

УДК 543.226:541.123.7

ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ ЧЕТЫРЁХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Na, K // F, Cl, WO₄ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОПОЛОГИИ И МЕТРИКИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СОЛЕВЫХ СИСТЕМ

Катасонова Е.А.

ФГБОУ ВПО Самарский государственный технический университет, Самара, Россия (443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244), e-mail: e.katsonova@list.ru

Выявление топологического строения четырёхкомпонентной взаимной системы классическими экспериментальными методами очень трудоёмко и может занимать не один год. В связи с этим разработан универсальный алгоритм инновационного исследования многокомпонентных солевых систем (МКС), позволяющий в несколько десятков раз сократить время на проведение экспериментальных исследований. На основе приведённого в статье алгоритма создан автоматизированный комплекс дифференциации и построения древ фаз МКС. Данный комплекс позволяет автоматически дифференцировать фазовый комплекс исследуемой системы. Система Na, K // F, Cl, WO₄ имеет двойные соединения: D₂ – NaF*2Na₂WO₄, D₄ – NaCl*2Na₂WO₄, D₆ – Na₂WO₄*K₂WO₄, D₈ – KF*K₂WO₄. В результате дифференциации выявлено семь фазовых единичных блоков (ФЕБов). Методом ДТА доказана правильность дифференциации четверной взаимной системы Na, K // F, Cl, WO₄. На термической кривой охлаждения рассчитанного эвтектического состава системы NaF – KCl – K₂WO₄ отмечен единичный пик, соответствующий кристаллизации эвтектики при температуре 874К (601 °С), что подтверждает стабильность секущего элемента и правильность разбиения. Таким образом, отпадает необходимость проведения исследования фаз стабильного треугольника NaF – KCl – K₂WO₄ методом РФА.

Ключевые слова: взаимная система, древо фаз, конгруэнтно плавящееся соединение, инконгруэнтно плавящееся соединение, топология химической диаграммы, метрика химической диаграммы, дифференциация системы, эвтектика, тройная эвтектика.

DIFFERENTIATION OF THE FOUR-RECIPROCAL SYSTEM Na, K // F, Cl, WO₄ USING INNOVATIVE TECHNOLOGY RESEARCH TOPOLOGY AND METRIC MULTI-SALT SYSTEMS

Katsonova E.A.

Samara State Technical University, Samara, Russia (443100, Samara, street Molodogvardeyskaya, 244), e-mail: e.katsonova @ list.ru

Identification of a topological structure of four-component mutual system by classical experimental methods is very time consuming and can take not one year. In this regard the universal algorithm of innovative research of the multicomponent salt systems (MSS) is developed, allowing in some tens times to reduce time for carrying out pilot studies. On the basis of the algorithm given in article the automated complex of differentiation and creation of trees of phases ISS is created. This complex allows to differentiate a phase complex of studied system automatically. The system Na, K//F, Cl, WO₄ has double connections: D₂ – NaF*2Na₂WO₄, D₄ – NaCl*2Na₂WO₄, D₆ – Na₂WO₄*K₂WO₄, D₈ – KF*K₂WO₄. As a result of differentiation seven phase single blocks are revealed. The DTA method proved correctness of differentiation of fourfold mutual system Na, K//F, Cl, WO₄. On a thermal curve of cooling of the calculated eutectic structure of NaF system – KCl – K₂WO₄ is noted the single peak corresponding to crystallization of an eutectic at a temperature of 874K (601 °C) that confirms stability of a sekushchy element and correctness of splitting. Thus, need of carrying out research of phases of a stable triangle of NaF – KCl – K₂WO₄ the RFA method disappears.

Keywords: mutual system, tree of phases, the melting connection, incongruently melting connection, topology of the chemical chart, a metrics of the chemical chart, system differentiation, an eutectic, a threefold eutectic is congruent

Для дифференциации четырёхкомпонентной взаимной системы Na, K // F, Cl, WO₄ использованы инновационные технологий исследования топологии и метрики многокомпонентных солевых систем [6].

Разработанный универсальный алгоритм инновационного исследования многокомпонентных систем представлен в табл.1 [2]. На основе приведённого алгоритма создан программный комплекс, позволяющий автоматизировать процесс дифференциации и построения древ фаз многокомпонентных систем (МКС). [3].

Литературные источники [2,3,6] развивают и автоматизируют комплексную методологию исследования многокомпонентных солевых систем [4]. В отличие от ранних экспериментальных исследований в качестве единичного (подтверждающего) эксперимента в статье использовано «Мобильное малогабаритное устройство дифференциального термического анализа (ММУ ДТА)» [5,7].

Цель работы

Дифференциация системы в соответствии с п.п. 1 (1.1-1.3) и её подтверждение - п.п. 2 (2.1) алгоритма (табл.1).

Материалы и методы исследования

Исследования неорганических солей проводились с использованием инновационных технологий и экспериментально подтверждались на установке ММУ ДТА.

Ранее система Na, K // F, Cl, WO₄ была исследована частично [1,4].

Результаты исследования и их обсуждение

На рис.1 представлен граф, развёртка системы Na, K // F, Cl, WO₄, а на рис.2 – древо фаз исследуемой системы, полученные с применением автоматизированного программного комплекса [3].

Таблица 1

Универсальный алгоритм исследования многокомпонентных систем с использованием инновационных технологий

Уровень	Содержание уровня
	Постановка задачи исследования
	Анализ исходных данных, разработка плана исследования, выбор программных продуктов
0	<i>Нулевой информационный уровень-база данных</i>
0.1.	Моделирование фазовых равновесий систем низшей мерности с применением программного обеспечения
0.2.	Сопоставление и анализ данных моделирования и эксперимента для ранее изученных систем
0.3.	Проведение подтверждающего (уточняющего) эксперимента методом рентгенофазового анализа или дифференциального термического анализа на ММУ ДТА
0.4.	Формирование и использование автоматизированных баз данных для реализации задач моделирования топологической структуры и метрики МКС
1	<i>Первый информационный уровень – качественное описание системы</i>
1.1	Дифференциация системы на фазовые единичные блоки (ФЕБы) с применением разработанных программных продуктов
1.2	Автоматическое построение древа фаз МКС

Уровень	Содержание уровня
1.3	Проведение единичного подтверждающего (уточняющего) эксперимента методом рентгенофазового анализа или дифференциального термического анализа на ММУ ДТА
2	<i>Второй информационный уровень – количественное описание системы</i>
2.1	Расчёт характеристик невариантных равновесий с применением разработанных алгоритмов и программных продуктов, проведение единичного подтверждающего (уточняющего) эксперимента на ММУ ДТА
2.2	Определение характеристик моновариантных равновесий с применением разработанных алгоритмов и программ, проведение единичного подтверждающего (уточняющего) эксперимента на ММУ ДТА
2.3	Определение характеристик поливариантных равновесий расчетными или геометрическими методами с корректировкой по данным единичных экспериментов на ММУ ДТА
3.	<i>Построение модели фазового комплекса МКС</i>

Система Na, K // F, Cl, WO₄ имеет двойные соединения: D2 – NaF*2Na₂WO₄, D4 – NaCl*2Na₂WO₄, D6 – Na₂WO₄*K₂WO₄, D8 – KF*K₂WO₄. Стабильными диагоналями являются NaF – KCl и NaF – K₂WO₄. Соединения D4 и D8 – конгруэнтно плавящиеся соединения, соединения D2 и D6 – инконгруэнтно плавящиеся соединения. Эти данные были использованы для дифференциации системы в соответствии с программой [3].

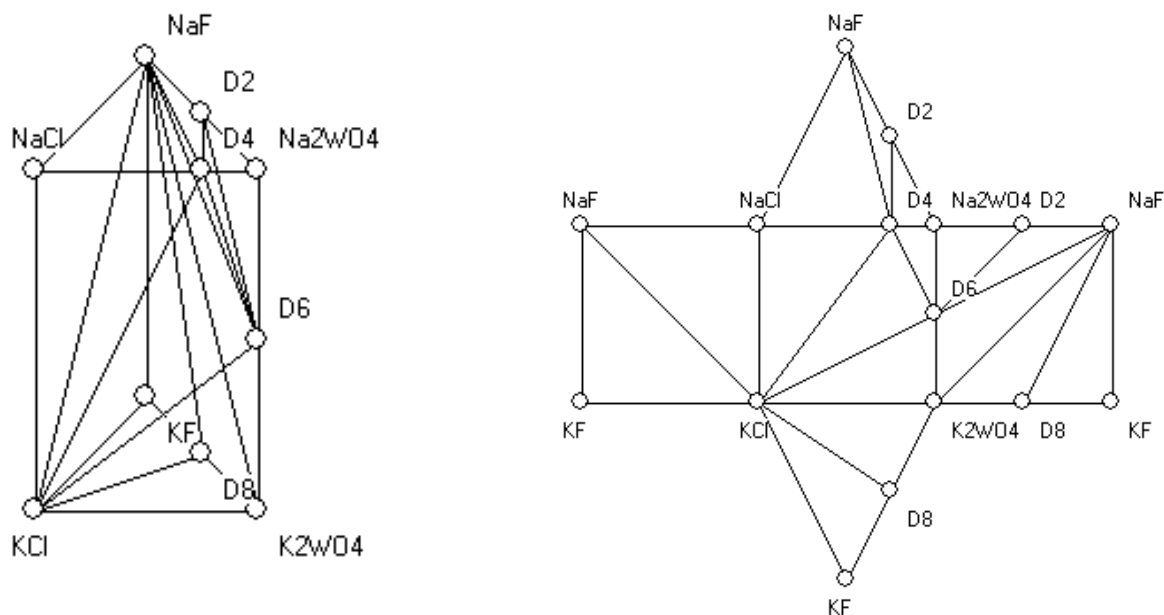


Рис.1. Граф (а) и развертка (б) системы Na, K // F, Cl, WO₄

В результате процедуры дифференциации выявлено семь фазовых единичных блоков (ФЕБов): 1. NaF-KF-KCl-D8; 2. NaF-K₂WO₄-KCl-D8; 3. Na₂WO₄-D4-D2-D6; 4. NaF-D4-D2-D6; 5. NaF-D4-KCl-D6; 6. NaF-K₂WO₄-KCl-D6; 7. NaCl-NaF-KCl-D4.

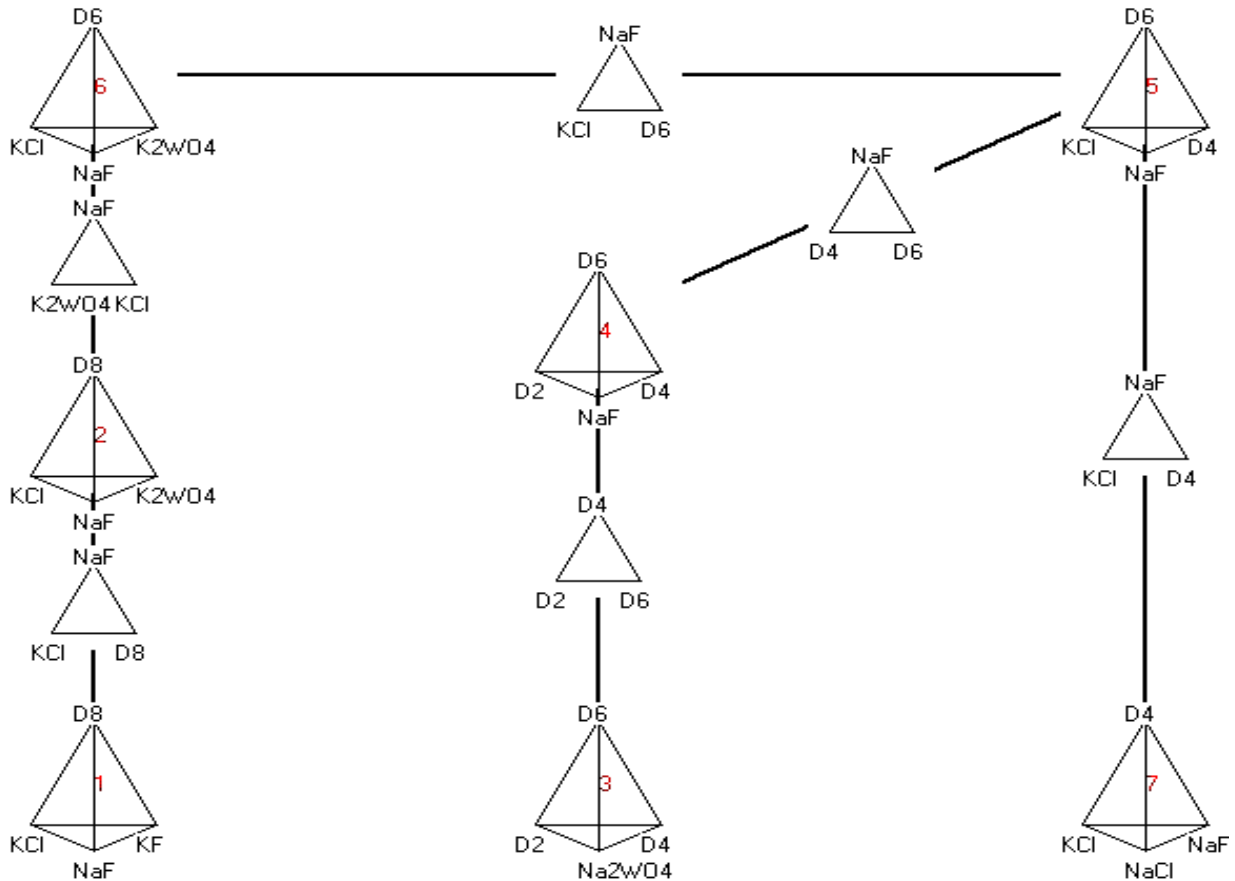


Рис.2. Древо фаз системы Na, K // F, Cl, WO₄

Для подтверждения достоверности дифференциации и древа фаз системы Na, K // F, Cl, WO₄ произведен расчет эвтектики стабильного треугольника системы NaF – KCl – K₂WO₄ (рис.3) в соответствии с методологией [1].

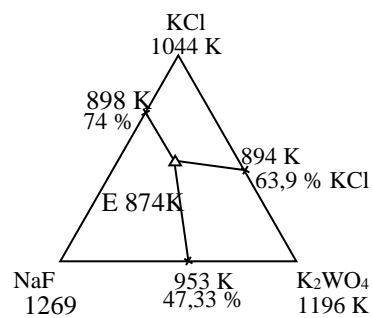


Рис.3. Стабильный треугольник системы NaF – KCl – K₂WO₄ (мол.%)

Данные по элементам ограничения стабильного треугольника NaF – KCl – K₂WO₄ (рис.3) и расчёт тройной эвтектики взяты из [1], термограмма которой представлена на рис.4.



Рис.4. Термограмма рассчитанного эвтектического состава стабильного треугольника системы NaF – KCl – K₂WO₄ (мол.%)

Наличие единичного пика термограммы ДТА (рис.4) при 874 К свидетельствует о том, что правильность дифференциации четверной взаимной системы Na, K // F, Cl, WO₄ доказана. Таким образом, отпадает необходимость проведения исследования фаз стабильного треугольника NaF – KCl – K₂WO₄ методом РФА.

Выводы:

1. С помощью инновационных технологий проведена дифференциация четверной взаимной системы Na, K // F, Cl, WO₄. Древо фаз состоит из семи фазовых единичных блоков и имеет разветвленную структуру.
2. В статье впервые приводится информация об эффективном использовании автоматизированного программного комплекса для дифференциации и построения древ фаз на примере реальной четырёхкомпонентной взаимной системы Na, K // F, Cl, WO₄.
3. Разработан и апробирован аппаратно - программный комплекс «Мобильное малогабаритное устройство дифференциального термического анализа (ММУ ДТА)
4. Показано, что важной составляющей инновационных методов исследования МКС является проведение единичного подтверждающего и уточняющего эксперимента методом ДТА. Такой подход выводит процесс исследования на качественно новый, инновационный уровень.

Список литературы

1. Моргунова О.Е, Трунин А.С. Электронный генератор фазовых диаграмм физико-химических систем. Монография. Труды Самарской научной школы по физико-химическому анализу многокомпонентных систем. Ч.II/ О.Е. Моргунова, А.С. Трунин. Самара: СамГТУ, 2005. с.91-93

2. Моргунова О.Е. Методология автоматизированного комплексного исследования многокомпонентных систем с применением моделирования и специализированного программного обеспечения / О.Е. Моргунова // Сб. трудов X Междун. Курнаковского совещания по физико-химическому анализу в 2-х томах. Самара: Самар. гос. техн. ун-т. 2013. Т. 1. С. 154-155.
3. Программный комплекс «Dif Pro Generator» (автоматизированный программный комплекс исследования четырёхкомпонентных взаимных систем) / Чуваков А.В., Лукиных В.А., Котляров Н.В., Трунин А.С., Климова М.В., Моргунова О.Е., Будкин А.В. / Зарегистрировано в ОФАП 28.09.2005, № 5180. Код программы по ЕСПД 02068396.00008-01.
4. Трунин А.С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем / Самара: Самар. гос. тех. ун-т, СамВен, 1997. 308с.
5. Трунин А.С. Мобильная малогабаритная установка дифференциального термического анализа с интерактивным управлением через ПК / А.С. Трунин, О.Е. Моргунова, Е.А. Катасонова, О.А. Грибенников, С.Е. Ломаева // Материалы IV Всероссийской с междун. участием научной Бергмановской конф. «Физико-химический анализ: состояние, проблемы, перспективы развития». Махачкала: Дагестанский гос. пед. ун-т. 2012. С. 76 – 79
6. Трунин А.С. Многокомпонентные солевые системы: методология исследования, достижения, перспективы (По материалам доклада на 68-х Курнаковских чтениях) / А.С. Трунин, О.Е. Моргунова // Журн. неорган. химии, 2012. Т. 57. № 8. С.1243-1250.
7. Трунин А.С. Дифференциальный термоанализатор нового поколения (Сб. тр. XIV межд.конф. по термическому анализу и калориметрии в России 23-28 сентября 2013 года.С-Петербург. гос техун-тет) // Трунин А.С., Моргунова О.Е., Катасонова Е.А., Кастерина Т.В., Косинский П.В. Санкт-Петербург.2013. С.409

Рецензенты:

Решетов В.А., д.т.н., профессор кафедры физической химии Института химии Саратовского государственного университета, г.Саратов.

Алдабергенов Г.К., д.х.н., профессор, зав.кафедрой физической химии, катализа и нефтехимии Казахского национального университета им. аль-Фараби, г. Алматы.

Виноградова М.Г., д.х.н., профессор, профессор кафедры естественнонаучных дисциплин, Тверской институт экологии и права, г.Тверь.