотрены современное состояние, проблемы и перспективы развития основ аккумулирования тепла на базе многокомпонентных систем. Теплофизические и транспортные свойства теплоаккумулирующих материалов рассмотрены с позиций структуры расплавленных смесей, с учетом изменения параметров системы.
2. Расчетно-экспериментальным методом изучены фазовые комплексы четырехкомпонентных систем Li,Na,K,Sr//Cl и $n\text{M}^I(\text{M}^{II})\text{Cl}-\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, что позволило провести априорное прогнозирование топологии этих систем, построить древо фаз и древо кристаллизации и планировать эксперимент.
3. Комплексом методов физико-химического анализа (ДТА, ВПМ, РФА) с использованием ПТГМ впервые изучена пятикомпонентная система $\text{LiCl}-\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{SrCl}_2-\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и ее ограняющие элементы. Построены и подтверждены топологические модели фазовых диаграмм, которые характеризуются наличием эвтектических и перитектических равновесий, вызванных образованием инконгруэнтно - $(2\text{KCl}\cdot3\text{Sr}(\text{NO}_3)_2; 3\text{KCl}\cdot2\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ $2\text{KCl}\cdot\text{SrCl}_2)$ и конгруэнтно - $(2\text{KCl}\cdot3\text{SrCl}_2)$ плавящихся бинарных соединений, объемы кристаллизации которых замыкаются в трех-, четырех-, и пятикомпонентных невариантных точках.
4. С целью расчета общего объема в баках теплового аккумулятора изучена плотность расплава в температурном интервале от 553К до 700К. При этом плотность расплава уменьшается на 3,7-7,43%, а объем возрастает на 3,88-8,03%.
5. Для оценки возможности использования данных солевых композиций в качестве электролитов в химических источниках тока, в различных электрохимических процессах изучена электропроводность в температурном интервале от 553К до 700К для хлорид-нитратных систем и от 600К до 1000К для хлоридных систем. Электропроводность при этом возрастает на 12-173% в хлорид-нитратных смесях и до 3237% в хлоридных системах. С учетом значений по плотности смеси, рассчитана эквивалентная электропроводность, позволяющая судить о природе носителя электрического тока в солевых расплавах. Построены графики зависимости электропроводности от температуры $\ln \chi = f(1/T)$. Эти зависимости нужны для вычисления энергии

активации и выяснения механизма проводимости. Для одной композиции нами вычислена энергия активации в пяти температурных интервалах.

6. По результатам изучения фазовых взаимоотношений и физико-химических свойств хлорид-нитратных расплавов выявлены среднетемпературные (245-375⁰С) солевые композиции, которые являются перспективными для обратимого аккумулирования тепла, а также в качестве электролитов в химических источниках тока и в электрохимических процессах.

Перспективные фазопереходные материалы на основе пентатопа LiCl – NaCl – KCl – SrCl₂ – Sr(NO₃)₂ для аккумулирования тепла в диапазоне температур 100-600⁰С и их физико-химические свойства.

Таблица 1

Система, состав моль. %	НВТ	Т.К	$C_{p\text{смеси}}$ кДж моль К	$\Delta H_{\text{плав}}$ кДж моль кг	$\Delta S_{\text{плав}}$ кДж кг·К	$\Delta\rho, \%$	$\Delta\chi, \%$	$\Delta\lambda, \%$	$\Delta V, \%$
LiCl- NaCl- KCl- SrCl₂ 49 5 38 8 47 5 18 30 48 8 32 12	ϵ_1	593	0,22522	291,1	0,4909	-	-	-	-
	ϵ_2	659	0,164	394,02	0,5979	-	3237,5	-	-
	P ₁	600	0,2006	302,52	0,5042	-	1680,18	-	-
LiCl- NaCl- SrCl₂- Sr(NO₃)₂ 55 18 3 24	ϵ_3	553	0,0738	253,6	0,4586	7,43	12,52	335,7	8,03
NaCl- KCl - SrCl₂- Sr(NO₃)₂ 14 49 2 35 14 34 12 40 16 26 23 35	ϵ_4	538	0,3125	180,01	0,3346	3,73	172,8	169,13	3,88
	P ₂	558	0,2519	215,05	0,3854	4,44	-	-	4,65
	P ₃	648	0,2122	292,96	0,4521	-	59,5	-	-
LiCl- KCl - SrCl₂- Sr(NO₃)₂ 55 21 1 23 58 15 2 25 56 16 3 25	ϵ_5	523	0,1694	224,16	0,4286	5,31	89,23	102,5	5,6
	ϵ_6	538	-	235,7	0,4381	6,28	45,68	54,33	6,75
	P ₄	548	-	240,96	0,4397	-	124,8	-	-
LiCl- NaCl- KCl - SrCl₂- Sr(NO₃)₂ 50 2 14 4 30	ϵ_7	518	0,1451	223,72	0,4319	-	-	-	-

$\Delta\rho$ – изменение плотности при повышении температуры в определенном интервале

$\Delta\chi$ - изменение удельной электропроводности при повышении температуры в определенном интервале

$\Delta\lambda$, - изменение эквивалентной электропроводности при повышении температуры в определенном интервале

ΔV - изменение объема смеси при повышении температуры в определенном интервале

Основные публикации по работе.

1. А.И.Расулов, Б. Ю. Гаматаева, А. М. Гасаналиев. Исследование удельной электропроводности систем $n\text{MA-Sr(NO}_3)_2$. (M-Li,Na,K; A- NO_3,Cl ; n=1,2). В кн. Школа физико-химического анализа в Дагестане, Махачкала, 2002, С.54-56.
2. А.И.Расулов, Б. Ю. Гаматаева, А. М. Гасаналиев. Термический анализ и теплофизические свойства системы $\text{LiNO}_3 - \text{KCl}$. В кн. Интеграция науки и образования - важнейший фактор развития высшей школы. Тезисы докладов научной конференции. Махачкала: ДГПУ, 2003, С.97-98.
3. А.И.Расулов, А.М.Гасаналиев, Б.Ю.Гаматаева. Фазовый комплекс системы $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{SrCl}_2 - \text{Sr(NO}_3)_2$ / Сборник трудов международной конференции. Махачкала: ДНЦ РАН, 2004. С.318-319.
4. А.И.Расулов, А. М. Гасаналиев, Б. Ю. Гаматаева. Фазовая диаграмма трехкомпонентной системы $\text{LiCl} - \text{KCl} - \text{Sr(NO}_3)_2$ / Межвузовский сборник научных работ аспирантов (Естественные науки). Махачкала: ДГПУ, 2004, В.2.С. 17.
5. А.И.Расулов, Б.Ю.Гаматаева, А.М.Гасаналиев, Ю.А.Умарова, П.Н.Гасаналиева. Четырехкомпонентная система $\text{LiCl-NaCl-SrCl}_2\text{-Sr(NO}_3)_2$. В кн. Современные аспекты химической науки (тез. докл. всероссийск. науч. конф.- Махачкала: ДГУ, 2006, С.102-105.
6. А.И.Расулов, Б.Ю.Гаматаева, А.М.Гасаналиев, Ю.А.Умарова, Э.А. Гасаналиев. Фазовый комплекс системы $\text{LiNO}_3 - \text{KCl} - \text{Sr(NO}_3)_2$ и физико-химические свойства ее эвтектической смеси.- **Расплавы**, 2006, №6, С.61-69.
7. А.И.Расулов, А. М. Гасаналиев, Б. Ю. Гаматаева, А. К. Мамедова. Четырехкомпонентная система $\text{LiCl} - \text{KCl} - \text{SrCl}_2 - \text{Sr(NO}_3)_2$. Материалы Всероссийских научных чтений с международным участием, посвященных 75-летию со дня рождения члена корреспондента АН СССР Н. В. Мохосоева. Улан-Удэ. БНЦ СО РАН, 2007.С.54.
8. А.И.Расулов, А. М. Гасаналиев, Б. Ю. Гаматаева, А. К. Мамедова. Плотность и объемное расширение эвтектического расплава системы $\text{LiCl} - \text{KCl} - \text{SrCl}_2 - \text{Sr(NO}_3)_2$ / тезисы докладов, научно-практической конференции, посвященных 110-летию А. Г. Бергмана. Махачкала: 2007, С.67.
9. А.И.Расулов, А. М. Гасаналиев, Б. Ю. Гаматаева, А. К. Мамедова. Электропроводность эвтектического расплава системы $\text{LiCl} - \text{KCl} - \text{SrCl}_2 - \text{Sr(NO}_3)_2$ / тезисы докладов, научно-практической конференции, посвященных 110-летию А. Г. Бергмана. Махачкала: 2007, С.66.
10. А.И.Расулов, Гасанов. М. И. А. М. Гасаналиев, Б. Ю. Гаматаева, А. К. Мамедова. Электропроводность эвтектического расплава системы $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{Sr(NO}_3)_2$ / тезисы докладов научной сессии преподавателей. Махачкала: ДГПУ, 2008, С.23.
11. М.И. Гасанов. А.И.Расулов, А. М. Гасаналиев, Б. Ю. Гаматаева, рентгенофазовый анализ системы $\text{KVO}_3 - \text{WO}_3$ / тезисы докладов научной сессии преподавателей. Махачкала: ДГПУ, 2008, С.17.
12. А. М. Гасаналиев, Б. Ю. Гаматаева, А.И.Расулов, Ю. А. Умарова, А. К. Мамедова. Фазовый комплекс четырехкомпонентной системы $\text{LiCl} - \text{NaCl} - \text{SrCl}_2$

– $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и физико – химические свойства эвтектической смеси// журнал неорганической химии, 2008. (в печати).