

Obsah

Poděkování:	2
Seznam použitých veličin:.....	3
Seznam zkratk:.....	4
Bibliografické citace:.....	4
Seznam obrázků:.....	5
Úvod.....	6
Rozbor řešené problematiky	6
Cíle řešení	7
1. TEORETICKÉ ZÁKLADY STUDIA FÁZOVÝCH DIAGRAMŮ.....	8
1.1. Fázový diagram.....	8
1.2. Gibbsův zákon fází	8
1.3. Druhy soustav	9
1.3.1. Jednosložkové soustavy.....	9
1.4. Kondenzované soustavy	11
2. METODY ZÍSKÁVÁNÍ FÁZOVÝCH DIAGRAMŮ SOUSTAV TAVENIN FLUORIDOVÝCH SOLÍ.....	13
2.1. Termická analýza soustavy	13
2.2. Stanovení fázového diagramu	14
2.3. Analýza experimentálních hodnot soustavy teoretickým výpočtem	15
2.4. Modely pro zápis závislosti teploty primární krystalizace složky na jejím obsahu v tavenině:	16
2.4.1. Temkinův ideální iontový roztok	16
2.4.2. Model ekvivalentních zlomků.....	16
2.4.3. Molekulový model.....	16
2.4.4. Komplexní sloučeniny v taveninových soustavách	17
2.4.5. Model předpokládající úplnou disociaci komplexních sloučenin při tavení	17
3. STUDIUM SOUSTAVY NaF – KF	21
3.1. Fyzikální vlastnosti a některé údaje o komponentách FD.....	21
3.1.1. NaF.....	21
3.1.2. KF	21
3.2. Údaje potřebné pro výpočet	21
3.2.1. Rozdělení soustavy NaF-KF na výpočtové úseky	22
3.2.2. Výpočtový úsek V_1	24
3.2.3. Výpočtový úsek V_2	25
3.2.4. Vypočtené hodnoty konstant koeficientů polynomu Gibbsovy dodatkové energie a hodnoty $R \cdot T \cdot \ln \gamma$	25
3.2.5. Výpočet koeficientů polynomu Gibbsovy dodatkové energie	26
3.3. Výpočet teplot primární krystalizace soustavy	28
3.3.1. Výpočtový úsek V_1	28
3.3.2. Výpočtový úsek V_2	29
3.3.3. Celková odchylka odvozených a vypočtených hodnot.....	30
3.3.4. Vypočtený fázový diagram	31
4. STUDIUM SOUSTAVY NaF – LiF.....	33
4.1. Fyzikální vlastnosti a některé údaje o komponentách FD.....	33
4.1.1. NaF.....	33
4.1.2. LiF.....	33
4.2. Údaje potřebné pro výpočet	33

4.3. Rozdělení soustavy NaF-LiF na výpočtové úseky.....	33
5. STUDIUM SOUSTAVY LiF-KF.....	40
5.1. Údaje potřebné pro výpočet	40
5.2. Rozdělení soustavy LiF-KF na výpočtové úseky	40
6. NÁVRH METODY PRO STANOVENÍ FÁZOVÉHO DIAGRAMU SOUSTAVY NaF - KF - LiF.....	47
6.0.1. Ternární soustava a její fázový diagram	47
6.1. Stanovení fázového diagramu	47
6.1.2. Návrh molárních koncentrací pro stanovení fázového diagramu a měření křivek chladnutí	48
6.1.3. Koncepce zařízení pro stanovení křivek chladnutí	48
6.2. Vhodnost zařízení pro stanovení křivek chladnutí	49
6.2.1. Vhodnost ohřevu a chlazení vzorku soli	49
6.2.2. Vhodnost konstrukčních materiálů	49
6.2.3. Vhodnost těsnosti zařízení a inertní atmosféry	49
6.2.4. Vhodnost termočlánku pro snímání teplot vzorku	49
6.2.5. Vhodnost snímání měřených dat	50
6.2.6. Bezpečnost práce	50
6.2.7. Konstrukční provedení měřícího zařízení	50
.....	52
6.2.8. Zapojení měřícího stendu	53
6.2.9. Blokové schéma napájení měřícího stendu.....	55
6.2.10. Další pomůcky pro potřeby experimentu.....	55
6.2.11. Čistota měřeného vzorku	56
6.2.12. Experimentální stanovení křivek chladnutí	56
6.3. Výpočet teplot primární krystalizace soustavy	56
Námět pro další práci	56
Závěr	57
Použitá literatura:	58

Poděkování:

Na tomto místě bych rád poděkoval svému vedoucímu panu Prof. Ing. Oldřich Matalovi, CSc za možnost vypracování tohoto zajímavého tématu diplomové práce a svému konzultantu Ing. Vladimíru Dvořákovi Ph.D. za neocenitelné rady a zkušenosti, díky nimž jsem mohl tuto práci dokončit.

.....
Hynek Mikula

Seznam použitých veličin:

Veličina	Jednotka	Název
a	[-]	aktivita složky v kapalně fázi
a[A(l)]	[-]	aktivita látky v kapalně fázi
a[A(s)]	[-]	aktivita látky v pevně fázi
f	[-]	počet fází v soustavě
l	[-]	počet složek v soustavě
m	[kg]	hmotnost
n	[mol]	počet molů látky v soustavě
n _k	[-]	počet koeficientů
p	[Pa]	tlak
p _k	[Pa]	kritický tlak
Q _{ochl}	[J]	teplo uvolněné z taveniny při ochlazení
Q _{skup}	[J]	teplo skupenské přeměny
s	[J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	měrná entropie
s _v	[-]	počet stupňů volnosti
t	[°C]	teplota
u	[J.kg ⁻¹]	měrná vnitřní energie
v	[kg.m ⁻³]	měrný objem
x	[-]	stupeň volnosti
x(i)	[-]	molární zlomek i-té složky v roztoku
A ₁	[-]	parametr funkce
A ₂	[-]	parametr funkce
G	[J.mol ⁻¹]	Gibbsova energie
l	[J]	entalpie
I _e	[A]	elektrický proud
L	[J]	skupenské teplo
L	[m]	charakteristický rozměr
L _i	[J]	skupenské teplo vnitřní
L _e	[J]	skupenské teplo vnější
K	[-]	rovnovážná konstanta
M	[g.mol ⁻¹]	molární hmotnost látky
Q	[J]	teplo
R	[J.mol ⁻¹ .K ¹]	univerzální plynová konstanta
S	[J.K ⁻¹]	entropie
S _R	[-]	koeficient
T	[K]	termodynamická teplota
T	[K]	teplota fázové přeměny
T _∞	[K]	teplota okolního prostředí
T _K	[K]	kritická termodynamická teplota

T_A^f	[K]	teplota tavení čisté látky
T_A	[K]	teplota krystalizace taveniny
T_{fus}	[K]	teoretická teplota krystalizace
U	[J]	vnitřní energie
γ	[-]	aktivitní koeficient
ΔG_m^E	[J.mol ⁻¹]	dodatková Gibbsová energie
ΔH_m	[J.kg ⁻¹]	reakční teplo soustavy
$\Delta_f H_a^\emptyset$	[J.mol ⁻¹]	entalpie tavení látky
$\Delta_f H_{sl}^\emptyset$	[J.mol ⁻¹]	entalpie tavení sloučeniny
$\Delta_f H^\emptyset$	[J.mol ⁻¹]	standardní reakční entalpie
ΔI	[J]	změna entalpie
ΔT	[K]	interval ochlazování soustavy
ΔT_c	[K]	celková odchylka vypočtených a naměřených hodnot
σ_k	[-]	standardní odchylka koeficientů

Seznam zkratk:

FD	fázový diagram
TFD	ternární fázový diagram
FS	fluoridová sůl

Bibliografické citace:

MIKULA, H. *Fázový diagram chladiva LiF-NaF-KF*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. XY s. Vedoucí diplomové práce prof. Ing. Oldřich Matal, CSc.

Seznam obrázků:

Obrázek 1	Fázový diagram čisté látky
Obrázek 2	Fázový diagram soustavy s eutektickým bodem
Obrázek 3a	Ochlazování soustavy s krystalizací čisté látky a tuhého roztoku
Obrázek 3b	Konstrukce Fázového Diagramu
Obrázek 4	Výpočtový fázový diagram binární soustavy NaF-KF
Obrázek 5	Výpočet koeficientu polynomu gibbsovy dodatkové energie
Obrázek 6	Odvozené a vypočtené hodnoty teplot primárních krystalizací soustavy NaF-KF
Obrázek 7	Konečná podoba fázového diagramu soustavy NaF-KF spolu z odvozenými body původního fázového diagramu.
Obrázek 8	Prostředí autorem vytvořeného softwaru iteračního výpočtu teplot primární krystalizace.
Obrázek 9	Výpočtový fázový diagram binární soustavy NaF-LiF
Obrázek 10	Výpočet koeficientu polynomu gibbsovy dodatkové energie
Obrázek 11	Odvozené a vypočtené hodnoty teplot primárních krystalizací soustavy NaF-LiF
Obrázek 12	Konečná podoba fázového diagramu soustavy NaF-LiF spolu z odvozenými body původního fázového diagramu.
Obrázek 13	Výpočtový fázový diagram binární soustavy KF-LiF
Obrázek 14	Výpočet koeficientu polynomu gibbsovy dodatkové energie
Obrázek 15	Odvozené a vypočtené hodnoty teplot primárních krystalizací soustavy LiF-KF
Obrázek 16	Konečná podoba fázového diagramu soustavy KF-LiF spolu z odvozenými body původního fázového diagramu.
Obrázek 17	Návrh bodů fázového diagramu pro změření křivek chladnutí
Obrázek 18	Konstrukce zařízení pro měření diagramu fluoridových solí
Obrázek 19	Celkový pohled na měřicí zařízení s vysunutou nosnou konstrukcí měřicího kelímku (model)
Obrázek 20	Detail horního víka s těsnící maticí termočláunku a nosnou konstrukcí pro uložení kelímku (model)
Obrázek 21	Konstrukční zapojení měřicího stendu
Obrázek 22	Blokové schéma elektrického zapojení stendu

Úvod

Rozbor řešené problematiky

Řešenou problematikou se v této práci rozumí měření a zpřesňování některých fyzikálních vlastností soustavy fluoridových solí. Proč se jaderná energetika zabývá fyzikálními vlastnostmi FS?

Odpovědí je použité jaderné palivo. Palivo vyňaté např. z tlakovodního reaktoru VVER 440 má zhruba toto složení: L[1]. 95% ^{238}U jež je štěpitelný rychlými neutrony, 1% štěpitelného izotopu ^{235}U , 1% štěpitelného izotopu ^{239}Pu a další tři procenta jsou tvořena produkty štěpení a aktinoidy, které jsou pro lehkovodní reaktory nevyužitelné. Jedním z řešení tohoto problému by mohly být Jaderné transmutory využívající látek separovaných z použitého jaderného paliva. V současné době se uvažují dvě hlavní varianty transmutoru, z nichž jedna počítá s palivem rozpuštěným v tzv. palivové fluoritové soli. Na tuto fluoridovou sůl je kladena celá řada požadavků. K nimž podle L[1] patří:

- Nízká teplota tavení
- Vysoká teplota varu
- Přijatelné termodynamické vlastnosti
- Nereaktivnost s vodou a párou
- Nízký tlak nasycených par
- Chemická stabilita
- Přijatelné korozní vlastnosti
- Přijatelná cena
- Přijatelná čistota
- Dostupnost

Z výše uvedeného seznamu je zřejmé, že najít tu nejvhodnější fluoridovou sůl nebude jednoduchou záležitostí. V této práci se proto budeme dále zabývat třemi fluoritovými solemi a prověřovat jednu z výše uvedených vlastností.

Cíle řešení

Existují dva hlavní cíle řešení:

1. Pomocí výpočtové metody zpřesnit naměřené hodnoty teplot primární krystalizace (jedná se tedy o první vlastnost z výše uvedeného seznamu, a to problematiku teploty tavení) vzájemných koncentrací složek binárních soustav fluoridových solí. Soustavy fluorid sodný – fluorid draselný, fluorid sodný – fluorid lithný a fluorid lithný – fluorid draselný.
2. Navrhnout metodu na laboratorní změření a následně metodu výpočtového zpřesnění ternárního fázového diagramu (viz. Kap. 4) soustavy všech tří výše uvedených fluoritových solí.

1. TEORETICKÉ ZÁKLADY STUDIA FÁZOVÝCH DIAGRAMŮ

1.1. Fázový diagram

Fázový diagram (též diagram skupenství) slouží k zobrazení závislostí stavových veličin termodynamické soustavy. Obvykle se používají diagramy $p - T$ (tj. závislost tlaku p na teplotě T), $p - V$ (tj. závislost tlaku p na objemu V), $T - V$ (tj. závislost teploty T na objemu V), ale také např. $T - S$ (tj. závislost teploty T na entropii S) popř. jiné. L[11]

1.2. Gibbsův zákon fází

Fázi definujeme jako homogenní část heterogenní soustavy oddělenou od ostatních fází ostrým fázovým rozhraním. Uvnitř fáze jsou vlastnosti ve všech místech stejné nebo se mění bod od bodu spojitě. Na fázovém rozhraní se mění vlastnosti skokem.

Příklady heterogenních soustav:

- voda, led
- voda, benzín
- nasycený roztok KCl (aq) a KCl (s)

Počet fází v soustavě udáváme symbolem f .

- v určité soustavě může být jen jediná plynná fáze
- dvě krystalické modifikace téže látky vedle sebe tvoří dvě fáze
- kondenzované soustavy jsou ty, které neobsahují plynnou fázi

Počet složek v soustavě značíme s . Složka je přítomná chemická látka. Obsahuje-li soustava (s) složek a f fází, je dosaženo minimální Gibbsovy energie tehdy, když má každá složka ve všech fázích stejnou hodnotu svého chemického potenciálu. Kdyby tomu tak nebylo, složka by přecházela do fáze, ve které je její potenciál. Obecná podmínka fázové rovnováhy proto může být zapsána sérií rovnic, které výše uvedené tvrzení o chemických potenciálech převedou do matematické podoby. Gibbsův zákon fází řeší vztah mezi počtem složek s , počtem fází f a počtem stupňů volnosti v , při dosažení fázové rovnováhy. Počet stupňů volnosti je počet intenzivních stavových veličin, které musíme zadat, aby soustava byla úplně a dokonale popsána. Nutné veličiny pro popis soustavy jsou především teplota a tlak. Kromě těchto dvou veličin jsou to koncentrace složek v jednotlivých fázích. V dané fázi postačuje znalost $s - 1$

koncentrací. Pro poslední složku ji není třeba znát, protože vyplývá z ostatních koncentrací. Celkem jde o $2 + f(s - 1)$ intenzivních veličin. Z podmínky rovnováhy řešením rovnic určíme $(f - 1)$ veličin. Kolik jich zbývá zadat, udává počet stupňů volnosti.

$$v = 2 + f(s - 1) - s(f - 1) = 2 - f + s$$

$$v + f = s + 2$$

1.3. Druhy soustav

1.3.1. Jednosložkové soustavy

Co je to fázový diagram a co z něho můžeme vyčíst, si ukážeme na jednoduchém příkladě fázového diagramu jednosložkové soustavy – na fázovém diagramu čisté látky.

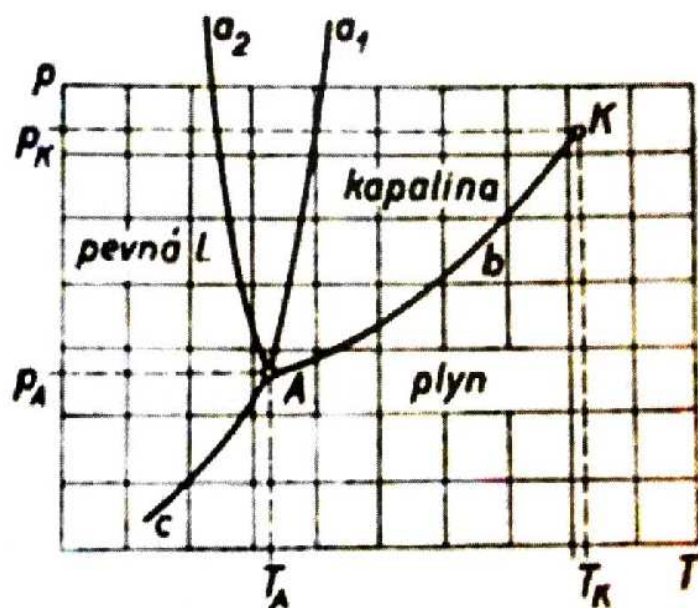
V soustavě obsahující jednu složku může být buď jediná fáze (tuhá, kapalná nebo plynná), dvě fáze v rovnováze (tuhá fáze – kapalina, tuhá fáze – plyn, kapalina – plyn, v některých případech 2 krystalické modifikace, tedy 2 tuhé fáze) nebo 3 fáze v rovnováze. Podle Gibbsova zákona fází pro tyto případy určíme počet stupňů volnosti:

$$v = s + 2 - f, \text{ odtud:}$$

$$f = 1 \Rightarrow v = 2$$

$$f = 2 \Rightarrow v = 1$$

$$f = 3 \Rightarrow v = 0$$



Obr. 1 Fázový diagram čisté látky

a1, a2 – křivky tání (tuhnutí), b – křivka vypařování (kondenzace),
c – křivka sublimace, A – trojný bod, K – kritický bod L[1]

Křivky tání (tuhnutí), ozn. a₁, a₂

V diagramu znázorňují koexistenci pevné a kapalné fáze. Podle fázového pravidla mají body ležící na křivce pouze jeden stupeň volnosti, při změně jednoho parametru (p nebo T) dochází ke změně parametru druhého. Rozlišuje se diagram typu síry (křivka a₁), kde objem tuhé fáze je menší než objem fáze kapalné, a diagram typu vody (křivka a₂), kde objem tuhé fáze je větší než objem fáze kapalné. Diagram typu síry je typický pro většinu látek.

Křivka vypařování (kondenzace), ozn. b

V diagramu znázorňuje koexistenci kapalné a plynné fáze. Body ležící na této křivce mají pouze jeden stupeň volnosti.

Křivka sublimace, ozn. c

V diagramu znázorňuje koexistenci pevné a plynné fáze. Body ležící na této křivce mají jeden stupeň volnosti.

Trojný bod, ozn. A

Je to společný bod pro všechny křivky. V tomto bodě koexistují v rovnovážném stavu všechny tři fáze čisté látky. Podle fázového pravidla nemá trojný bod žádný stupeň volnosti, jeho poloha ve fázovém diagramu je tedy přesně určena teplotou T_A a tlakem p_A .

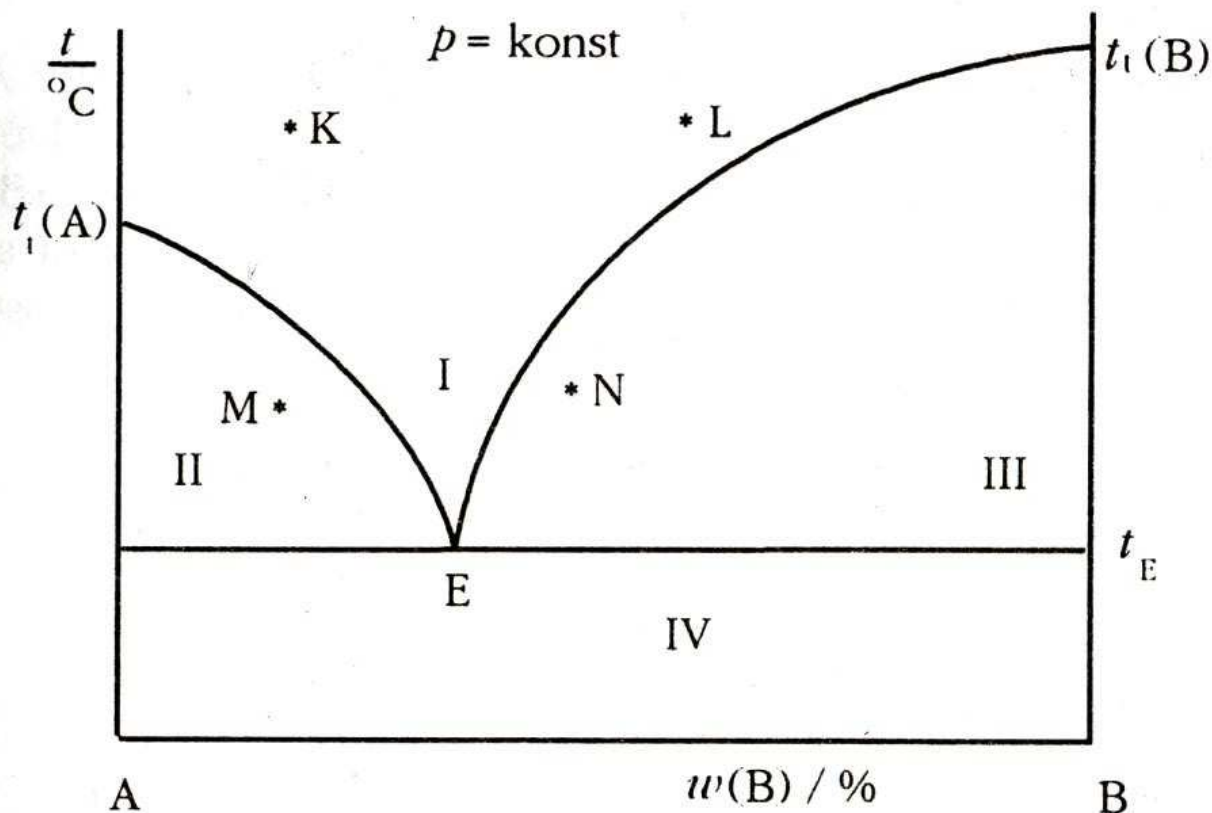
Kritický bod, ozn. K

Jeho souřadnice v diagramu udává kritický tlak p_K a kritická teplota T_K . Tento bod určuje maximální teplotu, při níž je kapalná fáze ještě schopná rovnovážné existence s plynem.

1.4. Kondenzované soustavy

Kondenzované soustavy jsou ty, ve kterých se nevyskytuje plynná fáze. Právě tyto kondenzované soustavy fluoritových solí alkalických kovů budou předmětem studia v této práci. Lze je dělit podle vzájemné mísitelnosti složek v kapalně a tuhé fázi.

Jsou-li složky dokonale mísitelné v obou fázích, popisují je fázové diagramy, které jsou obdobou diagramů dvousložkových soustav s rovnováhou mezi kapalnou a plynnou fází, např. Au - Ag, Co - Ni nebo NiO - MgO. Jsou-li složky dokonale mísitelné v kapalně fázi a nemísitelné v tuhé fázi, je typickým případem popisu jejich fázových rovnováh fázový diagram s **eutektickým bodem** (např. soustavy Bi - Cd, Sb - Pb, Si - Al).



Obr. 2 Fázový diagram soustavy s eutektickým bodem L[9]

Oblast I – každý bod této oblasti popisuje soustavu, ve které je jedna kapalná fáze obsahující složky A a B (např. bod K). Souřadnice bodu odpovídají teplotě a složení kapaliny.

Oblast II – oblast rovnováhy mezi čistou tuhou látkou A a kapalným roztokem. Soustava má při konstantním tlaku počet stupňů volnosti $v = s + 1 - f = 2 + 1 - 2 = 1$. Takovou soustavu popisuje bod M. X - ová souřadnice tohoto bodu nám udává složení soustavy bez ohledu na to, v jaké fázi se složka nachází (celkový hmotnostní zlomek složky B). Hmotnostní zlomek složky B v kapalně fázi najdeme jako x-ovou souřadnici průsečíku vodorovné přímky vedené bodem M a křivky oddělující oblast I a II.

Oblast III – oblast rovnováhy mezi čistou tuhou látkou B a kapalným roztokem. Obdobně jako předchozí soustava obsahuje 2 fáze v rovnováze. Soustava popsána bodem N má celkový hmotnostní zlomek složky B dán x-ovou souřadnicí tohoto bodu. Hmotnostní zlomek složky B v kapalině najdeme jako x-ovou souřadnici průsečíku vodorovné přímky vedené bodem N a křivky oddělující oblast I a III.

Oblast IV – zahrnuje soustavy s obsahem látek A a B jako tuhých nesmísených fází Eutektický bod nám udává eutektické složení soustavy a eutektickou teplotu. Eutektická teplota je nejnižší teplota, při které v uvedené soustavě může existovat kapalina.

2. METODY ZÍSKÁVÁNÍ FÁZOVÝCH DIAGRAMŮ SOUSTAV TAVENIN FLUORIDOVÝCH SOLÍ

V této diplomové práci se budeme zabývat třemi konkrétními fluoridovými solemi, využitelnými pro technologii MSR. Jsou to Fluorid Sodný (Sodium Fluoride) NaF, Fluorid Draselný (Potassium Fluoride) KF a Fluorid Lithný (Lithium Fluoride) LiF. Dále binárními fázovými diagramy těchto solí ve svých vzájemných kombinacích. Ukážeme si fyzikální podstatu a metodiku vzniku takových fázových diagramů a v samém závěru se podíváme blíže na ternární FD soustavy obsahující všechny tři komponenty. Fyzikální podstata a metodika stanovení fázových diagramů fluoridových solí má tři hlavní úseky:

1. *Termická analýza soustavy*
2. *Stanovení FD z experimentálních hodnot získaných při termické analýze*
3. *Analýza experimentálních hodnot soustavy teoretickým výpočtem*

2.1. Termická analýza soustavy

Pro stanovení teploty primární krystalizace (i dalších krystalizací) čisté komponenty i soustavy o zvoleném molárním složení využijeme tzv. křivek chladnutí a tuhnutí. Tyto křivky vyjadřují teplotní závislost termodynamické soustavy T při termodynamickém ději (ochlazování) na čase τ . V celém průběhu ochlazování se ze soustavy uvolňuje ochlazovací teplo q_{ochl} [J], jehož velikost je závislá na hmotnosti soustavy m [kg], na intervalu ochlazování ΔT [K] a na měrné tepelné kapacitě soustavy c_p [$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$].

$$q_{ochl} = mc_p \Delta T$$

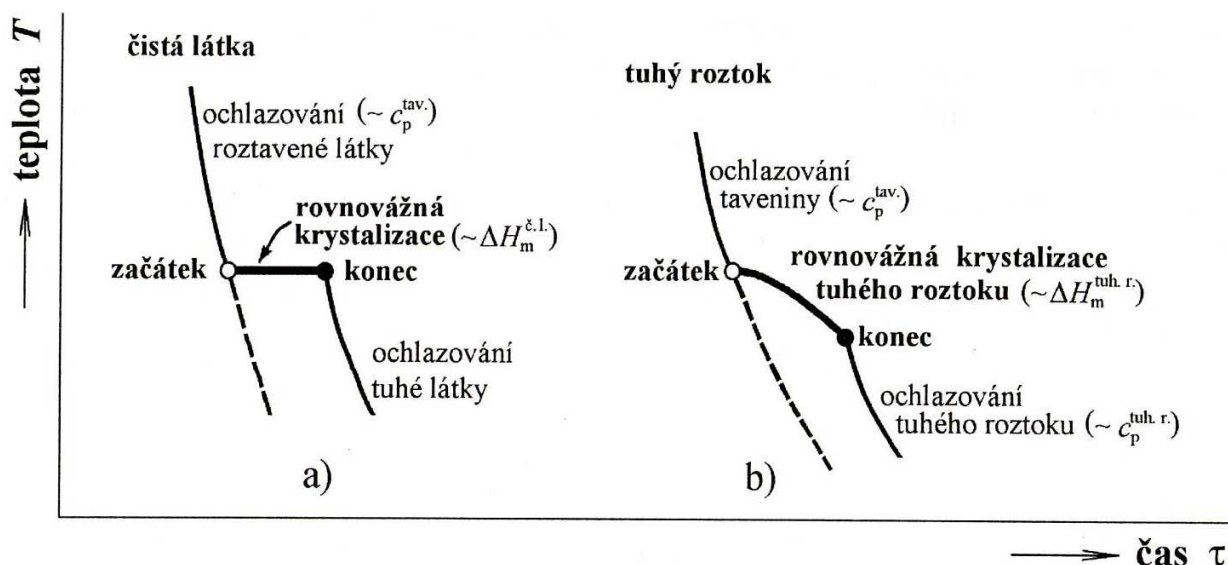
Rychlost snižování teploty soustavy je poměr q_{ochl} k chladicímu výkonu q [W]. Tato rychlost by měla být cca $2-3^\circ C \cdot min^{-1}$ [9]

V průběhu krystalizace (a dalších přeměn druhého druhu) se ze soustavy mimo ochlazovací teplo uvolňuje skupenské teplo q_{skup} [J], které závisí na hmotnosti vytvořené tuhé fáze m_s [kg] a na reakčním teple soustavy ΔH_m [$J \cdot kg^{-1}$] při teoretické teplotě krystalizace T_{fus} [K]

$$q_{skup} = m_s \Delta H_M$$

Toto teplo musí být rovněž odvedeno ze soustavy do okolního prostředí. To má za následek změnu rychlosti chladnutí a vznik prodlevy na křivce chladnutí. Její podoba závisí

na několika faktorech. Nejvýznamnější jsou rychlost ochlazování a množství uvolněného tepla při přeměně.



Obr. 3a Ochlazování soustavy s krystalizací čisté látky a tuhého roztoku L[9]

- Pro čistou složku A ($w_B = 0$) bude teplota spojitě klesat do bodu tání. Zde nastane teplotní prodleva, ve které látka tuhne. Pak křivka opět spojitě klesá při ochlazování tuhé fáze.
- Provedeme-li totéž se směsí látek A a B ($w_B = 0,2$), objeví se na křivce chladnutí zlom ve chvíli, kdy se začne vylučovat čistá tuhá látka A a prodleva se objeví při dosažení eutektické teploty.

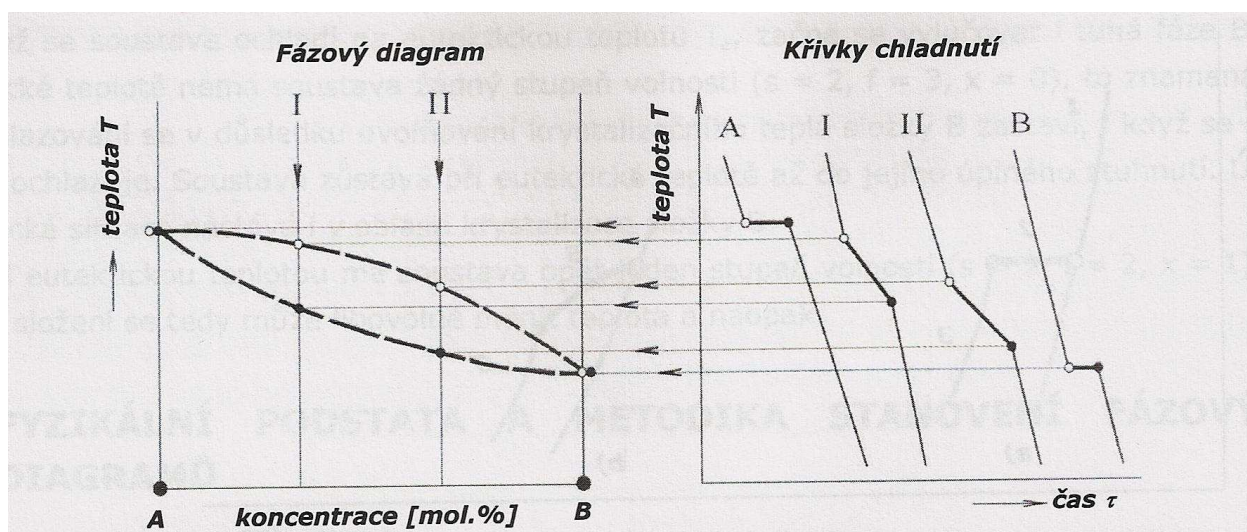
2.2. Stanovení fázového diagramu

Stanovení fázového diagramu se provede na základě získaných křivek chladnutí při termické analýze. Každá z křivek fázového diagramu vzniká tak, že se ke každému zvolenému molárnímu poměru jednotlivých složek soustavy přiřadí teplota krystalizace (prodleva na křivce chladnutí). Takto se proměří celý rozsah poměrů jednotlivých složek a z naměřených teplot se sestaví křivky krystalizací, které se znázorní ve fázovém diagramu. Obr. 2 Fázový diagram soustavy s eutektickým bodem.

Je-li naměřen dostatečný počet křivek chladnutí při různých molárních poměrech složek soustavy, je možné převést tyto křivky do diagramu, kde se na vodorovné ose vynáší molární složení a na svislé ose příslušné teploty krystalizace.

Příkladně jsou naměřeny čtyři křivky chladnutí soustavy s úplnou rozpustností složek v tuhém stavu (pro čisté látky A, B a směsi I, A II. S různými poměry složek) s odezvami primárních krystalizací (obr. 3b pravá část). Necht' na levé straně diagramu je vynesena čistá látka A, na pravé straně čistá látka B. Potom šipky představují konstrukci fázového diagramu z teplot primárních krystalizací naměřených pomocí křivek chladnutí.

Fyzikální princip metody je společný všem látkám, proto se tato metodika jeví vhodná i pro měření fázových diagramů fluoritových soli. Je však třeba přizpůsobit koncepci měřícího zařízení aby odolalo agresivnímu prostředí roztavených fluoridových solí.



Obr. 3b Konstrukce Fázového Diagramu L[9]

2.3. Analýza experimentálních hodnot soustavy teoretickým výpočtem

Jelikož hlavní náplní této práce je právě analýza experimentálních hodnot soustavy teoretickým výpočtem soustavy NaF-KF-LiF, budeme se v této kapitole už zabývat konkrétně touto soustavou. Soustava NaF-KF-LiF patří k soustavám, pro něž neplatí vztah (5.12) L[1]. Rovněž je možno konstatovat, že pro analýzu této soustavy FS výpočtovými metodami není stanoven vztah mezi teplotou primární krystalizace složky a jejím obsahem v soustavě, neboť neplatí (5.14) L[1]. Pro potřeby teoretické analýzy soustavy NaF-KF-LiF je zapotřebí použít některý z modelů popsanych v kap. 5.2.3 L[1].

2.4. Modely pro zápis závislosti teploty primární krystalizace složky na jejím obsahu v tavenině:

2.4.1. Temkinův ideální iontový roztok

Tento model při aplikaci na taveninové směsi obsahující ionty různého náboje neposkytuje správné výsledky. Důvodem je neplatnost postulátu že ionty se v roztoku mohou seskupovat bez ohledu na velikost jejich náboje.

2.4.2. Model ekvivalentních zlomků

Nedostatek Temkinova modelu se snaží řešit model ekvivalentních zlomků. Tento model předpokládá, že při záměně vícevalentního iontu menším iontem vznikají v tavenině vakance, které distribuují podobně jako ionty a přispívají ke změně směšovací entropie. Formálně je tedy možné aplikovat vztahy pro Temkinův model, ovšem s tím rozdílem, že za Temkinovy iontové zlomky se dosadí zlomky ekvivalentní. Viz. Kap. 5.2.3.2. Model ekvivalentních zlomků L[1].

2.4.3. Molekulový model

L[1] uvádí, že stabilní diagonálu v reciproční soustavě tvoří sloučeniny, z níž jedna je tvořena největším kationem a největším anionem, zatímco druhá obsahuje nejmenší kationt a nejmenší aniont zkoumaného systému. Tento experimentálně stanovený poznatek je důsledkem skutečnosti, že energie soustav složených z iontů je v rozhodující míře určena coulombovskými elektrostatickými silami, což potvrzuje zmíněnou stabilitu sloučenin.

Na základě této skutečnosti molekulový model předpokládá, že v ideální iontové tavenině se mezi sebou náhodně mísí iontové páry (předpokládá se úplná elektrolytická disociace molekul na iontové páry) místo iontů, jak předpokládají iontové modely.

Z fyzikálního hlediska se uvedený postup opírá o předpoklad, že v důsledku určujícího působení coulombovských sil bude v tavenině docházet k určitému přednostnímu uspořádání iontů. Směšovací entropie ideální roztavené směsi je potom určena náhodným mísením iontových párů, které v tavenině vznikají

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R(n_A \cdot \ln x_A + n_B \cdot \ln x_B)$$

Látková množství těchto iontových párů vyplývají z chemické rovnováhy mezi jednotlivými složkami taveniny. Vznik iontového páru je možné vyjádřit vztahem



a jeho aktivitu v ideálním roztoku

$$a (M_p A_q)_{\text{id}} = x [pM^{q+} \cdot qA^{p-}]$$

2.4.4. Komplexní sloučeniny v taveninových soustavách

Přítomnost podvojných sloučenin s nenulovým stupněm elektrolytické disociace výrazně ovlivňují fyzikálně – chemické vlastnosti taveninových soustav. Produkty disociace mohou být prchavé nebo chemicky aktivní, což může výrazně změnit poměry v soustavě.

Nevýhody této metody určování stupně disociace jsou:

- na určování stupně disociace termodynamickým výpočtem (z naměřených fázových diagramů, hustot tavenin a tlaku par) je jen nepřímá metoda
- při určování stupně disociace se předpokládá ideální chování taveninové soustavy
- vztahy používané touto metodou jsou pružné (při malé změně stupně disociace jsou vypočítané hodnoty takřka identické). [1]

2.4.5. Model předpokládající úplnou disociaci komplexních sloučenin při tavení

Základem modelu jsou následující postuláty [1]:

1. Jako ideální směs se předpokládá ideální roztok definovaný molekulovým modelem (existence iontových párů). Pokud v tuhé fázi existuje podvojná sloučenina, potom se předpokládá, že při tavení disociuje na své základní složky [vztah (5.33)] [1].
2. Existence komplexní sloučeniny v kapalně fázi je zahrnutá v neideálním chování soustavy. Chemický potenciál komplexní sloučeniny je vyjádřený jako formální příspěvek chemických potenciálů jejích složek.
3. Teplotní závislost molární dodatkové Gibbsovy energie soustavy je vyjádřena vztahem $\Delta G_m^E = \Delta H_m^E - T\Delta S_m^E$, kde molární dodatková entalpie a entropie jsou nezávislé na teplotě.

Nechť je dána soustava A – B, ve které při určitém poměru složek vzniká kongruentně se tavící sloučenina



kde m a n označují počty molů složek A a B . Model na základě postulátu 1 předpokládá, že sloučenina S při tavení úplně disociuje na složky A a B .

Aby se zabezpečilo, že při tavení 1 molu sloučeniny S , která úplně disociuje na složky A a B , vzniklé 1 mol taveniny obsahující složky A a B , je třeba transformovat vztah pro složení sloučeniny S na

$$S_1 = A_p B_q,$$

kde

$$p = \frac{m}{m+n} \quad q = \frac{n}{m+n}$$

neboť je zřejmé, že $p + q = 1$. Molární entalpie tavení sloučeniny S_1 $\Delta_f H_{S_1}^\phi$ se potom rovná

$$\Delta_f H_{S_1}^\phi = \frac{\Delta_f H_S^\phi}{m+n}$$

kde $\Delta_f H_S^\phi$ je entalpie tavení sloučeniny S .

Aktivita složek A a B se dají vyjádřit pomocí molárních zlomků složek x a jejich aktivních koeficientů γ vztahem (standardní stav čisté látky při teplotě a tlaku soustavy)

$$a(A) = x(A)\gamma(A) \quad a(B) = x(B)\gamma(B)$$

Aktivní koeficient $\gamma(A)$ složky A , resp. aktivní koeficient $\gamma(B)$ složky B je možné vypočítat pomocí molární dodatkové Gibbsovy energie podle vztahu L[2]

$$\ln \gamma(A) = \frac{1}{RT} \left[\frac{\partial (\sum n_i \Delta G_m^E)}{\partial n_A} \right]_{T, p, n_{j \neq i}} \quad \text{resp.} \quad \ln \gamma(B) = \frac{1}{RT} \left[\frac{\partial (\sum n_i \Delta G_m^E)}{\partial n_B} \right]_{T, p, n_{j \neq i}}$$

Sloučenina S_1 formálně dělí systém $A - B$ na dva subsystemy: $A - S_1$ a $S_1 - B$. Potom molární Gibbsova energie subsystemu ΔG_m^* (např. $A - S_1$) je

$$\Delta G_m^* = \Delta G_m - (1 - x_i^*) \Delta G_m^0$$

kde ΔG_m značí molární Gibbsovu energii soustavy $A - B$, x_i^* je molární zlomek původní složky i v subsystemu (např. složky A v subsystemu $A - S_1$), ΔG_m^0 znamená hodnotu molární Gibbsovy energie soustavy $A - B$ při složení čisté sloučeniny S_1 . Tento zápis znamená, že pro určení

hypotetické aktivity sloučeniny S_1 se použije jako standardní stav tavenina o složení čisté sloučeniny S_1 při teplotě a tlaku soustavy.

Za předpokladu, že chemický potenciál sloučeniny S_1 vzhledem k jejímu standardnímu stavu je

$$\mu(S_1) = p\mu(A) + q\mu(B)$$

potom se aktivita sloučeniny S_1 rovná

$$a(S_1) = \frac{x(A)^p x(B)^q \gamma(A)^p \lambda(B)^q}{x(A)_0^p x(B)_0^q \gamma(A)_0^p \gamma(B)_0^q}$$

kde $x(i)_0$ a $\gamma(i)_0$ jsou molární zlomky a aktivitní koeficienty složek A a B při složení čisté sloučeniny S_1 .

V binárních systémech se koncentrační závislost molární dodatkové entalpie dá popsat vztahem

$$\Delta H_m^E = x_1 x_2 (h_0 + h_1 x_2 + h_2 x_2^2 + h_3 x_2^3) \quad (2.10)$$

kde x_1 [-] je molární zlomek látky 1 v soustavě a x_2 [-] je molární zlomek látky 2 v soustavě. Pro entropii platí vztah

$$\Delta S_m^E = x_1 x_2 (s_0 + s_1 x_2 + s_2 x_2^2 + s_3 x_2^3) \quad (2.11)$$

Z těchto vztahů je možný výpočet molární dodatkové Gibbsovy energie klasickým termodynamickým vztahem

$$\Delta G_m^E = \Delta H_m^E - T \cdot \Delta S_m^E \quad (2.12)$$

V případech, kdy není známá závislost molární dodatkové entalpie (tzn. směšovací entalpie) na složení, je možné pro výpočet molární dodatkové Gibbsovy energie použít Redlich-Kisterův vztah ve tvaru

$$\Delta G_m^E = x_1 x_2 (g_0 + g_1 x_2 + g_2 x_2^2 + g_3 x_2^3) \quad (2.13)$$

Koeficienty h_i , s_i a g_i ve vztazích (2.10), (2.11) a (2.13) jsou parametry polynomu.

Při výpočtu soustavy pomocí tohoto modelu se dají použít různé údaje stanovené experimentálně (např. směšovací entalpie, fázový diagram, tlak par atd.), přičemž všechny tyto vlastnosti se popíší jednou sadou parametrů. Popis různých vlastností taveninových systémů je tedy termodynamicky konzistentní.

Termodynamický model popsany v této kapitole se dá všeobecně použít na jakýkoli taveninový systém. Dá se rovněž použít na snížení počtu experimentálních měření fázových rovnovah, kde není třeba důkladně proměřit celou soustavu, ale kde stačí pouze reprezentativní počet experimentálních bodů z jednotlivých oblastí dané soustavy.

Z experimentálně stanovených údajů se pomocí tohoto modelu vhodnou optimalizační metodou vypočítají koeficienty molární dodatkové Gibbsovy energie soustavy a následně se provede výpočet teplot primární krystalizace zkoumané soustavy. Vypočtené hodnoty se potom porovnají s hodnotami experimentálními. V případě, že odchylka vypočtených hodnot od hodnot experimentálních je velká, je třeba výpočtový postup optimalizovat s ohledem na termodynamické vlastnosti soustavy.

Na základě dat ze starších měření soustavy NaF-KF-LiF je patrné že v ní, ani v jedné z binárních kombinací této soustavy nedochází k tvorbě sloučenin. Pro vyjádření vztahu mezi aktivitou složky v kapalně fázi a jejím obsahem v soustavě je tedy třeba použít výpočtový model. V tomto případě je možno rozdělit FD na dva výpočtové úseky a počítat je odděleně, neboť nedochází ke tvorbě sloučenin vlivem tavení. Pro výpočet jednotlivých binárních FD soustavy NaF-KF-LiF je nejlépe použít model: Model předpokládající úplnou disociaci komplexních sloučenin při tavení. Aplikace daného modelu vyžaduje několik výpočtových kroků:

1. Pomocí hodnot ze starších experimentů se vypočtou koeficienty polynomu Gibbsovy dodatkové energie.
2. Za pomocí vypočtených koeficientů polynomu Gibbsovy dodatkové energie se iterační metodou dopočítá teplota primární krystalizace soustavy.
3. Vypočtené teploty primární krystalizace soustavy se vynesou do grafu a posoudí se přiřazení jednotlivých experimentálních bodů do výpočtového úseku.
4. Pomocí statistických metod se provede výpočet celkové odchylky měření.

3. STUDIUM SOUSTAVY NaF – KF

3.1. Fyzikální vlastnosti a některé údaje o komponentách FD

3.1.1. NaF

NaF je za normálního tlaku prášková látka bílé barvy. Její teplota tavení je 988°C L[5], její entalpie tavení $h^0 = 33597 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ a její entropie tavení $s^0 = 26,476 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Vyznačuje se dobrou stabilitou při vyšších teplotách. Rovněž je možné konstatovat, že na trhu je dobře dostupná i ve vysoké čistotě a její cena je přijatelná. Proto je jako kandidát pro chladivo transmutoru využitelná zejména jako jedna z komponent vícesložkových soustav. V minulosti byla NaF v soustavě s NaBF_4 testována jako II. Sůl ve smyčce MSRE v ORNL pro projekt MSBR. NaF je rovněž využita i v jiných soustavách. Jednou z nich je námi blíže zkoumána soustava $\text{LiF}+\text{NaF}+\text{KF}$.

3.1.2. KF

Fluorid draselný KF je na rozdíl od fluoridu sodného velmi dobře rozpustný ve vodě a na vzduchu se rozplývá. Dá se však srazit přidáním lihu. Získáme jej tak jako dihydrát $\text{KF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, který taje ve své krystalové vodě asi při 46°C . Bezvodá sůl taje při 848°C L[8] 858°C L[3] a vře asi při 1503°C . L[3]. Její entalpie tavení $h_0 = 27196 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ a její entropie tavení $s^0 = 24,046 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Krystaluje krychlově (hustota $2,48 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Jeho vodný roztok reaguje zásaditě, stejně jako roztok fluoridu sodného. Z roztoků obsahujících kyseliny fluorovodíkové krystaluje hydrofluorid draselný (kyselý fluorid draselný) KHF_2 (hustoty $2,37 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), po jehož vyžhání zbývá normální sůl. Z bezvodého kapalného fluorovodíku získal Moissan také adiční sloučeniny se 2 až 3 molekulami HF: $\text{KF} \cdot 2 \text{HF}$ a $\text{KF} \cdot 3 \text{HF}$. Vedle nich existují ještě $\text{KF} \cdot 2\frac{1}{2} \text{HF}$ a $\text{KF} \cdot 4 \text{HF}$ (Candy, 1934). L(4) Jeho dostupnost na trhu je obdobná jako u NaF a však většinou je k dostání jako dihydrát. Pro technologii MSR využitelný v soustavě $\text{LiF}+\text{NaF}+\text{KF}$.

3.2. Údaje potřebné pro výpočet

Pro výpočet FD podle zvoleného modelu je třeba získat jednak teploty tavení soustavy T_f při různých poměrech složek, entalpie a entropie tavení $\Delta_f H^{\ominus}$ a ΔS_A čistých látek. Co se týče entropie a entalpie jsou tyto údaje docela dobře dostupné hned v několika literárních pramenech. Pro potřeby této práce byly zvoleny údaje z literatury L[6], L[7] a L[3]. Pro potřeby

teplot tavení (data z experimentu) byly odvozeny fázové diagramy jednotlivých binárních soustav všech tří komponent z nalezeného ternárního diagramu LiF-NaF-KF.

Látka	Teplota tavení /°C	Literatura	Teplota tavení /K	Literatura	Entalpie tavení J.mol ⁻¹	Literatura	Entropie tavení J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	Literatura
NaF	990,0	L[7]	1263,2	L[7]				
	995,9	L[6]	1269,0	L[6]	33597	L[6]	26,476	L[6]
KF	856,0	L[7]	1129,2	L[7]				
	857,9	L[6]	1131,0	L[6]	27196,0	L[6]	24,0	L[6]
	858,0	L[3]	1131,2	L[3]				

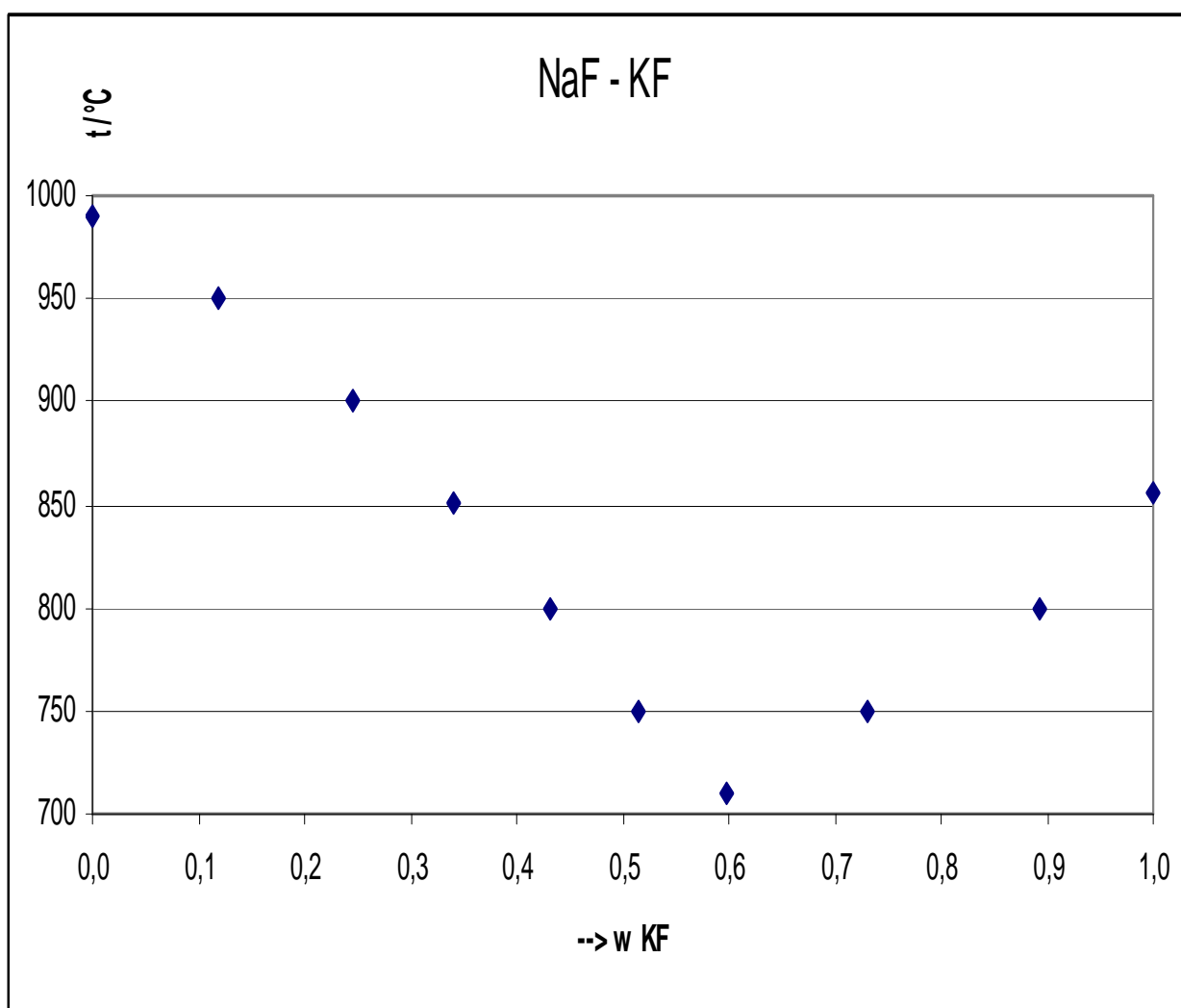
Tab. 1 Teploty tavení, entropie tavení a entalpie tavení čistých komponent NaF-KF žlutá pole označují hodnoty veličin použitých ve výpočtech

3.2.1. Rozdělení soustavy NaF-KF na výpočtové úseky

Zkoumaný FD soustavy NaF-KF je z pohledu výpočtu koeficientu dodatkové Gibsovy energie rozdělit na dva úseky. První úsek je oblast čisté látky NaF vedoucí od 100% NaF až po předpokládané eutektikum soustavy v bodě o obsahu 40% NaF. Na tomto úseku bylo odvozeno 6 bodů pro výpočet koeficientu dodatkové Gibsovy energie. Druhý úsek je oblast čisté látky KF vedoucí od eutektika 40% NaF (60% KF) do 100% KF. Na tomto úseku byly odvozeny tři body pro výpočet. Teploty tavení čistých látek se do výpočtu nezahrnují.

Výpočtový úsek	NaF-KF				
	p.č.	mol% NaF	mol% KF	t[°C]	T[K]
v1	1	1,00	0,00	990	1263,15
	2	0,88	0,12	950	1223,15
	3	0,75	0,25	900	1173,15
	4	0,66	0,34	850	1123,15
	5	0,57	0,43	800	1073,15
	6	0,49	0,51	750	1023,15
	7	0,40	0,60	710	983,15
v2	8	0,27	0,73	750	1023,15
	9	0,11	0,89	800	1073,15
	10	0,00	1,00	856	1129,15

Tab. 2 Výpočtové úseky a jednotlivé body binárního fázového diagramu NaF-KF odvozeného z ternárního diagramu NaF-KF-LiF nalezeného v L[7]



Obr. 4 Výpočtový fázový diagram binární soustavy NaF-KF

3.2.2. Výpočtový úsek V_1

Výpočtový úsek V_1 (88 – 40)mol.% NaF. V tomto úseku bylo pro výpočet stanoveno 7 bodů (teplota tavení čisté látky NaF se do výpočtu nezahrnuje). Je tedy možné sestavit sedm rovnic pro koeficienty polynomu Gibbsovy dodatkové energie.

Jako příklad výpočtu koeficientu polynomu aktivitních koeficientů byla sestavena rovnice koeficientů pro odvozený bod 0,88 mol.% NaF (12 mol.% KF).

Pro logaritmus aktivity odvozeného bodu platí

$$\ln a_{0,88} = \frac{\Delta fH_1^\phi}{R} \left(\frac{1}{T_1^f} - \frac{1}{T_{1(0,88)}} \right) = \frac{33579}{8,314} \left(\frac{1}{1263,15} - \frac{1}{1223,15} \right) = -0,1046$$

(3.1)

Kde $T_{1(0,88)}$ [K] je teplota tavení bodu 88 mol.% NaF. Pro aktivitní koeficient γ platí vztah

$$\ln \gamma_{(0,88)} = \ln a_{(0,88)} - \ln x_{(0,88)} = -0,1046 + 0,127561 = 0,0229$$

Po vynásobení R a T se získá hodnota

$$RT_{(0,88)} \ln \gamma_{(0,88)} = 8,314 \cdot 1223,15 \cdot 0,0229 = 233,29278$$

což je levá strana vztahu (3.2a). Pravá strana vztahu (3.2a) se vyčíslí jako

$$\begin{aligned} g_0 x_2 (1 - x_1) + g_1 x_2^2 (1 - 2x_1) + g_2 x_2^3 (1 - 3x_1) + g_3 x_2^4 (1 - 4x_1) = \\ g_0 \cdot 0,12 \cdot (1 - 0,88) + g_1 \cdot 0,12^2 \cdot (1 - 2 \cdot 0,88) + g_2 \cdot 0,12^3 \cdot (1 - 3 \cdot 0,88) + g_3 \cdot 0,12^4 \cdot (1 - 4 \cdot 0,88) = \\ 0,0143g_0 - 0,0109g_1 - 0,0028g_2 - 0,00052g_3 \end{aligned}$$

Po dosažení hodnot levé i pravé strany do vztahu (3.2a) vyjde vztah popisující odvozený bod 88 mol.% NaF ve tvaru

$$0,0143g_0 - 0,0109g_1 - 0,0028g_2 - 0,00052g_3 = 233,29$$

Analogicky se sestaví vztahy popisující ostatní odvozené body v úseku V_1 . Výsledné konstanty koeficientů g_{0-3} a hodnoty $R \cdot T \cdot \ln \gamma$ pro úsek V_1 jsou zobrazeny v tab. 3.

3.2.3. Výpočtový úsek V₂

Výpočtový úsek V₂ (89 – 60)mol.% KF. V tomto úseku byly pro výpočet stanoveny 2 body (teplota tavení čisté látky KF se do výpočtu nezahrnuje). Je tedy možné sestavit dvě rovnice pro koeficienty polynomu Gibbsovy dodatkové energie.

Jako příklad výpočtu koeficientu polynomu aktivitních koeficientů byla sestavena rovnice koeficientů pro odvozený bod 89 mol.% KF (11 mol.% NaF).

Pro logaritmus aktivity odvozeného bodu platí

$$\ln a_{0,89} = \frac{\Delta_f H_2^\phi}{R} \left(\frac{1}{T_2^f} - \frac{1}{T_{1(0,89)}} \right) = \frac{27196}{8,314} \left(\frac{1}{1129,15} - \frac{1}{1073,15} \right) = -0,1512$$

Kde T_{1(0,89)} [K] je teplota tavení bodu 89 mol.% KF. Pro aktivitní koeficient γ platí vztah

$$\ln_{\gamma(0,89)} = \ln a_{(0,89)} - \ln x_{(0,89)} = -0,1512 + 0,114048 = -0,0371$$

Po vynásobení R a T se získá hodnota

$$RT_{(0,88)} \ln_{\gamma(0,88)} = 8,314 \cdot 1129,15 \cdot (-0,0371) = -331,2298$$

což je levá strana vztahu (3.2b). Pravá strana vztahu (3.2b) se vyčíslí jako

$$\begin{aligned} &g_0 x_1 (1 - x_2) + 2g_1 x_1 x_2 (1 - x_2) + 3g_2 x_1 x_2^2 (1 - x_2) + 4g_3 x_1 x_2^3 (1 - x_2) = \\ &g_0 \cdot 0,11 \cdot (1 - 0,89) + 2g_1 \cdot 0,11 \cdot 0,89 \cdot (1 - 0,89) + 3g_2 \cdot 0,11 \cdot 0,89^2 \cdot (1 - 0,89) \\ &+ 4g_3 \cdot 0,11 \cdot 0,89^3 \cdot (1 - 0,89) = \\ &0,0116g_0 + 0,0207g_1 + 0,0277g_2 + 0,033g_3 \end{aligned}$$

Po dosazení hodnot levé i pravé strany do vztahu (3.2b) vyjde vztah popisující odvozený bod 89 mol.% KF ve tvaru

$$0,0116g_0 + 0,0207g_1 + 0,0277g_2 + 0,033g_3 = -331,23$$

Analogicky se sestaví vztahy popisující ostatní odvozené body v úseku V₂. Výsledné konstanty koeficientů g₀₋₃ a hodnoty R·T·ln γ pro úsek V₂ jsou zobrazeny v tab. 3

3.2.4. Vypočtené hodnoty konstant koeficientů polynomu Gibbsovy dodatkové energie a hodnoty R·T·ln γ

Vypočtené konstanty k₀, k₁, k₂ a k₃ koeficientu polynomu Gibbsovy dodatkové energie a součin R·T·ln γ jsou pro jednotlivé výpočtové úseky V₁, V₂ zobrazeny v tab. 3.

úsek	mol.% NaF	k_0 (.g ₀)	k_1 (.g ₁)	k_2 (.g ₂)	k_3 (.g ₃)	R·T·ln γ_{odv}
V ₁	0,88	0,014343	-0,010907	-0,002818	-0,000519	233,2928
	0,75	0,060275	-0,030679	-0,018697	-0,007331	353,8953
	0,66	0,116498	-0,036972	-0,038810	-0,022186	174,9951
	0,57	0,185880	-0,025600	-0,056626	-0,044068	-20,4338
	0,49	0,265194	0,007940	-0,062150	-0,066117	-228,6596
	0,40	0,358564	0,070854	-0,043713	-0,077757	17,8594
V ₂	0,27	0,072609	0,106088	0,116252	0,113235	117,7500
	0,11	0,011617	0,020731	0,027744	0,033005	-331,2298

Tab. 3 Vypočtené hodnoty konstant koeficientů g₀,g₁,g₂,g₃ a R·T·ln γ_{odv}

3.2.5. Výpočet koeficientů polynomu Gibbsovy dodatkové energie

Nechť hodnoty v tab. 3 společně s koeficienty g₀, g₁, g₂, g₃ tvoří matici ve tvaru

$$y_1 = g_0 k_{0,1} + g_1 k_{1,1} + g_2 k_{2,1} + g_3 k_{3,1}$$

$$y_2 = g_0 k_{0,2} + g_1 k_{1,2} + g_2 k_{2,2} + g_3 k_{3,2}$$

⋮

$$y_n = g_0 k_{0,n} + g_1 k_{1,n} + g_2 k_{2,n} + g_3 k_{3,n}$$

Jelikož počet rovnic je větší než počet neznámých (4), je zapotřebí zredukovat počet rovnic.

K redukci se použije soustavy rovnic ve tvaru L[1]

$$g_0 \sum_i k_{0,i}^2 + g_1 \sum_i k_{0,i} k_{1,i} + g_2 \sum_i k_{0,i} k_{2,i} + g_3 \sum_i k_{0,i} k_{3,i} = \sum_i k_{0,i} y_i$$

$$g_0 \sum_i k_{0,i} k_{1,i} + g_1 \sum_i k_{1,i}^2 + g_2 \sum_i k_{1,i} k_{2,i} + g_3 \sum_i k_{1,i} k_{3,i} = \sum_i k_{1,i} y_i$$

$$g_0 \sum_i k_{0,i} k_{2,i} + g_1 \sum_i k_{1,i} k_{2,i} + g_2 \sum_i k_{2,i}^2 + g_3 \sum_i k_{2,i} k_{3,i} = \sum_i k_{2,i} y_i$$

$$g_0 \sum_i k_{0,i} k_{3,i} + g_1 \sum_i k_{1,i} k_{3,i} + g_2 \sum_i k_{2,i} k_{3,i} + g_3 \sum_i k_{3,i}^2 = \sum_i k_{3,i} y_i$$

(3.4)

Aplikací (3.4) vyjde soustava rovnic pro výpočet koeficientů polynomu Gibbsovy dodatkové energie ve tvaru

$$0,256265 \cdot g_0 + 0,024384 \cdot g_1 - 0,039607 \cdot g_2 - 0,048035 \cdot g_3 = - 8,268555$$

$$0,024384 \cdot g_0 + 0,019850 \cdot g_1 + 0,019850 \cdot g_2 + 0,008842 \cdot g_3 = - 14,273380$$

$$-0,039607 \cdot g_0 + 0,012806 \cdot g_1 + 0,025128 \cdot g_2 + 0,025083 \cdot g_3 = 5,020789$$

$$-0,048035 \cdot g_0 + 0,008842 \cdot g_1 + 0,025083 \cdot g_2 + 0,026817 \cdot g_3 = 10,433240$$

Výpočet autor provedl pomocí Gausovy eliminační metody v matematickém Softwaru Maple 7.

Hodnoty koeficientu polynomu Gibbsovy dodatkové energie jsou

```

Výpočet koeficientu Gibbsovy dodatkové energie

> with(LinearAlgebra):
> A:=-Matrix([[0.256265,0.024384,-0.039607,-0.048035],[0.024384,0.019850,0.019850,0.008842],[-0.039607,0.012806,0.025128,0.025083],[-0.048035,0.008842,0.025083,0.026817]]);

      A =
      [ 0.256265  0.024384 -0.039607 -0.048035
        0.024384  0.019850  0.019850  0.008842
        -0.039607 0.012806  0.025128  0.025083
        -0.048035 0.008842  0.025083  0.026817 ]

Matice konstant u koeficientu dodatkové Gibbsovy energie

> V:=-Matrix([[-8.3],[ -14.3],[ 5.0],[ 10.4]]);

      V =
      [ -8.3
        -14.3
         5.0
        10.4 ]

Vektor pravých stran

> (A)^(-1);

      [ 6.29043686122089784  11.1093504733399922  -97.2603295205627774  98.5760190590949606
        1.40268566871907296  -66.1341524364801785  454.952322690964764  -401.216874673423149
        -23.9010305118473526  144.486924389374224  -327.508634061126600  215.880213374643062
        33.1606121592496948  -93.4395979650382174  -17.8875078345268080  144.226993671546495 ]

Inverzní matice k matici konstant u koeficientu dodatkové Gibbsovy energie

> A^(-1) . V;

      [ 327.814612894878450
        -963.817794357478760
        -1260.17341672906378
         2471.47636498972362 ]

> |
[ Řešení soustavy koeficienty dodatkové Gibbsovy energie

```

Obr. 5 Výpočet koeficientu polynomu gibbsovy dodatkové energie

g_0	g_1	g_2	g_3
327,815	-963,818	-1260,17	2471,476

Tab. 4 Koeficienty polynomu Gibbsovy dodatkové energie

Hodnoty $R \cdot T \cdot \ln \gamma_{\text{odv}}$ získané pomocí odvozených hodnot a hodnoty $R \cdot T \cdot \ln \gamma_{\text{vyp}}$ vypočtené pomocí koeficientů g_0 , g_1 , g_2 a g_3 jsou zobrazeny v tab. 5

úsek	mol.% NaF	R·T·ln γ_{odv}	R·T·ln γ_{vyp}
V1	0,88	233,2928	17,48406397
	0,75	353,8953	54,76967411
	0,66	174,9951	67,89954219
	0,57	-20,4338	48,05230528
	0,49	-228,6596	-5,803749662
	0,40	17,8594	-87,83572432
V2	0,27	117,7500	54,91410534
	0,11	-331,2298	30,43669881

Tab. 5 Hodnoty R·T·ln γ_{odv} získané pomocí odvozených hodnot a hodnoty R·T·ln γ_{vyp} vypočtené pomocí koeficientů g_0 , g_1 , g_2 a g_3

3.3. Výpočet teplot primární krystalizace soustavy

Výpočet teplot primární krystalizace soustavy autor opět rozdělil na výpočtové úseky podle obr. 4. Pro výpočet teplot primárních krystalizací soustavy (s ohledem na výpočtový modul) autor zvolil krok 1mol.%.

3.3.1. Výpočtový úsek V₁

Jedná se o výpočtový úsek čisté složky soustavy při výpočtu teplot primárních krystalizací v tomto výpočtovém úseku. Autor vycházel ze vztahu (3.2a) ve tvaru

$$RT \ln \gamma(1) = g_0 x_2 (1 - x_1) + g_1 x_2^2 (1 - 2x_1) + g_2 x_2^3 (1 - 3x_1) + g_3 x_2^4 (1 - 4x_1) \quad (3.2a)$$

Z tohoto vztahu je nyní možné pomocí koeficientů g_0 , g_1 , g_2 a g_3 vypočtených v předchozí kapitole vyčíslit pravou stranu vztahu pro určité hodnoty X_1 a X_2 .

Na levé straně vztahu (3.2a) se zvolí teplota T, která se bude nazývat teplota volená (ozn. T_v). Dále se vyčíslí hodnota aktivního koeficientu soustavy $\ln \gamma(1)$ jako

$$\ln \gamma(1) = \frac{g_0 x_2 (1 - x_1) + g_1 x_2^2 (1 - 2x_1) + g_2 x_2^3 (1 - 3x_1) + g_3 x_2^4 (1 - 4x_1)}{RT_v}$$

V dalším kroku výpočtu se stanoví logaritmus aktivity látky 1 $\ln a(1)$ jako

$$\ln a(1) = \ln x(1) + \ln \gamma(1)$$

Z LeChaterierovy – Šrederovy rovnice (5.6 L[1]) vyjádří teplota primární krystalizace soustavy, která bude označena teplota výpočtová (ozn. T_{vyp}) jako

$$T_{vyp} = \frac{1}{\frac{1}{T_{fus}} - \frac{\ln a(1)R}{\Delta H_{fus}}}$$

Potom je nutné teplotu volenou a vypočtenou porovnat. Musí platit

$$T_v \approx T_{vyp}$$

S určitou maximální odchylkou, kterou autor zvolil 0,1K. Je-li odchylka T_v a T_{vyp} větší, než zvolená, je třeba upravit hodnotu T_v a celý výpočet opakovat.

Vybrané vypočtené hodnoty teplot primární krystalizace soustavy jsou zobrazeny v tab. 6, vypočtený průběh teplot primární krystalizace soustavy je zobrazen na obr. 6

3.3.2. Výpočtový úsek V₂

Postup výpočtu pro výpočet teplot primárních krystalizací v tomto úseku je téměř identický, jako v kap. (3.3.1). Rozdíl je pouze v použití vztahu pro výpočet aktivního koeficientu $\gamma(2)$, který byl vypočten podle vztahu (3.2b) ve tvaru

$$RT \ln \gamma(2) = g_0 x_1 (1 - x_2) + 2g_1 x_1 x_2 (1 - x_2) + 3g_2 x_1 x_2^2 (1 - x_2) + 4g_3 x_1 x_2^3 (1 - x_2) \quad (3.2b)$$

Zbýlá část výpočtu byla provedena podle kap. (3.3.1). Vybrané vypočtené hodnoty teplot primárních krystalizací jsou zobrazeny v tab. 6 V tabulce jsou rovněž zobrazeny teploty primárních krystalizací soustavy stanovené z TFD a jejich odchylka od hodnot vypočtených.

Odvozené a naměřené teploty primárních krystalizací soustavy jsou zobrazeny ve FD na obr. 6.

Výpočtový úsek	p.č.	NaF	KF	t_{odv}	T_{odv}	t_{vyp}	T_{vyp}	$\Delta T(T_{odv} - T_{vyp})$
		x	x	°C	K	°C	K	°C, K
V1	1	1,00	0,00	990	1263,15	990,00	1263,15	0,00
	2	0,88	0,12	950	1223,15	942,15	1215,30	7,85
	3	0,75	0,25	900	1173,15	887,75	1160,90	12,25
	4	0,66	0,34	850	1123,15	847,10	1120,25	2,90
	5	0,57	0,43	800	1073,15	802,81	1075,96	-2,81
	6	0,49	0,51	750	1023,15	759,68	1032,83	-9,68
	7	0,40	0,60	710	983,15	706,19	979,34	3,81
V2	8	0,27	0,73	750	1023,15	747,44	1020,59	2,56
	9	0,11	0,89	800	1073,15	813,63	1086,78	-13,63
	10	0,00	1,00	856	1129,15	856,00	1129,15	0,00

Tab. 6 Odvozené a vypočtené teploty primárních krystalizací soustavy NaF-KF

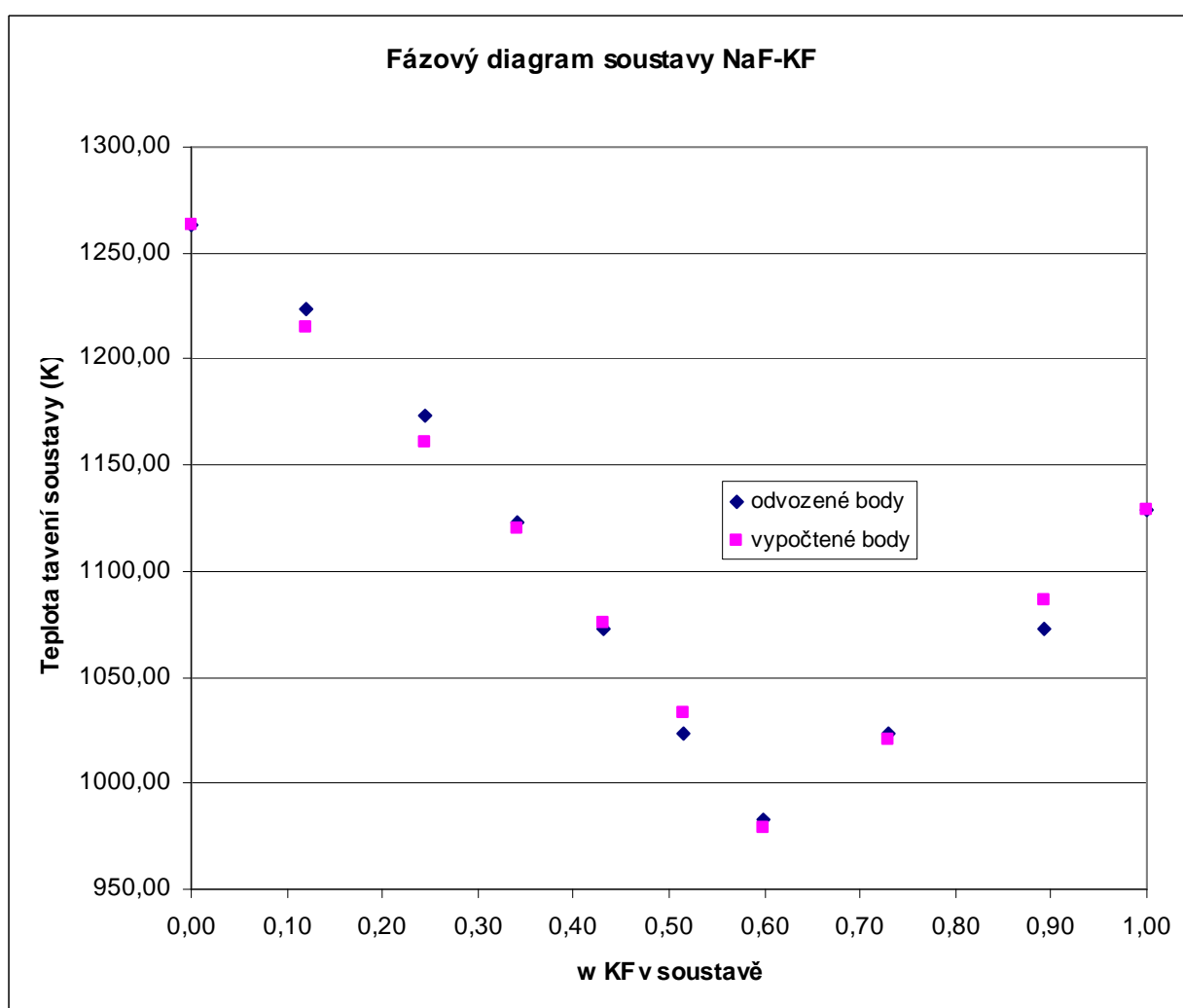
3.3.3. Celková odchylna odvozených a vypočtených hodnot

Celková odchylna odvozených a vypočtených hodnot ΔT_c (tab. 6) byla vypočtena podle vztahu L[1]

$$\Delta T_c = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (T_{odv} - T_{vyp})^2}{n}}$$

kde $(T_{odv} - T_{vyp})$ jsou hodnoty zobrazené v tab. 6 a n je počet hodnot.

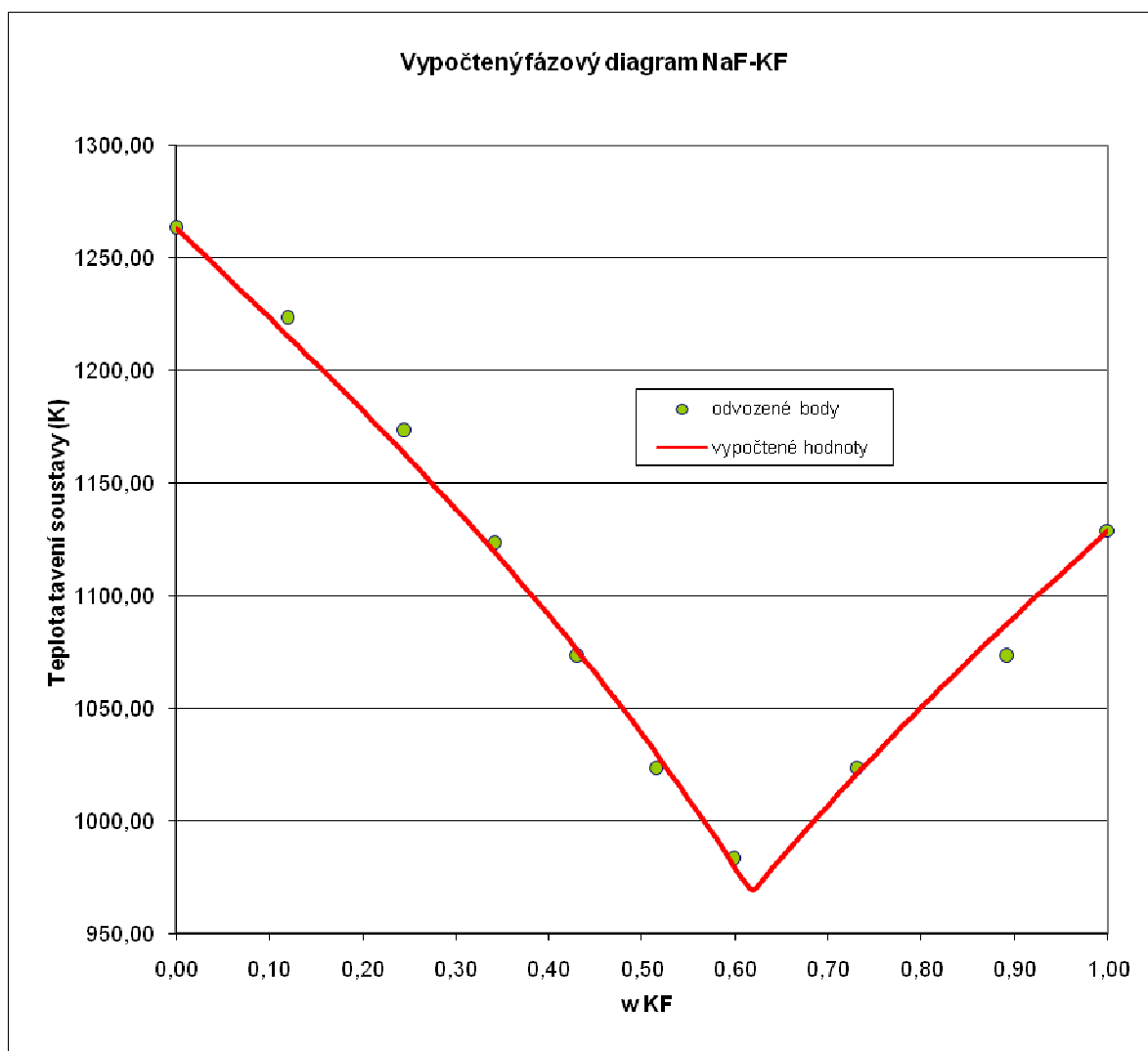
Po dosažení hodnot a vyčíslení vychází celková odchylna výpočtu $\Delta T_c = 8,13^\circ\text{C}$, což je hodnota akceptovatelná a značí, že odvození bodů bylo provedeno korektně.



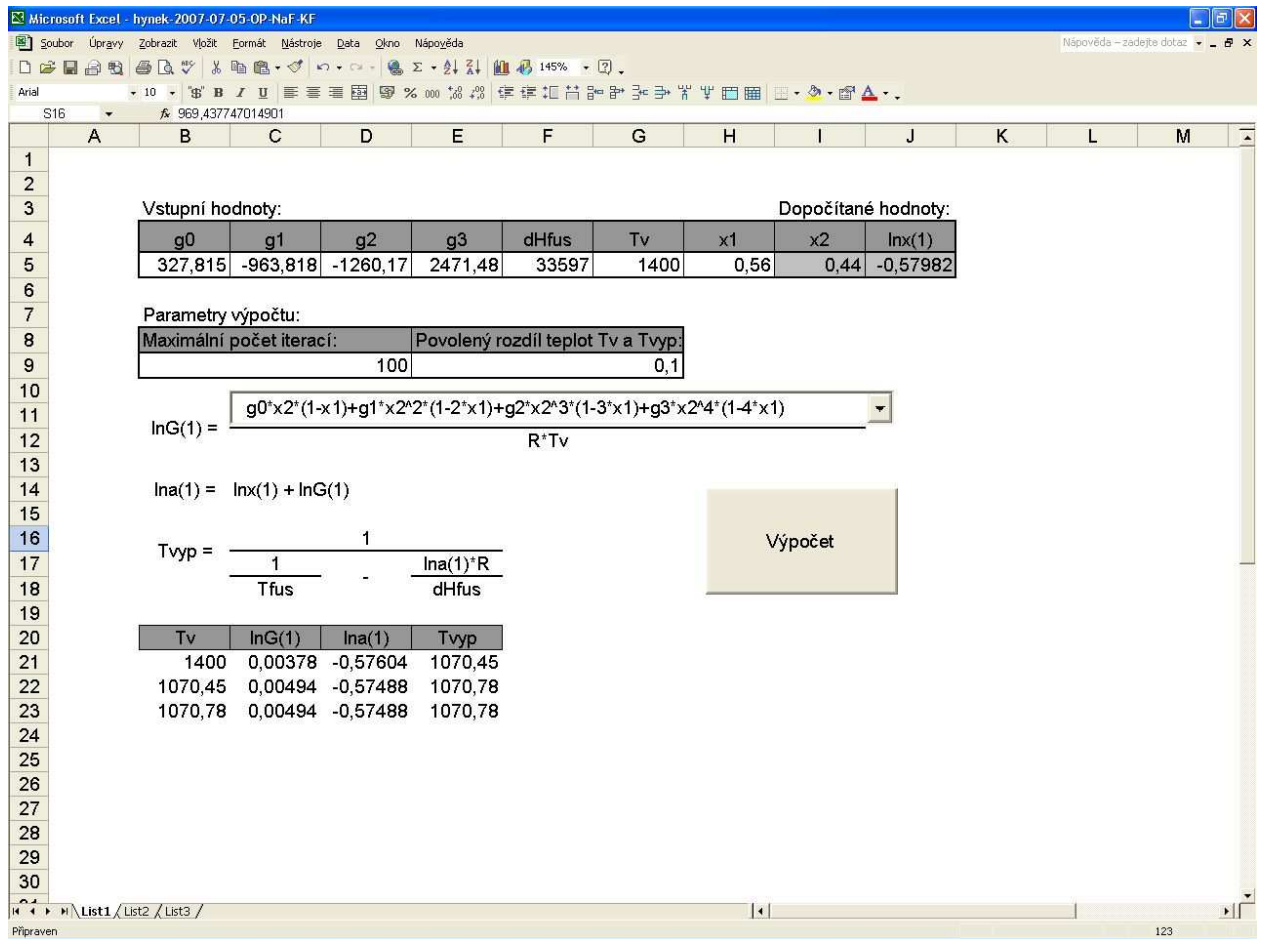
Obr. 6 Odvozené a vypočtené hodnoty teplot primárních krystalizací soustavy NaF-KF

3.3.4. Vypočtený fázový diagram

Vzhledem k odvození závislosti teploty primární krystalizace složky na jejím obsahu v tavenině je možno, mimo korekce odvozených bodů FD, stanovit výpočtem jakýkoli bod FD a tak určit spojitou křivku závislosti teploty primární krystalizace složky na jejím obsahu v tavenině. S ohledem na možnosti softwaru stanovil autor pro výpočet této spojitě závislosti krok 1 mol.%. Z grafu (7) je patrné, že průběh křivky při zvoleném kroku je dostatečně hladký.



Obr. 7 Konečná podoba fázového diagramu soustavy NaF-KF spolu z odvozenými body původního fázového diagramu.



Obr. 8 Prostředí autorem vytvořeného softwaru iteračního výpočtu teplot primární krystalizace.

4. STUDIUM SOUSTAVY NaF – LiF

4.1. Fyzikální vlastnosti a některé údaje o komponentách FD

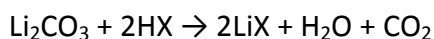
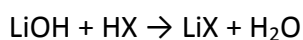
4.1.1. NaF

Údaje o komponentě NaF uvedeny v kapitole 3.1.1.

4.1.2. LiF

Třetí sůl využitelná v soustavě LiF+NaF+KF. Bílá krystalická látka nepatrně rozpustný ve vodě. Teplota tání 848°C, teplota varu 1702°C, entalpie tavení $h_0 = 27049 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ a entropie tavení $s_0 = 24,046 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. L[6]

Připravují se reakcí hydroxidu nebo uhličitanu s halogenvodíkovou kyselinou



4.2. Údaje potřebné pro výpočet

Látka	Teplota tavení /°C	Literatura	Teplota tavení /K	Literatura	Entalpie tavení J.mol ⁻¹	Literatura	Entropie tavení J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	Literatura
NaF	990,0	L[7]	1263,2	L[7]				
	995,9	L[6]	1269,0	L[6]	33597	L[6]	26,476	L[6]
LiF	844,0	L[7]	1117,2	L[7]				
	847,9	L[6]	1121,0	L[6]	27049,0	L[6]	24,1	L[6]

Tab. 7 Teploty tavení, entropie tavení a entalpie tavení čistých komponent NaF-KF, žlutá pole označují hodnoty veličin použitých ve výpočtech.

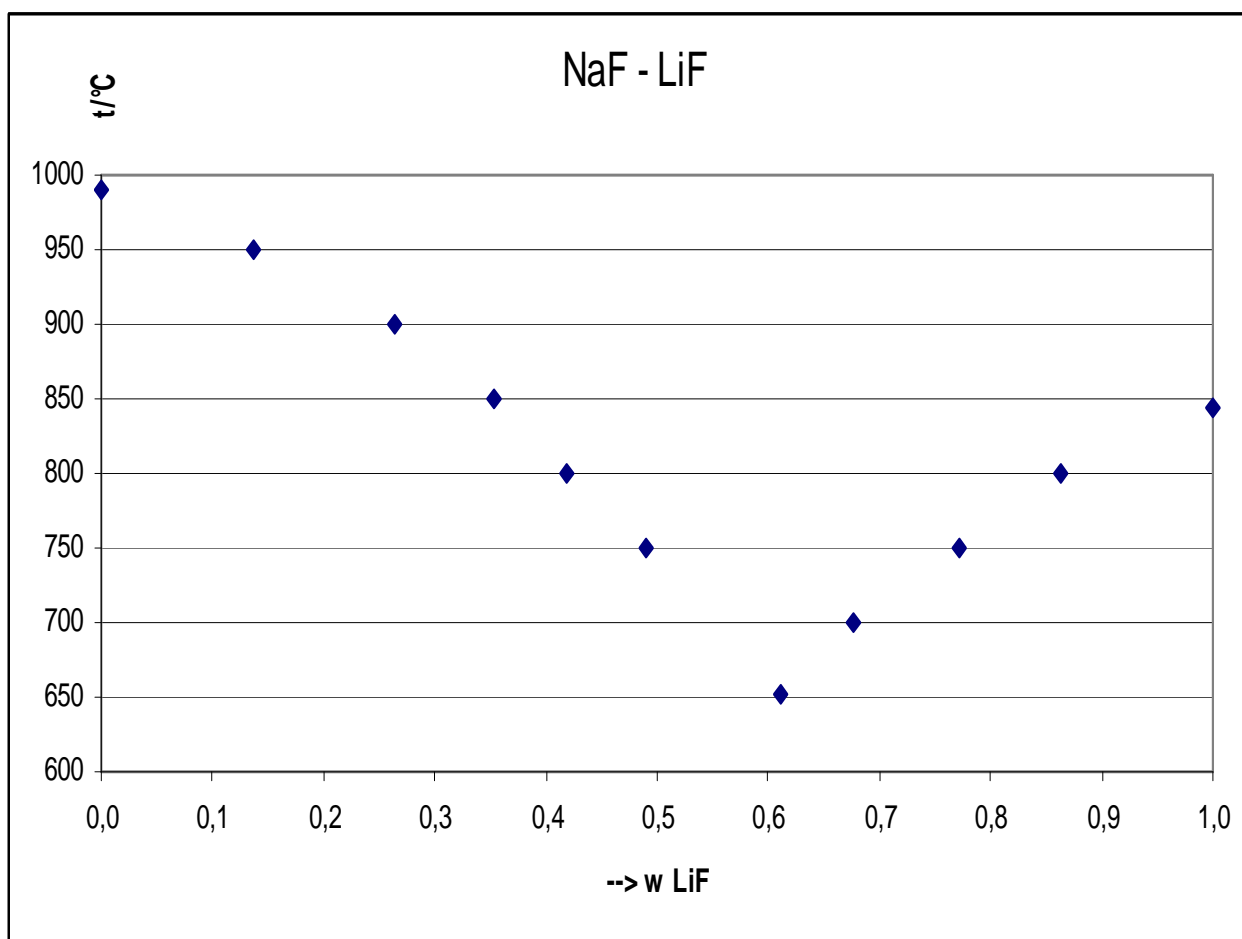
4.3. Rozdělení soustavy NaF-LiF na výpočtové úseky

Zkoumaný FD soustavy NaF-LiF je z pohledu výpočtu koeficientu dodatkové Gibsovy energie rozdělit na dva úseky. První úsek je oblast čisté látky NaF vedoucí od 100% NaF až po předpokládané eutektikum soustavy v bodě o obsahu 39% NaF. Na tomto úseku bylo odvozeno

i 7 bodů pro výpočet koeficientu dodatkové Gibsovy energie. Druhý úsek je oblast čisté látky KF vedoucí od eutektika 39% NaF (61% KF) do 100% KF. Na tomto úseku byly odvozeny 3 body pro výpočet. Teploty tavení čistých látek se do výpočtu nezahrnují.

Výpočtový úsek	NaF-LiF				
	p.č.	mol% NaF	mol% LiF	t[°C]	T[K]
v1	1	1,00	0,00	990	1263,15
	2	0,86	0,14	950	1223,15
	3	0,74	0,26	900	1173,15
	4	0,65	0,35	850	1123,15
	5	0,58	0,42	800	1073,15
	6	0,51	0,49	750	1023,15
	7	0,39	0,61	652	925,15
v2	8	0,32	0,68	700	973,15
	9	0,23	0,77	750	1023,15
	10	0,14	0,86	800	1073,15
	11	0,00	1,00	844	1117,15

Tab. 8 Výpočtové úseky a jednotlivé body binárního fázového diagramu NaF-LiF odvozeného z ternárního diagramu NaF-KF-LiF nalezeného v L[7]



Obr. 9 Výpočtový fázový diagram binární soustavy NaF-LiF

úsek	mol.% NaF	$k_0 \cdot (g_0)$	$k_1 \cdot (g_1)$	$k_2 \cdot (g_2)$	$k_3 \cdot (g_3)$	$R \cdot T \cdot \ln \gamma_{odv}$
V1	0,86	0,018968	-0,013743	-0,004145	-0,000881	442,9759
	0,74	0,069418	-0,032838	-0,022123	-0,009378	588,9325
	0,65	0,124816	-0,036623	-0,041456	-0,024721	346,3370
	0,58	0,175697	-0,028406	-0,054683	-0,040851	-206,3190
	0,51	0,241099	-0,004331	-0,062382	-0,060217	-638,6893
	0,39	0,373050	0,082652	-0,038203	-0,077500	-1732,118
V2	0,32	0,104557	0,141497	0,143615	0,129569	-326,2978
	0,23	0,051777	0,079990	0,092683	0,095458	-79,7633
	0,14	0,018968	0,032711	0,042309	0,048643	256,7414

Tab. 9 Vypočtené hodnoty konstant koeficientů g_0, g_1, g_2, g_3 a $R \cdot T \cdot \ln \gamma_{odv}$

Aplikací () vyjde soustava rovnic pro výpočet koeficientů polynomu Gibbsovy dodatkové energie ve tvaru

$$\begin{aligned}
 0,262895 \cdot g_0 + 0,037243 \cdot g_1 - 0,025071 \cdot g_2 - 0,034948 \cdot g_3 &= -777,2671 \\
 0,037243 \cdot g_0 + 0,037755 \cdot g_1 + 0,037755 \cdot g_2 + 0,023802 \cdot g_3 &= -216,7993 \\
 -0,025071 \cdot g_0 + 0,030087 \cdot g_1 + 0,041572 \cdot g_2 + 0,039700 \cdot g_3 &= 44,6816
 \end{aligned}$$

$$-0,034948 \cdot g_0 + 0,023802 \cdot g_1 + 0,039700 \cdot g_2 + 0,040268 \cdot g_3 = 129,2486$$

Výpočet autor provedl pomocí Gausovy eliminační metody v matematickém Softwaru Maple 7. Hodnoty koeficientu polynomu Gibbsovy dodatkové energie jsou

```

Maple 7 - [Soustava Lf-Naf.mws - Server 1]
File Edit View Insert Format Spreadsheet Options Window Help
Výpočet koeficientu Gibbsovy dodatkové energie
[> with(LinearAlgebra):
> A:=Matrix([[0.262895,0.037243,-0.025071,-0.034948],[0.037243,0.037755,0.037755,0.023802],[-0.025071,0.030087,0.041572,0.039700],[-0.034948,0.023802,0.039700,0.040268]]);
A =
[ 0.262895  0.037243 -0.025071 -0.034948
  0.037243  0.037755  0.037755  0.023802
 -0.025071  0.030087  0.041572  0.039700
 -0.034948  0.023802  0.039700  0.040268 ]

Matice konstant u koeficientu dodatkové Gibbsovy energie
> V:=Matrix([[-777.3],[ -216.8],[ 44.7],[ 129.2]]);
V =
[ -777.3
 -216.8
  44.7
 129.2 ]

Vektor pravých stran
> (A)^(-1);
[ 4.94468121252144499  10.5158102617275944  -80.8633733168848040  77.7983839238572870
  899036158278711638  -63.8205878840292940  371.498172609654318  -327.754055431809036
 -21.5269871098520512  133.166218057609484  -288.145816994365874  186.685245528806802
 24.9833428190368566  -84.4376350214705412  -5.68748734620936602  102.033766297438504 ]

Inverzní matice k matici konstant u koeficientu dodatkové Gibbsovy energie
> A^(-1) . V;
[ 313.630044462148362
 -12602.3729987106708
 -897.893291728054464
 11815.0588206709618 ]
[>
[Rešení soustavy: koeficienty dodatkové Gibbsovy energie
Time: 0.1s | Bytes: 3.00M | Available: 1.04G

```

Obr. 10 Výpočet koeficientu polynomu gibbsovy dodatkové energie

g_0	g_1	g_2	g_3
313,63	-12602,37	-897,893	11815,058

Tab. 10 Koeficienty polynomu Gibbsovy dodatkové energie

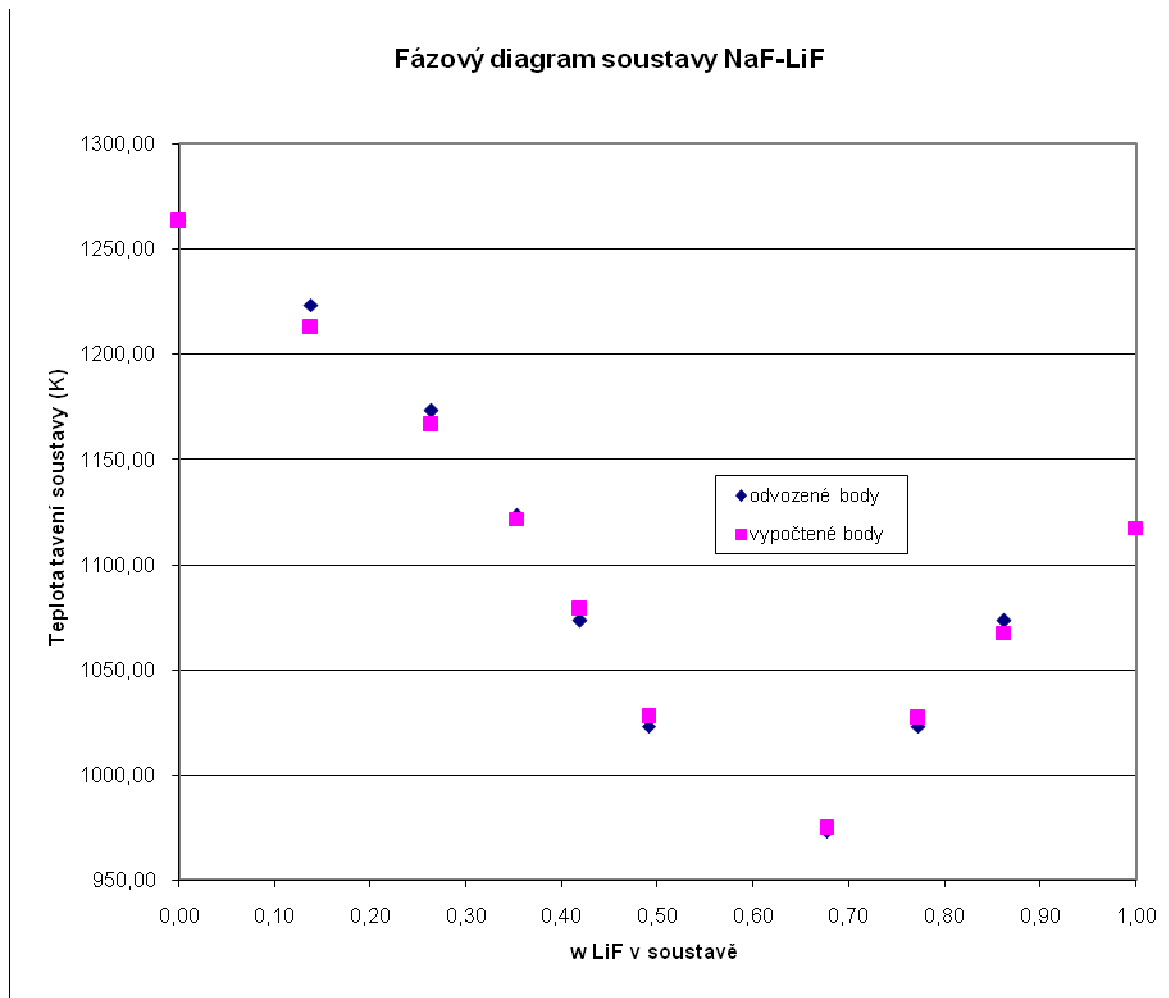
Hodnoty $R \cdot T \cdot \ln \gamma_{\text{odv}}$ získané pomocí odvozených hodnot a hodnoty $R \cdot T \cdot \ln \gamma_{\text{vyp}}$ vypočtené pomocí koeficientů g_0 , g_1 , g_2 a g_3 jsou zobrazeny v tab. 11

úsek	mol.% NaF	R·T·ln γ_{odv}	R·T·ln γ_{vyp}
V1	0,86	442,9759	172,4585864
	0,74	588,9325	344,6764132
	0,65	346,3370	245,8188833
	0,58	-206,3190	-20,47005045
	0,51	-638,6893	-525,257105
	0,39	-1732,1177	-1805,974133
V2	0,32	-326,2978	-348,4906656
	0,23	-79,7633	52,79700852
	0,14	256,7414	130,4392494

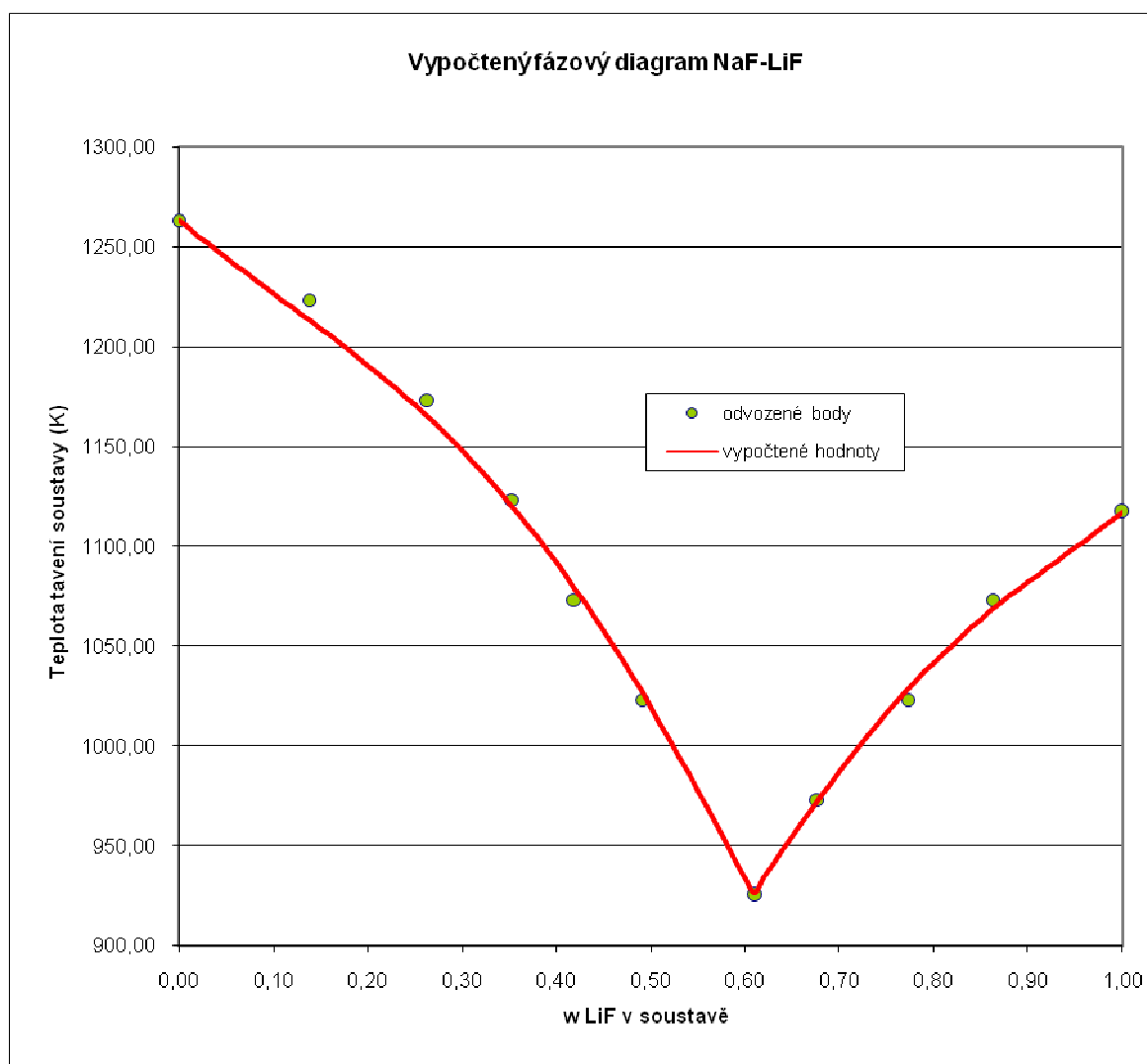
Tab. 11 Hodnoty R·T·ln γ_{odv} získané pomocí odvozených hodnot a hodnoty R·T·ln γ_{vyp} vypočtené pomocí koeficientů g_0 , g_1 , g_2 a g_3

Výpočtový úsek	p.č.	NaF	LiF	t_{odv}	T_{odv}	t_{vyp}	T_{vyp}	$\Delta T(T_{odv}-T_{vyp})$
		x	x	°C	K	°C	K	°C, K
V1	1	1,00	0,00	990	1263,20	990,05	1263,20	0,00
	2	0,86	0,14	950	1223,15	939,52	1212,67	10,48
	3	0,74	0,26	900	1173,15	893,19	1166,34	6,81
	4	0,65	0,35	850	1123,15	848,57	1121,72	1,43
	5	0,58	0,42	800	1073,15	805,45	1078,60	-5,45
	6	0,51	0,49	750	1023,15	754,36	1027,51	-4,36
	7	0,39	0,61	652	925,15	653,28	926,43	-1,28
V2	8	0,32	0,68	700	973,15	701,41	974,56	-1,41
	9	0,23	0,77	750	1023,15	753,81	1026,96	-3,81
	10	0,14	0,86	800	1073,15	794,20	1067,35	5,80
	11	0,00	1,00	844	1117,20	844,05	1117,20	0,00

Tab. 12 Odvozené a vypočtené teploty primárních krystalizací soustavy NaF-LiF



Obr. 11 Odvozené a vypočtené hodnoty teplot primárních krystalizací soustavy NaF-LiF



Obr. 12 Konečná podoba fázového diagramu soustavy NaF-LiF spolu z odvozenými body původního fázového diagramu.

5. STUDIUM SOUSTAVY LiF-KF

Údaje o obou komponentách soustavy fluoridu lithného a fluoridu draselného již byly uvedeny v předchozích kapitolách.

5.1. Údaje potřebné pro výpočet

Látka	Teplota tavení /°C	Literatura	Teplota tavení /K	Literatura	Entalpie tavení J.mol ⁻¹	Literatura	Entropie tavení J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	Literatura
LiF	844,0	L[7]	1117,2	L[7]				
	847,9	L[6]	1121,0	L[6]	27049,0	L[6]	24,1	L[6]
KF	856,0	L[7]	1129,2	L[7]				
	857,9	L[6]	1131,0	L[6]	27196,0	L[6]	24,0	L[6]
	858,0	L[3]	1131,2	L[3]				

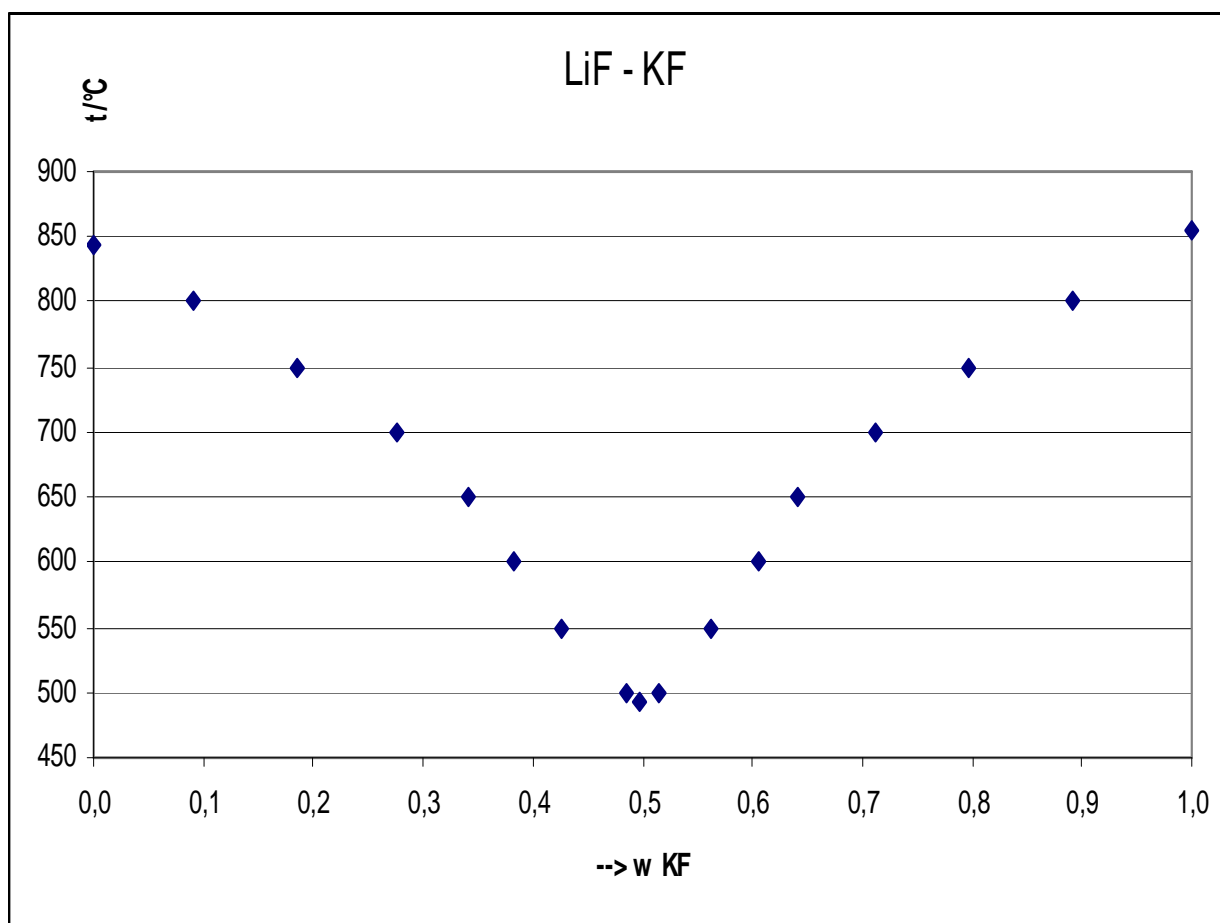
Tab. 13 Teploty tavení, entropie tavení a entalpie tavení čistých komponent LiF-KF žlutá pole označují hodnoty veličin použitých ve výpočtech

5.2. Rozdělení soustavy LiF-KF na výpočtové úseky

Zkoumaný FD soustavy LiF-KF je z pohledu výpočtu koeficientu dodatkové Gibsovy energie rozdělit na dva úseky. První úsek je oblast čisté látky LiF vedoucí od 100% LiF až po předpokládané eutektikum soustavy v bodě o obsahu 50% LiF. Na tomto úseku bylo odvozeno 8 bodů pro výpočet koeficientu dodatkové Gibsovy energie. Druhý úsek je oblast čisté látky KF vedoucí od eutektika 50% NaF (50% LiF) do 100% KF. Na tomto úseku bylo odvozeno 7 bodů pro výpočet. Teploty tavení čistých látek se do výpočtu nezahrnují.

Výpočtový úsek	KF-LiF				
	p.č.	mol% LiF	mol% KF	t[°C]	T[K]
v1	1	1,00	0,00	844	1117,15
	2	0,91	0,09	800	1073,15
	3	0,81	0,19	750	1023,15
	4	0,72	0,28	700	973,15
	5	0,66	0,34	650	923,15
	6	0,62	0,38	600	873,15
	7	0,57	0,43	550	823,15
	8	0,51	0,49	500	773,15
	9	0,50	0,50	492	765,15
v2	10	0,49	0,51	500	773,15
	11	0,44	0,56	550	823,15
	12	0,40	0,60	600	873,15
	13	0,36	0,64	650	923,15
	14	0,29	0,71	700	973,15
	15	0,20	0,80	750	1023,15
	16	0,11	0,89	800	1073,15
	17	0,00	1,00	856	1129,15

Tab. 14 Výpočtové úseky a jednotlivé body binárního fázového diagramu LiF-KF odvozeného z ternárního diagramu NaF-KF-LiF nalezeného v L[7]



Obr. 13 Výpočtový fázový diagram binární soustavy KF-LiF

úsek	mol.% LiF	$k_0(.g_0)$	$k_1(.g_1)$	$k_2(.g_2)$	$k_3(.g_3)$	$R \cdot T \cdot \ln \gamma_{odv}$
V1	0,91	0,008068	-0,006618	-0,001254	-0,000172	-225,656
	0,81	0,034458	-0,021665	-0,009231	-0,002680	-529,266
	0,72	0,075872	-0,034074	-0,024528	-0,010927	-879,728
	0,66	0,116498	-0,036972	-0,038810	-0,022186	-1492,781
	0,62	0,146868	-0,034299	-0,047859	-0,031645	-2399,653
	0,57	0,180752	-0,027059	-0,055679	-0,042453	-3329,509
	0,51	0,235254	-0,007044	-0,062177	-0,058659	-4063,202
V2	0,49	0,235254	0,242298	0,187164	0,128512	-4308,494
	0,44	0,191079	0,215107	0,181617	0,136303	-3437,074
	0,40	0,156191	0,188925	0,171390	0,138207	-2515,313
	0,36	0,129083	0,165412	0,158974	0,135810	-1544,915
	0,29	0,082613	0,117736	0,125844	0,119564	-1015,597
	0,20	0,041450	0,066022	0,078871	0,083751	-616,597
	0,11	0,011617	0,020731	0,027744	0,033005	-331,230

Tab. 15 Vypočtené hodnoty konstant koeficientů g_0, g_1, g_2, g_3 a $R \cdot T \cdot \ln \gamma_{odv}$

Aplikací (3.4) vyjde soustava rovnic pro výpočet koeficientů polynomu Gibbsovy dodatkové energie ve tvaru

$$\begin{aligned} 0,2717584 \cdot g_0 + 0,1423904 \cdot g_1 + 0,1015815 \cdot g_2 + 0,0794993 \cdot g_3 &= -4546,785 \\ 0,1423904 \cdot g_0 + 0,1916828 \cdot g_1 + 0,1916828 \cdot g_2 + 0,133223 \cdot g_3 &= -2382,033 \\ 0,1015815 \cdot g_0 + 0,1697563 \cdot g_1 + 0,1569407 \cdot g_2 + 0,1253325 \cdot g_3 &= -1655,406 \\ 0,0794993 \cdot g_0 + 0,133223 \cdot g_1 + 0,1253325 \cdot g_2 + 0,1019019 \cdot g_3 &= -1263,812 \end{aligned}$$

Výpočet autor provedl pomocí Gausovy eliminační metody v matematickém Softwaru Maple 7.

Hodnoty koeficientu polynomu Gibbsovy dodatkové energie jsou

```

Výpočet koeficientu Gibbsovy dodatkové energie

[> with(LinearAlgebra):
> A:=Matrix([[0.271758,0.142390,0.101582,0.079499],[0.142390,0.191683,0.191683,0.133223],[0.101582,0.169756,0.156941,0.125332],
[0.079499,0.133223,0.125332,0.101902]]);

A =
| 0.271758 0.142390 0.101582 0.079499 |
| 0.142390 0.191683 0.191683 0.133223 |
| 0.101582 0.169756 0.156941 0.125332 |
| 0.079499 0.133223 0.125332 0.101902 |

Matice konstant u koeficientu dodatkové Gibbsovy energie

> V:=Matrix([[-4546.8],[-2382.0],[-1655.4],[-1263.8]]);

V =
| -4546.8 |
| -2382.0 |
| -1655.4 |
| -1263.8 |

Vektor pravých stran

> MatrixInverse(A);

| 4.87925760358860572 3.59211948203535236 -42.4541356189104634 43.7127111480284968 |
| 0.634911433238869450 -24.1587221621444925 240.724589434907756 -264.538912708794612 |
| -6.78255129874280272 46.1732563973156332 -92.8175996191485524 59.0850199617897474 |
| 4.45247530528648384 -28.0078804624376119 -167.435136260837112 248.889197684006120 |

Inverzní matice k matici konstant u koeficientu dodatkové Gibbsovy energie

> A^(-1) . V;

| -15706.9853235389018 |
| -6913.81280940852594 |
| -167.186311453420786 |
| 9096.21307659265586 |

Řešení soustavy: koeficienty dodatkové Gibbsovy energie

```

Obr. 14 Výpočet koeficientu polynomu gibbsovy dodatkové energie

g_0	g_1	g_2	g_3
-15706,99	-6913,813	-167,186	9096,231

Tab. 18 Koeficienty polynomu Gibbsovy dodatkové energie

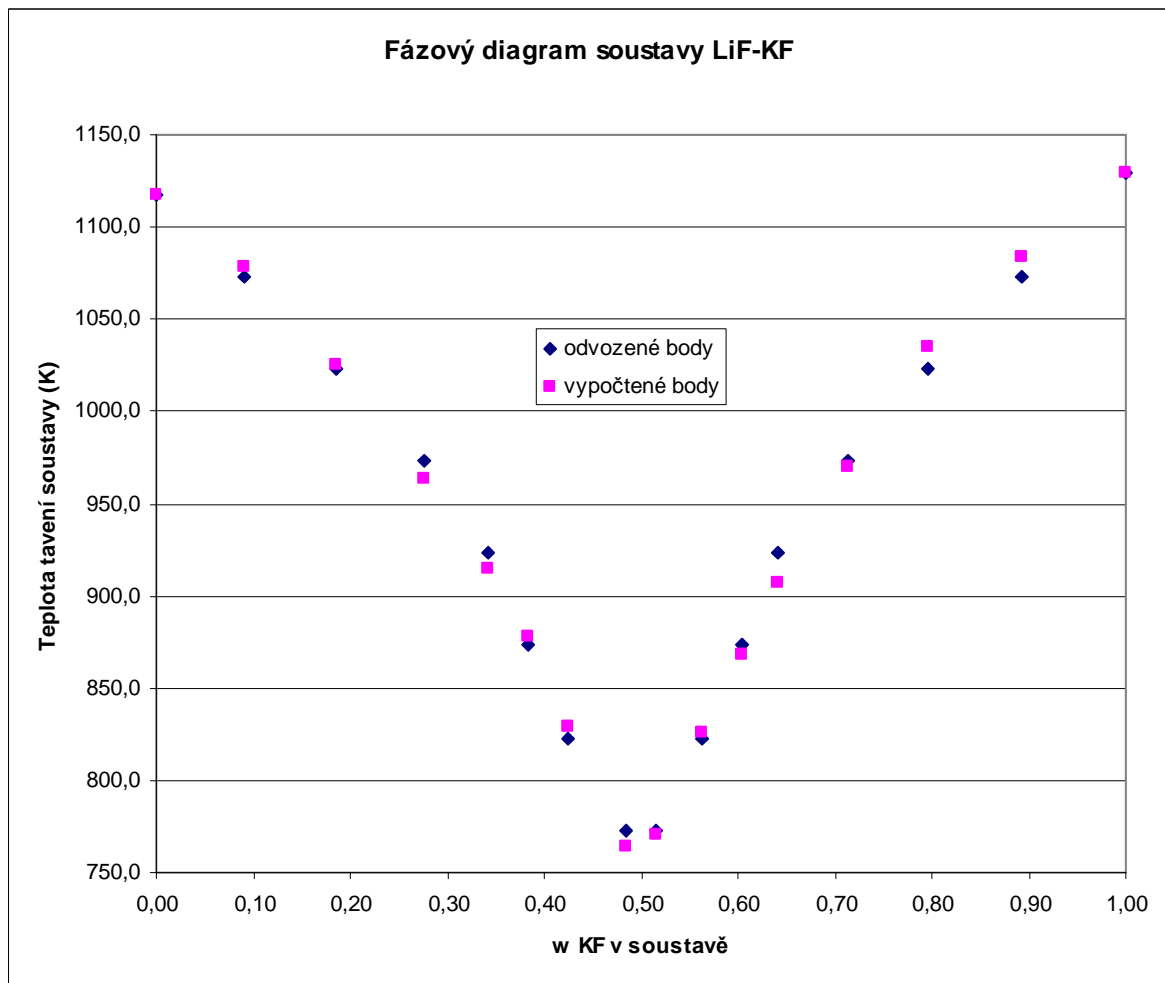
Hodnoty $R \cdot T \cdot \ln \gamma_{odv}$ získané pomocí odvozených hodnot a hodnoty $R \cdot T \cdot \ln \gamma_{vyp}$ vypočtené pomocí koeficientů g_0 , g_1 , g_2 a g_3 jsou zobrazeny v tab. 16

úsek	mol.% LiF	$R \cdot T \cdot \ln \gamma_{odv}$	$R \cdot T \cdot \ln \gamma_{vyp}$
V1	0,91	-225,6555	-82,3145356
	0,81	-529,2662	-414,2810567
	0,72	-879,7285	-1051,435412
	0,66	-1492,7814	-1769,526563
	0,62	-2399,6535	-2349,56704
	0,57	-3329,5091	-3028,849813
	0,51	-4063,2024	-4169,610207
V2	0,49	-4308,4938	-4232,649985
	0,44	-3437,0744	-3278,997956
	0,40	-2515,3129	-2530,969362
	0,36	-1544,9151	-1962,354203
	0,29	-1015,5968	-1045,066789
	0,20	-616,5972	-358,8872487
	0,11	-331,2298	-30,21928912

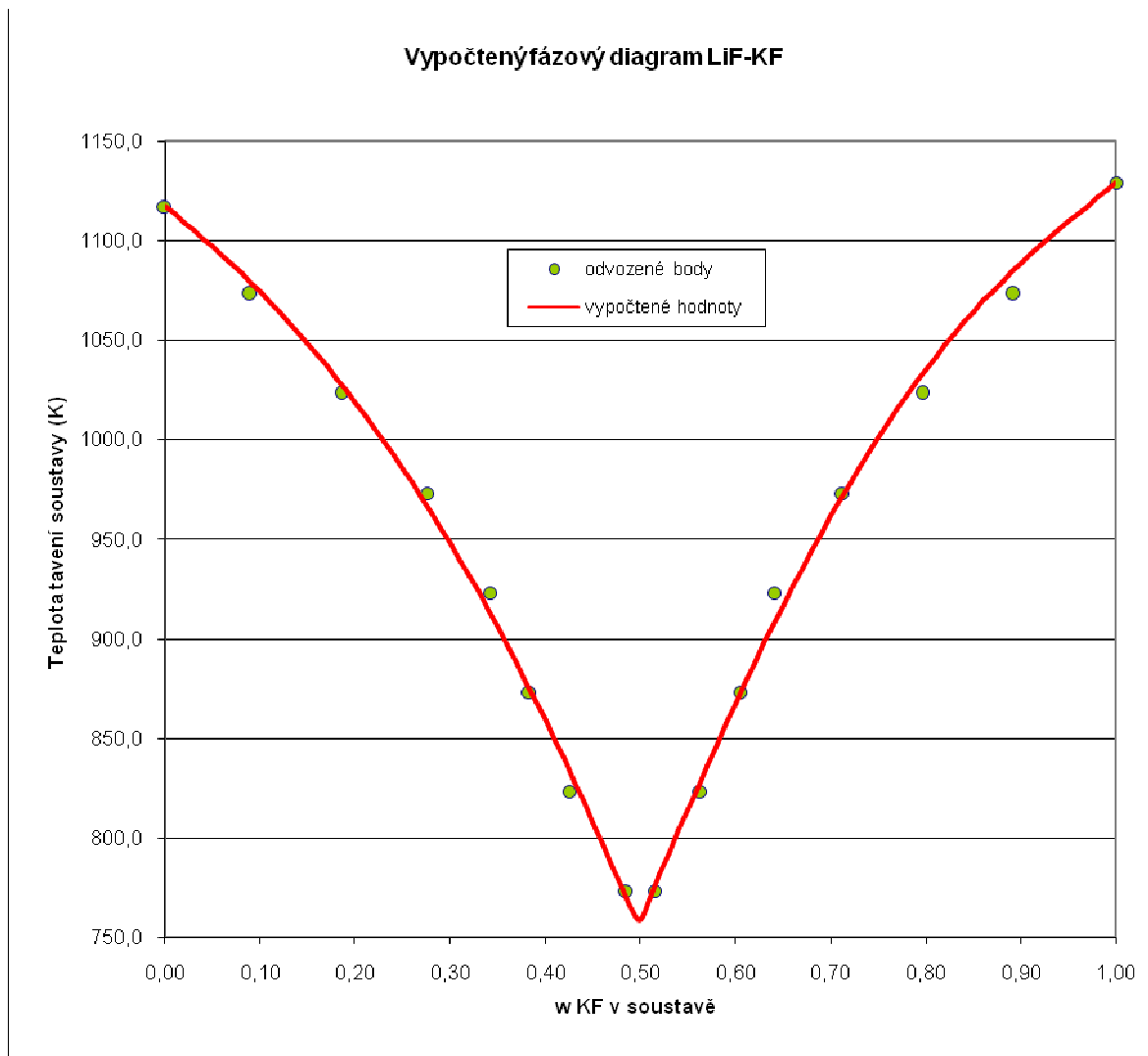
Tab. 16 Hodnoty $R \cdot T \cdot \ln \gamma_{odv}$ získané pomocí odvozených hodnot a hodnoty $R \cdot T \cdot \ln \gamma_{vyp}$ vypočtené pomocí koeficientů g_0 , g_1 , g_2 a g_3

Výpočtový úsek	p.č.	LiF	KF	t_{odv}	T_{odv}	t_{vyp}	T_{vyp}	$\Delta T(T_{odv}-T_{vyp})$
		x	x	°C	K	°C	K	°C, K
V1	1	1,00	0,00	844	1117,2	844,05	1117,20	0,00
	2	0,91	0,09	800	1073,2	805,70	1078,85	-5,70
	3	0,81	0,19	750	1023,2	751,83	1024,98	-1,83
	4	0,72	0,28	700	973,2	690,20	963,35	9,80
	5	0,66	0,34	650	923,2	641,19	914,34	8,81
	6	0,62	0,38	600	873,2	604,87	878,02	-4,87
	7	0,57	0,43	550	823,2	555,50	828,65	-5,50
	8	0,51	0,49	500	773,2	490,91	764,06	9,09
V2	9	0,49	0,51	500	773,2	496,98	770,13	3,02
	10	0,44	0,56	550	823,2	552,41	825,56	-2,41
	11	0,40	0,60	600	873,2	594,59	867,74	5,41
	12	0,36	0,64	650	923,2	634,32	907,47	15,68
	13	0,29	0,71	700	973,2	696,83	969,98	3,17
	14	0,2	0,8	750	1023,2	762,24	1035,4	-12,24
	15	0,11	0,89	800	1073,2	811,05	1084,2	-11,05
	16	0	1	856	1129,2	856,05	1129,2	0,00

Tab. 17 Odvozené a vypočtené teploty primárních krystalizací soustavy LiF-KF



Obr. 15 Odvozené a vypočtené hodnoty teplot primárních krystalizací soustavy LiF-KF



Obr. 16 Konečná podoba fázového diagramu soustavy KF-LiF spolu z odvozenými body původního fázového diagramu.

6. NÁVRH METODY PRO STANOVENÍ FÁZOVÉHO DIAGRAMU SOUSTAVY NaF - KF - LiF

6.0.1. Ternární soustava a její fázový diagram

Pokud požadavkům nízké teploty tavení nevyhoví žádná binární (dvousložková) soustava je potřeba se zabývat měřením soustav o větším počtu složek. V úvahu pak přichází soustavy tříložkové (ternární). Ternární fázové diagramy jsou tvořeny třemi složkami, je proto zapotřebí k jejich zobrazení tří os. Je zvykem že jednotlivé čisté složky se zapisují v jedné rovině do vrcholu rovnostranného trojúhelníku (Na obr. Je to příkladně místo označené I.) a teploty se vynášejí pomocí izoterm. Vzniká tedy imaginární prostorový útvar ve tvaru trojbokého kvádru, jehož spodní základna je tvořena rovnostranným trojúhelníkem složek. (Viz obr.) a výšky jeho boků jsou dány teplotami tavení soustavy. Každý bok ternárního fázového diagramu je samostatným binárním fázovým diagramem, neboť obsah třetí složky je zde nulový. Největší výšku (imaginární vzdálenost) má od roviny základny vrchol NaF, neboť má nejvyšší teplotu fázové přeměny. Naopak nejnižším bodem je eutektikum z nejnižší teplotou fázové přeměny. (Na obr. Je to příkladně místo označené II.) Plocha uvnitř rovnostranného trojúhelníka v sobě zahrnuje všechny možné vzájemné koncentrace tří složek soustavy. Na obr. Je to příkladně místo označené III.)

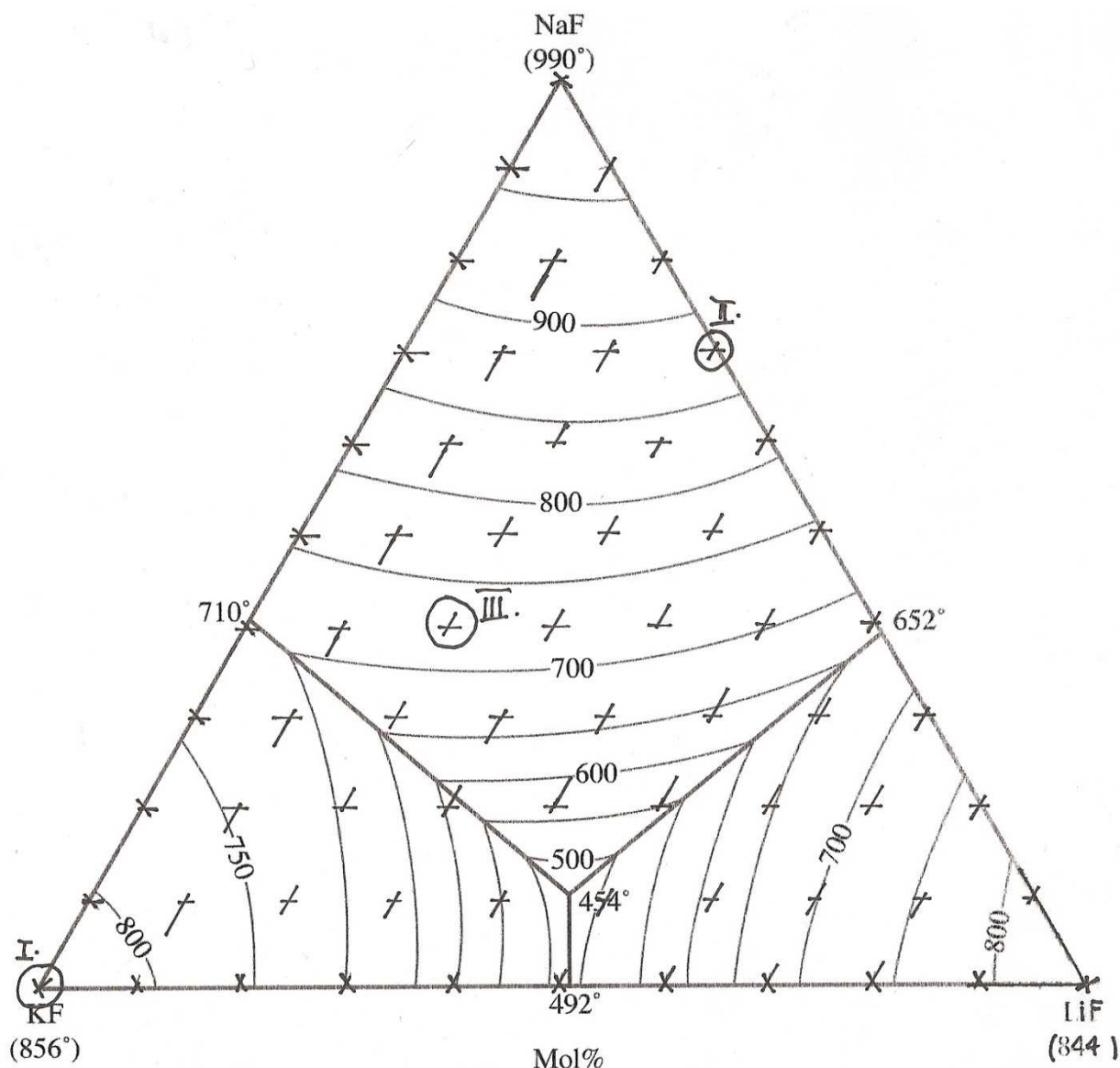
6.1. Stanovení fázového diagramu

Stanovení ternárního fázového diagramu je obdobné jako u binárních soustav. S tím rozdílem že místo soustavy o dvou složkách se měří soustava o třech složkách. To se provede tak, že molární koncentrace jedné složky zůstane konstantní a měří se vzájemné molární koncentrace zbývajících dvou složek. Poté se změní molární koncentrace třetí složky a opět se proměří požadované molární koncentrace zbývajících složek. Měření opakujeme, dokud se neproměří všechny požadované řezy diagramem a z nich se pak sestaví ternární fázový diagram.

Měření a vyhodnocování ternárního diagramu není snadné, neboť na křivce časové závislosti teploty soustavy při jejím chlazení vzniká několik „zlomů či zastávek“, které mohou být často zkreslené nebo nezřetelné někdy dokonce neznatelné a tím je přítomnost fázové přeměny často sporná. Měření je potřeba z důvodu přesnosti a velkého počtu stanovovaných křivek provádět s větším množstvím chemikálií.

6.1.2. Návrh molárních koncentrací pro stanovení fázového diagramu a měření křivek chladnutí

V bodech označených křížkem se stanoví křivky chladnutí včetně bočních stran, což jsou jednotlivé binární fázové diagramy a vrcholu což jsou teploty tavení čistých látek. Měření teplot tavení čistých komponent by se mohlo zdát na první pohled zbytečné, avšak vzhledem k množství nalezených údajů viz.kap. (3.1) a množství křivek chladnutí, které je potřeba změřit bude lepší a pro další postup přesnější změřit teploty tavení i pro samotné čisté látky.



Obr. 17 Návrh bodů fázového diagramu pro změření křivek chladnutí

6.1.3. Koncepce zařízení pro stanovení křivek chladnutí

Úkolem je zvolit takové parametry zařízení, které budou optimální nejen z hlediska ekonomického technického, ale také z hlediska bezpečnosti práce. Před začátkem měření bude navážka vzorku v podobě tuhého prášku. Během měření však bude tuhý prášek převeden na

taveninu a po ochlazení pod teplotu primární krystalizace na tuhý roztok. Počet tavení a ochlazení bude dán potřebami počtu stanovovaných křivek chladnutí, jež bude u tříložkové soustavy podstatně větší než u soustavy dvousložkové.

6.2. Vhodnost zařízení pro stanovení křivek chladnutí

Pro potřeby stanovení křivek chladnutí fázového diagramu soustavy NaF-LiF-KF bylo vybráno existující zařízení, jež použil autor L[1] pro stanovování křivek chladnutí Fázového diagramu soustavy fluoridu sodného a fluoridu cínatého (NaF-SnF₂).

6.2.1. Vhodnost ohřevu a chlazení vzorku soli

Zařízení navržené autorem literatury L[1] dále jen zařízení je schopno zajistit ohřátí vzorku na požadovanou teplotu a výdrž na této teplotě aby se měřený vzorek kompletně roztavil. Dále zajistí plynulé ochlazování vzorku cca 2-3°C.min⁻¹ L[9] aby nedošlo k nezřetelnosti či nejasnosti odezvy vlivem velké rychlosti ochlazování měřeného vzorku.

6.2.2. Vhodnost konstrukčních materiálů

V soustavě NaF-LiF-KF nedochází při tavení ani k rozkladu jednotlivých solí ani ke tvorbě sekundárních sloučenin a to v žádném molárním poměru jednotlivých solí. Zařízení bylo navrženo pro soustavu NaF-SnF₂ u které při tavení dochází k rozkladu SnF₂ a tvorbě sekundárních komplexních sloučenin. Co se týče odolnosti zařízení pro teplotu tavení vzorku soustavy NaF-LiF-KF je toto opět vhodné, neboť nejvyšší teplotu tavení soustavy NaF-LiF-KF má sloučenina NaF stejně jako v soustavě SnF₂.

6.2.3. Vhodnost těsnosti zařízení a inertní atmosféry

Prostor v zařízení, kde dochází k tavení FS, je možno utěsnit, aby nedošlo k případnému uniku agresivních plynných produktů tavení. Dále disponuje okruhem, který zajišťuje inertní atmosféru, jež zabrání korozním reakcím, jež by hrozily v přítomnosti kyslíku.

6.2.4. Vhodnost termočlánu pro snímání teplot vzorku

V stávajícím zařízení je použit termočlánek ETIN – 116U – 12 z pracovním označením TC – 5 s měřícím rozsahem do 650°C. To je pro měření v soustavě NaF-LiF-KF nedostačující a bude zapotřebí zvolit jiný typ termočlánu s ohledem na jeho přesnost, odolnost v daném prostředí a

použitelnost ve stávajícím zařízení. Co do měřicího rozsahu by přicházel v úvahu Typ B 0 - 1700°C

6.2.5. Vhodnost snímání měřených dat

Délku krystalizace ovlivňují podmínky uvnitř měřicího zařízení a hmotnost vzorku. Zařízení musí být připojeno k jednotce z možností nastavení vzorkovací frekvence. Ta je důležitá pro dostatečně přesný záznam počátku a konce krystalizace.

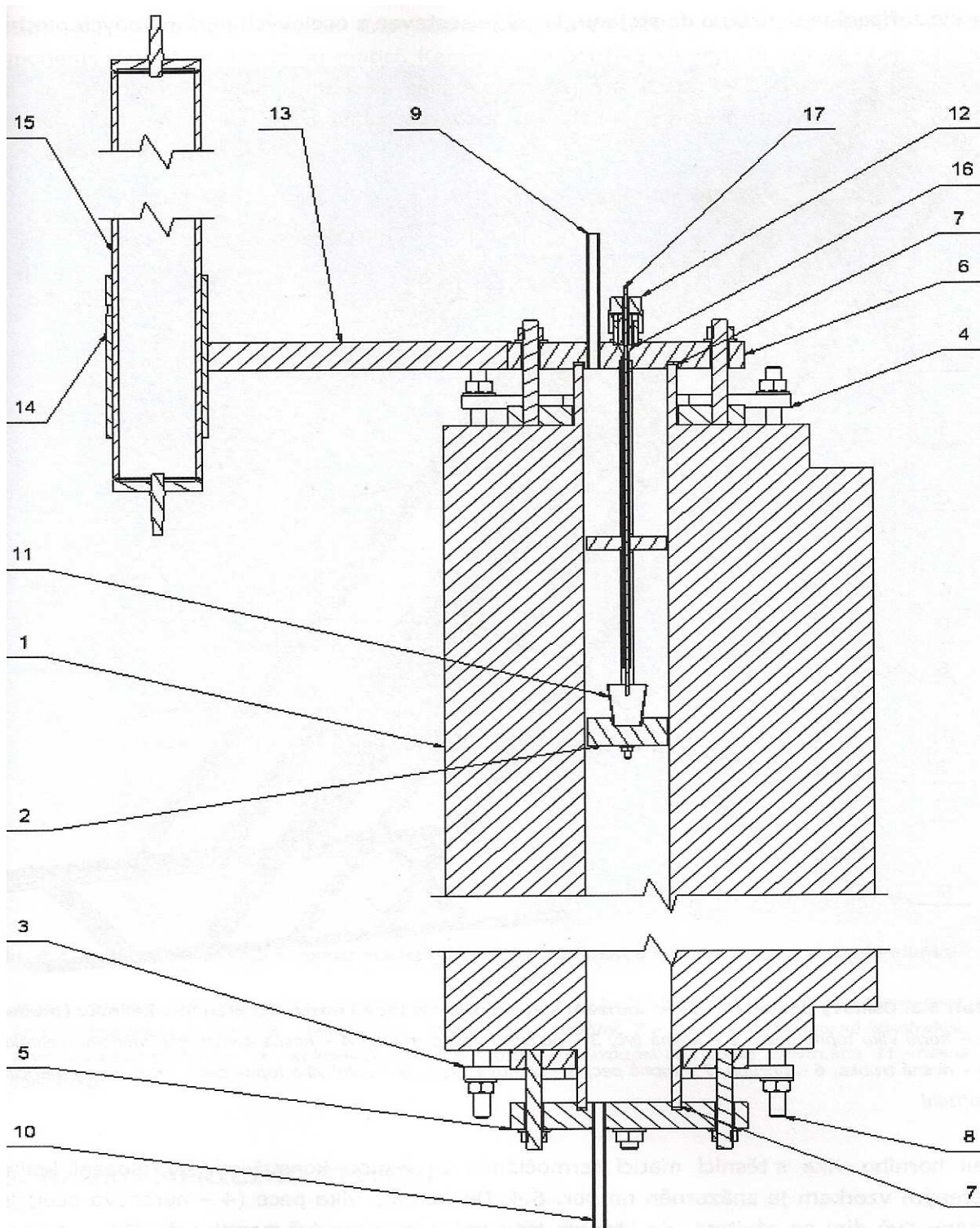
6.2.6. Bezpečnost práce

Zařízení je možno utěsnit což zabraňuje případnému úniku škodlivých plynných produktů při tavení a obměňována inertní atmosféra předchází jejich případnému nahromadění.

6.2.7. Konstrukční provedení měřicího zařízení

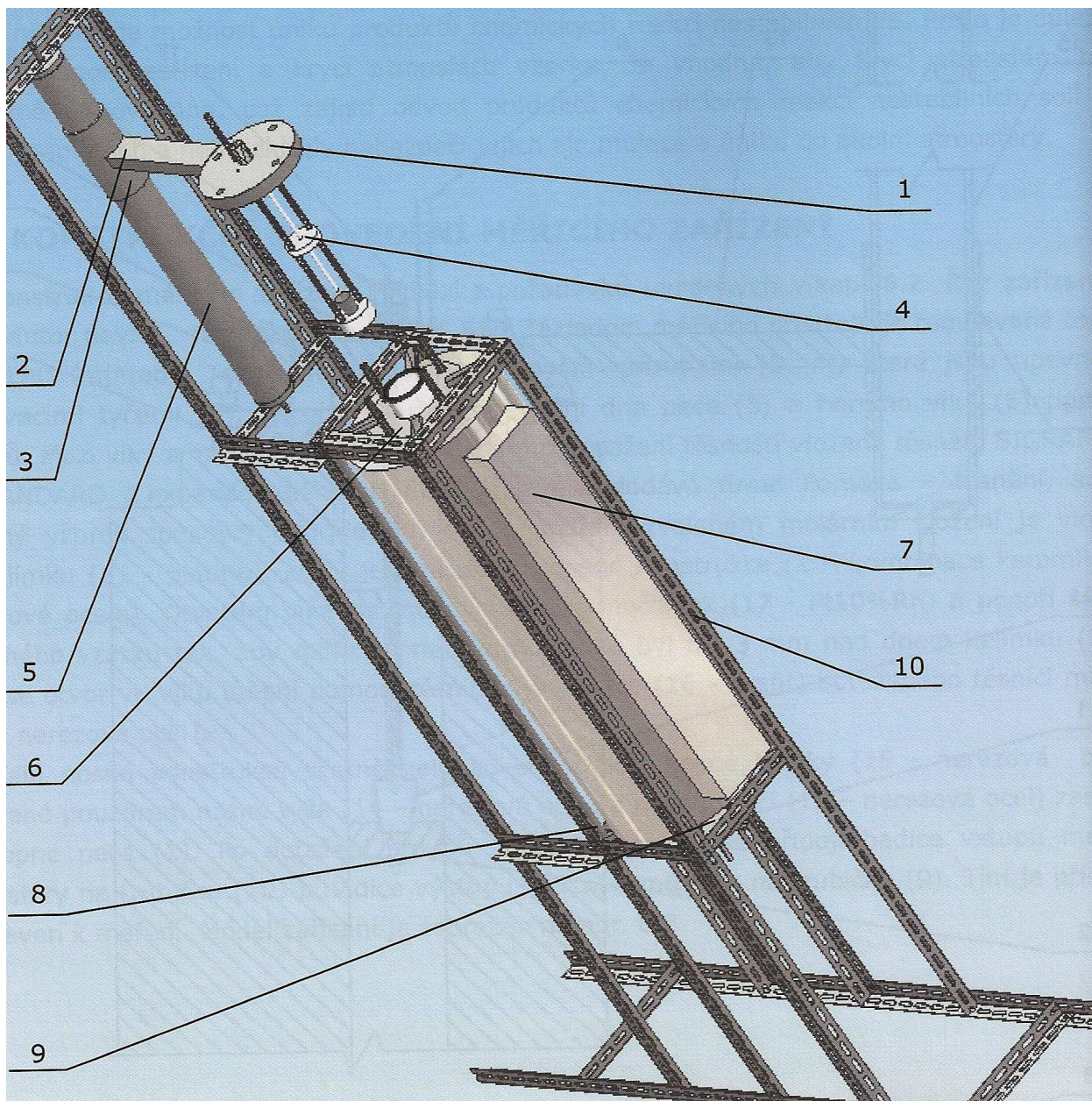
Řez zařízením navrženým autorem L[1] je znázorněn na obr.18. Základem měřicího přístroje je regulovaná topná pec (1). Topná pec je opatřena dvěma přírubami (3,4), které jsou upevněné spojovacími tyčemi (8). Příruba slouží k upevnění dna pece (5) a horního víka (6) pomocí šroubů. Mezi víky a vnitřní trubkou pece jsou pro dosažení těsnosti vložena těsnění z expandovaného grafitu (7). Měřený vzorek soustavy fluoridových solí o zvoleném molárním složení je vložen do kelímku (11 - platina), který je umístěn do nosné konstrukce (2 – kombinace keramiky a nerezové ocele). Otvorem víka se vsune měřící termočlánek (17 – Pt10%Rh) a ponoří se do měřeného vzorku tak, aby měřící konec termočláneku byl asi 3mm nad dnem kelímku (11). Poté se otvor ve víku utěsní pomocí těsnícího provazce (16 – grafit) dotaženého těsnící maticí (12 – nerezová ocel).

Celá nosná konstrukce včetně kelímku se pomocí nosné trubky (15 – nerezová ocel) opatřené pouzdrem nosné tyče (14 – nerezová ocel) a nosnou tyčí (13 - nerezová ocel) zasune do topné pece (1). Po dotažení šroubů u víka pece (6) se připojí hadice vstupu inertní atmosféry na trubičku (10) a hadice výstupu inertní atmosféry na trubičku (9). Tím je přístroj připraven k měření. Model zařízení je na obr. 19. Celé zařízení je umístěno do stojanu z ocelových perforovaných plechů.



Obr. 18 Konstrukce zařízení pro měření diagramu fluoridových solí

1 - topná pec, 2 - nosná konstrukce měřeného vzorku, 3,4 – příruby, 5 - dno topné pece, 6 - dno topné pece, 7 - těsnění víka a dna topné pece, 8 – spojovací tyč, 9 – trubka výstupu inertní atmosféry, 10 – trubka vstupu interní atmosféry, 11 – platinový kelímek, 12 – těsnící matice, 13 – nosná tyč, 14 – pouzdro nosné tyče, 15 – nosná trubka, 16 – těsnění termočláneku, 17 – měřící termočlánek

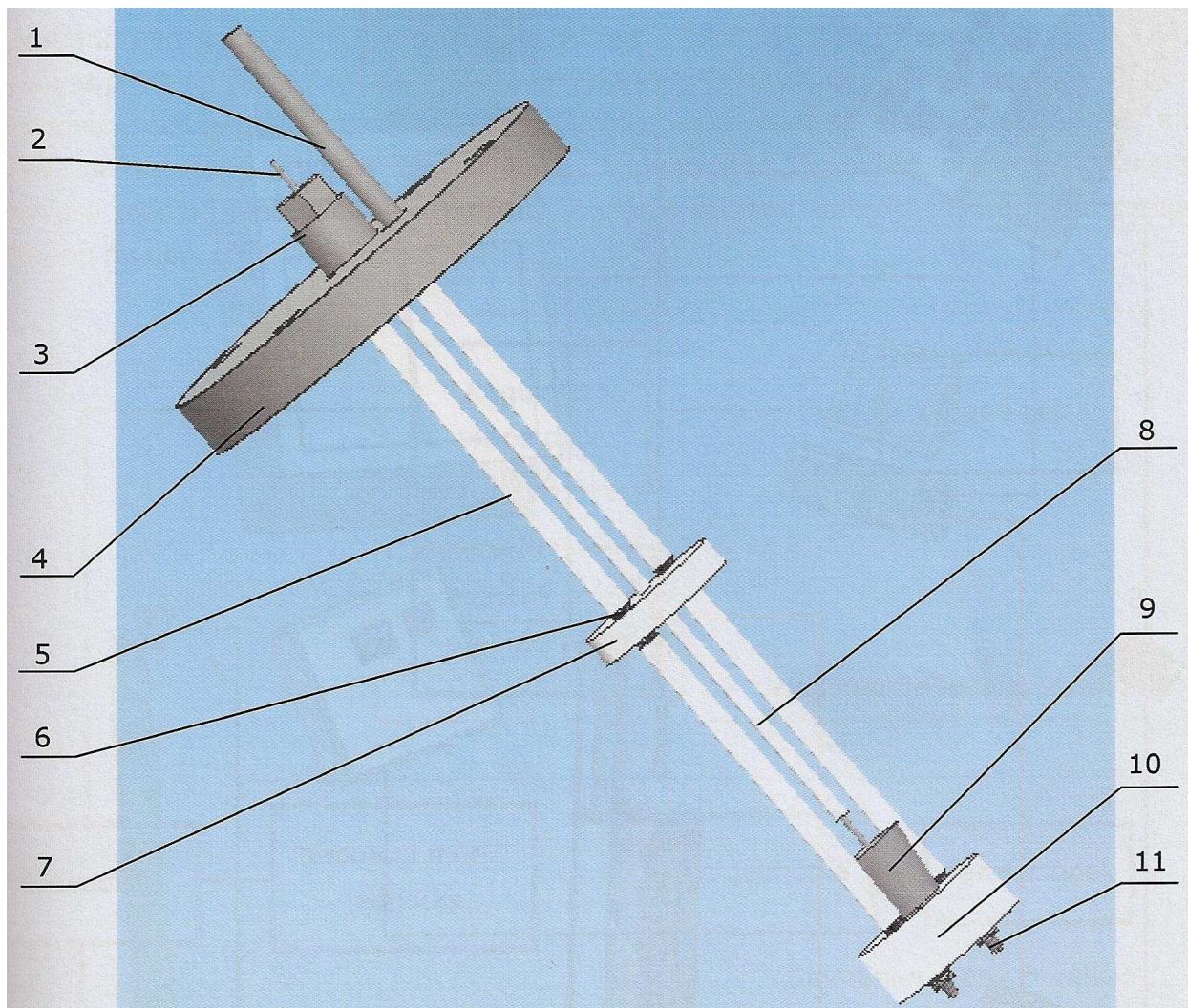


**Obr. 19 Celkový pohled na měřicí zařízení s vysunutou nosnou konstrukcí měřícího kelímku
(model)**

1 - horní víko topné pece, 2 - nosná tyč, 3 - pouzdro nosné trubky, 4 - nosná konstrukce měřícího kelímku, 5 - nosná trubka 6 - příruba, 7 - topná pec, 8 - spojovací tyč, 9 - dolní víko topné pece, 10 - stojan měřícího zařízení,

Detail horního víka s těsnící maticí termočláunku a nosnou konstrukcí pro uložení kelímku se vzorkem je znázorněn na obr. 20. Do horního víka pece (4) jsou navrtány dvě díry se závitem, do kterých jsou zašroubovány dvě nosné tyče (11). Závit je utěsněn svárem. Na každou nosnou tyč jsou nasazeny další díly v tomto pořadí: těsnění krycí trubky nosné kulatiny (6), fixační kroužek nosné konstrukce (12) těsnění krycí trubky nosné kulatiny (6), krycí trubka nosné

kulatiny (5), těsnění krycí trubky nosné kulatiny (6) a nakonec kroužek dna nosné konstrukce (10). Všechny tyto komponenty se pak dotáhnou maticí. Keramika je použita ke krytí nerezové oceli pro zlepšení korozivzdornosti vůči prostředí obsahující plynné produkty reakci solí při vyšších teplotách. Při korozním poškození keramiky je možné veškeré komponenty vyměnit.



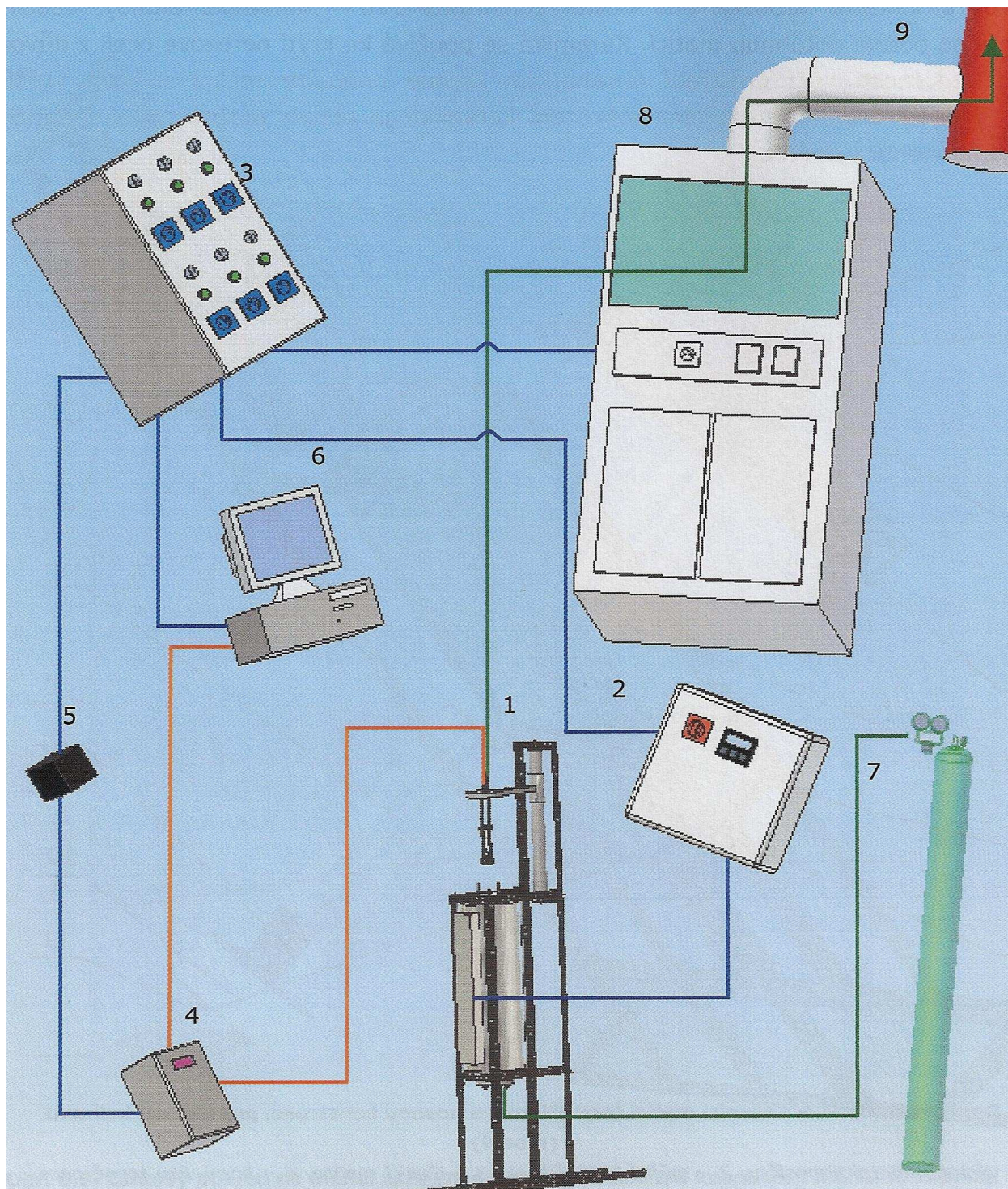
Obr.20 Detail horního víka s těsnící maticí termočláneku a nosnou konstrukcí pro uložení kelímku (model) L[1]

1 - trubka výstupu inertní atmosféry, 2 - měřící termočlánek, 3 - těsnící matice, 4 - horní víko topné pece, 5 - krycí trubka nosné kulatiny, 6 - těsnění krycí trubky nosné kulatiny, 7 - fixační kroužek nosné konstrukce, 8 - krycí trubka termočláneku, 9 - kelímek pro měřený vzorek, 10 - kroužek dna nosné konstrukce, 11 - nosná tyč konstrukce

6.2.8. Zapojení měřícího stendu

Kompletní zapojení měřícího stendu je na obr. Vlastní měření probíhá uvnitř měřícího zařízení (1). Veškeré elektrické spotřebiče jsou napájeny z elektrického rozvaděče (3). Topná pec je regulována pomocí regulátoru (2), který umožňuje plynulou regulaci teploty uvnitř pece.

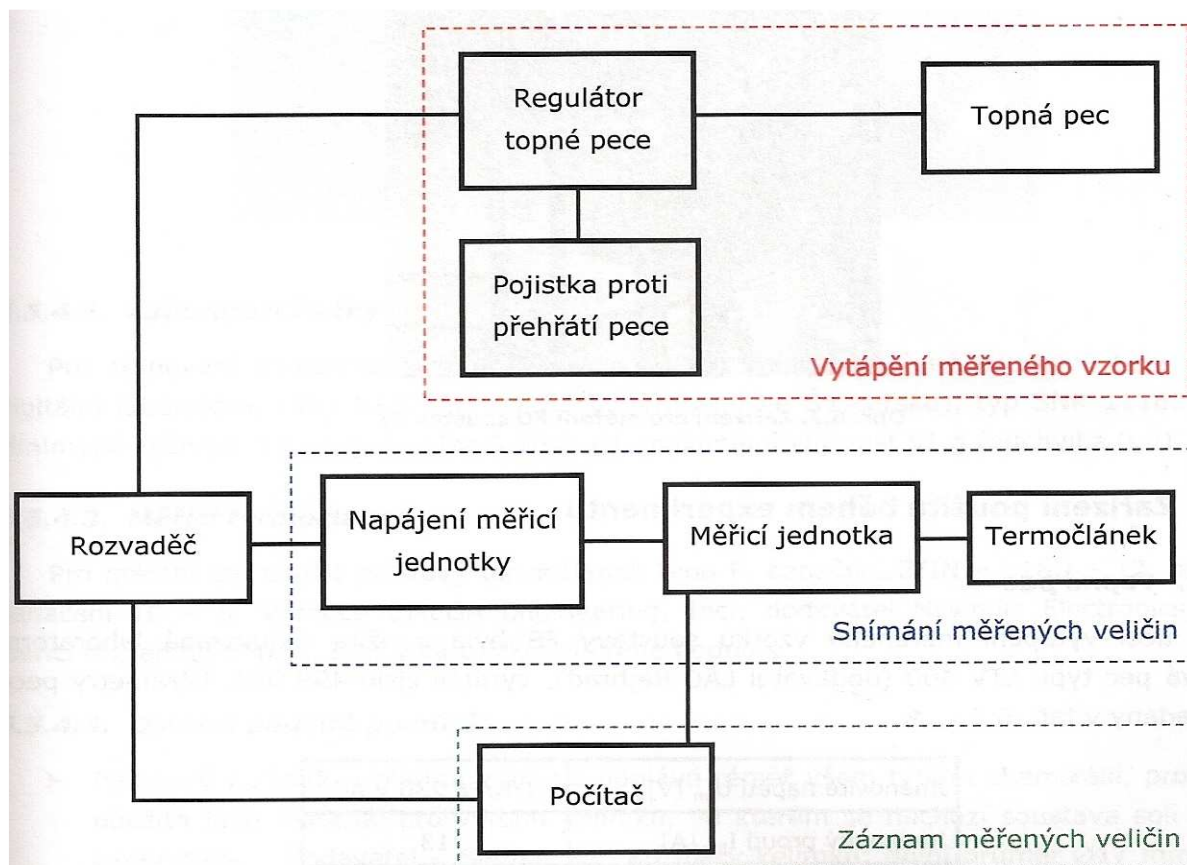
Inertní atmosféra (argon) je během měření dodávána z plynové láhve (7). Při průchodu pecí se mísí s plynnými produkty měřeného vzorku a společně s nimi je odváděn pomocí digestoře (8) do ventilačního komína (9) a mimo laboratoř. Data měřená termočlánkem jsou pomocí datového kabelu vedena do měřicí jednotky (4), které měřená data vyhodnotí a převede na signál který je pak veden do počítače (6), kde jsou měřená data zaznamenávána a ukládána. Napájení měřicí jednotky je napájena pomocí napáječe (5).



Obr. 21 Konstrukční zapojení měřícího stendu

6.2.9. Blokové schéma napájení měřícího stendu

Napájení měřícího stendu je realizováno pomocí rozvaděče. Na rozvaděč je připojen regulátor topné pece, který dodává energii topné peci. Dále je na rozvaděč připojeno napájení měřící jednotky, která dodává elektrickou energii měřící jednotce, na které je připojen termočlánek. Na rozvaděč je rovněž připojeno záznamové zařízení pro záznam měřených dat (počítač). Blokové schéma elektrického zapojení stendu je znázorněno na obr. 22



Obr. 22 Blokové schéma elektrického zapojení stendu

6.2.10. Další pomůcky pro potřeby experimentu

- Laboratorní váhy pro zjištění navážky vzorku
- Platinový kelímek – platina výborně odolává všem typům chemikálií
- Lžička a kopistka k přípravě měřeného vzorku
- Kádinka + Kyselina chlorovodíková – slouží k vyvaření kelímku po experimentu
- Odporový vaříč pro ohřev kyseliny chlorovodíkové
- Elektrická sušárna pracující při atmosférickém tlaku pro vysoušení solí před experimentem.
- Ochranné pomůcky – latexové rukavice, respirátor.

6.2.11. Čistota měřeného vzorku

Před samotným experimentálním stanovováním křivek chladnutí je potřeba prověřit čistotu použitých chemikálií. Autor [1] použil RTG práškové difrakční analýzy.

6.2.12. Experimentální stanovení křivek chladnutí

Experimentálním měřením se stanoví 66 křivek chladnutí (bodů fázového diagramu) soustavy NaF-KF-LiF. Pro budoucí výpočet teplot primární krystalizace v obecném bodě soustavy.

6.3. Výpočet teplot primární krystalizace soustavy

Pro výpočet teplot primární krystalizace soustavy je potřeba přizpůsobení výpočtového modelu předpokládajícího úplnou disociaci komplexních sloučenin při tavení. Sestavení soustavy rovnic pro výpočet polynomu Gibbsovy dodatkové energie a sestavení vztahu pro výpočet teploty primární krystalizace. Pak bude možné sestavit fázový diagram soustavy NaF-KF-LiF z libovolného množství bodů.

Námět pro další práci

Před počtím laboratorních experimentů pro stanovení křivek chladnutí doporučuji nejprve přizpůsobit model a iterační metodu. Počet křivek chladnutí má přímou souvislost s počtem rovnic v soustavě pro výpočet koeficientů polynomu Gibbsovy dodatkové energie. Vztah. Je pravděpodobné, že počet mnou navržených 66 křivek chladnutí je zbytečně velký. Po úpravě modelu a iterační metody bude potřebný počet křivek zřejmější.

Závěr

Cílem mé diplomové práce bylo seznámit se s teoretickými základy fázových diagramů, metodami získávání fázových diagramu tavením fluoridových solí, jednotlivým studiem binárních soustav ternárního diagramu NaF-KF-LiF a navrhnout metodu pro stanovení fázového diagramu soustavy NaF-KF-LiF. Splnění prvních dvou cílů mě poskytlo teoretické znalosti potřebné pro další práci na soustavách fluoridových solí. Studium jednotlivých binárních soustav (NaF-KF, KF-LiF, LiF-NaF) spočívalo ve stanovení kompletního fázového diagramu soustavy iterační metodou na základě několika bodů odvozených z ternárního diagramu soustavy NaF-KF-LiF. V případě tvorby fázového diagramu bez předchozích údajů by tyto body byly získány stanovením křivek chladnutí v laboratoři. Model předpokládající úplnou disociaci komplexních sloučenin při tavení je pro soustavy (NaF-KF, KF-LiF, LiF-NaF) použitelný. Iterační metoda pro stanovení fázového diagramu na základě výše uvedeného modelu dává pro soustavy (NaF-KF, KF-LiF, LiF-NaF) dobré výsledky. To předpokládá její použitelnost pro stanovení fázového diagramu soustavy NaF-KF-LiF. Metoda pro stanovení fázového diagramu NaF-KF-LiF byla navržena až po stanovení křivek chladnutí. Úprava modelu a iterační metody vyžaduje širší znalosti a zkušenosti v této problematice.

Použitá literatura:

L[1] Disertační práce Fázový diagram a měrná tepelná kapacita binární soustavy SnF₂ - NaF

L(2) <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Fluoridy>>

L(3) <<http://home.worldonline.cz/%7Ec382002/slouc/f/kf.html>>

L(4) (Candy, 1934).

L[5]

<http://www.cojeco.cz/index.php?detail=1&id_desc=27047&s_lang=2&title=fluorid%20sodn%FD>

L[6] Thermochemical Properties of Inorganic Substances II 1991, O. Jnacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann (Eds.)

L[7]

<http://www.science.smith.edu/departments/Geology/Petrology/Notes/Halide_PD_Movie_s.pdf>

L[8] <<http://www.eurochem.cz/polavolt/anorg/systemat/at/remy.htm>>

L[9] Ptáček, L. a kol. Nauka o materiálu 1 Akademické nakladatelství CERM, s.r.o., 2001

L[10] <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Termo%C4%8DI%C3%A1nek>>

L[11] <http://cs.wikipedia.org/wiki/F%C3%A1zov%C3%BD_diagram>