

УДК 543.226.541.123.7

**СТАБИЛЬНЫЙ ТЕТРАЭДР $\text{LiF-Li}_2\text{SO}_4\text{-NaCl-Na}_3\text{FSO}_4$
ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ
 Na,Li//F,Cl,SO_4**

**Н.Н. Вердиев^{1,2}, А.Б. Алхасов¹, З.Н. Вердиева¹, П.А. Мусаева¹,
Е.М. Егорова³, И.М. Кондратюк³**

¹Филиал объединенного института высоких температур РАН, г. Махачкала,

²Дагестанский государственный университет, г. Махачкала,

³Самарский государственный технический университет, г. Самара

Дифференциальным термическим, дифференциальным сканирующим калориметрическим методами физико-химического анализа исследован стабильный тетраэдр $\text{NaCl - LiF - Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na, Li // F, Cl, SO}_4$. Определены температура фазового перехода, энтальпия плавления и содержание исходных солей в четырехкомпонентной эвтектике.

Ключевые слова: эвтектика, галогениды и сульфаты щелочных металлов, фазовая диаграмма, теплонакопитель, химические источники тока.

DOI 10.26456/vtchem2019.3.3

Многокомпонентные системы являются основой современного материаловедения, на их основе разрабатываются многофункциональные материалы. В частности энергоемкие эвтектические смеси солевых систем востребованы в возобновляемой энергетике в качестве теплоносителей, теплонакопителей в устройствах, аккумулирующих тепловую энергию [1-3].

В качестве объекта исследований выбран стабильный тетраэдр $\text{NaCl - LiF - Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, Na// F, Cl, SO}_4$. Выбор обоснован тем, что составляющие системы обладают большими значениями энтальпий плавления, и у сульфатов лития, натрия имеются полиморфные превращения [4]. Энтальпия полиморфного превращения сульфата лития выше, чем энтальпия плавления, а величины энтальпий фазовых переходов являются определяющими при подборе теплоаккумулирующих материалов. Наличие в эвтектической смеси компонентов с полиморфными переходами, позволяет расширять диапазон аккумулирования и высвобождения тепловой энергии, как в жидкой, так и твердой фазах.

Исследования предприняты с целью разработки теплонакопителей, теплоносителей и является частью проводимых нами систематических исследований [5-7].

ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились дифференциальным термическим (ДТА), дифференциальным сканирующим калориметрическим (ДСК) методами физико-химического анализа [8,9]. ДТА и ДСК проводили на установке синхронного термического анализа STA 449 F3 Phoenix фирмы Netzsch, предназначенный для работы в интервале температур от комнатной до 1500 °С, в инертной среде (аргон). Исследования проводились в платиновых тиглях с использованием платина-платинородиевых сенсоров. Скорость нагревания и охлаждения образцов составляла 10 град./мин. Точность измерения температур $\pm 0,3^\circ\text{C}$, масса навесок 0,1000 – 0,2000 г для ДТА и 0,0010 – 0,0015 для ДСК. Взвешивание производилось на электронных весах марки «VIBРАНТ». Индифферентное вещество – Al_2O_3 , квалификации «ч.д.а.». Квалификации использованных реактивов: LiF , NaF , NaCl – «хч»; Li_2SO_4 , Na_2SO_4 – «чда». Градуировку сенсоров проводили по температурам плавления и полиморфным превращениям безводных неорганических солей и энтальпиям их плавления. Составы выражены в молекулярных процентах, температуры в °С. Исследования по выявлению фазовых равновесных состояний проводились с использованием общих правил проекционно-термографического метода [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для планирования эксперимента необходимы данные о фазовых равновесных состояниях двух- и трехкомпонентных систем, ограничивающих исследуемый объект, обзор по которым сделан нами ранее [11].

1. $\text{LiF} - \text{NaCl}$. Диагональное сечение тройной взаимной системы Li , $\text{Na} // \text{F}$, Cl . Перевальная эвтектическая точка при 670 °С и 41,5 экв. % фторида лития.

2. $\text{LiF} - \text{NaF} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$. Адиагональное сечение обратимо-взаимной системы Li , $\text{Na} // \text{F}$, SO_4 . Эвтектика при 617 °С и 44 экв. % фторида лития.

3. $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl}$. Стабильная диагональ трехкомпонентной взаимной системы Li , $\text{Na} // \text{Cl}$, SO_4 . Перевальная эвтектическая точка при 499 °С и 74 экв. % сульфата лития. Твердые фазы NaCl и Li_2SO_4 .

4. $\text{Li} // \text{F}$, SO_4 . Эвтектика при 532 °С и 72,5 экв. % сульфата лития, излом при 806 °С и 9,3 % сульфата лития.

5. $\text{NaCl} - \text{Na}_3\text{FSO}_4$. Квазибинарное сечение тройной системы $\text{Na} // \text{F}$, Cl , SO_4 . Эвтектика при 632 °С и 40 экв. % хлорида натрия.

Из четырех трехкомпонентных систем ограничения стабильного тетраэдра $\text{NaCl} - \text{LiF} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$ ранее исследованы три:

1. $(\text{LiF})_2 - (\text{NaCl})_2 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$ [5]. Эвтектический состав кристаллизуется при 554°С и содержит экв. %: $(\text{LiF})_2 - 26$; $(\text{NaCl})_2 - 23$; $\text{Na}_3\text{FSO}_4 - 51$.

2. $(\text{LiF})_2 - (\text{NaCl})_2 - \text{Li}_2\text{SO}_4$ [6]. Стабильный секущий треугольник четверной взаимной системы $\text{Li}, \text{Na} / \text{F}, \text{Cl}, \text{SO}_4$ имеющий характер трехкомпонентной системы. Эвтектика при 447°C и 20,5 экв. % хлорида натрия, 19 экв. % фторида лития, 60,5 экв. % сульфата лития.

3. $(\text{LiF})_2 - \text{Na}_3\text{FSO}_4 - \text{Li}_2\text{SO}_4$ [12]. Фазовая ячейка тройной взаимной системы $\text{Li}, \text{Na} // \text{F}, \text{SO}_4$. Эвтектика при 442°C и 11,5 экв. % LiF , 63 экв. % Li_2SO_4 , 25,5 экв. % Na_2SO_4 , перитектика при 570°C и 29,5 экв. % LiF , 7,5 экв. % Li_2SO_4 , 63 экв. % Na_2SO_4 .

4. Температуру кристаллизации и концентрации исходных компонентов в эвтектике системы $(\text{NaCl})_2 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$, являющейся секущим треугольником четверной взаимной системы $\text{Li}, \text{Na} // \text{F}, \text{Cl}, \text{SO}_4$ выявлены с использованием расчетных методов [13, 14]. Эвтектика при 451°C и 12,2 экв.% NaCl , 69,3 экв. % Li_2SO_4 , 18,5 экв. % Na_3FSO_4 .

стороны сечения ABC , с полюса кристаллизации хлорида натрия, нанесены проекции тройных эвтектик $\bar{E}_1, \bar{E}_2, \bar{E}_3$ (рис.1).

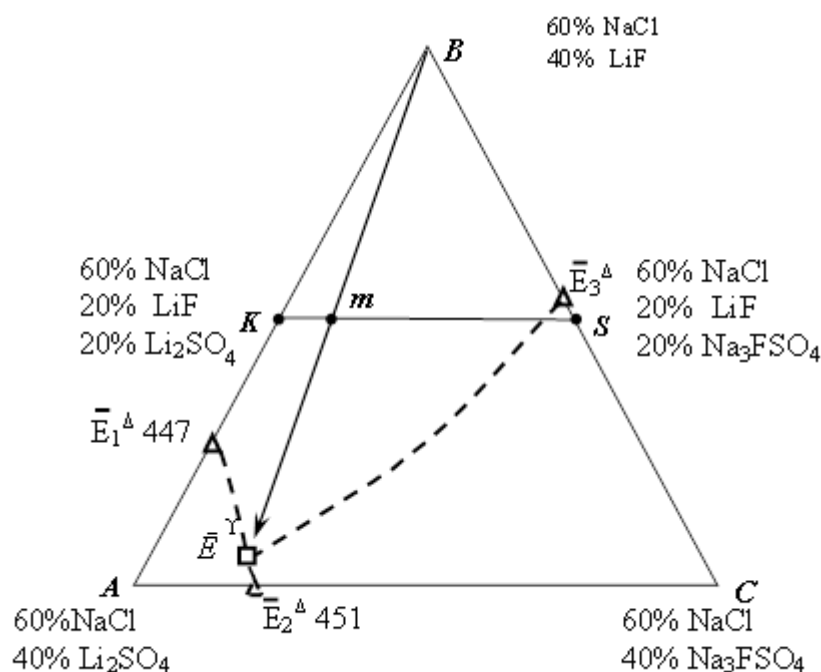


Рис. 1. Политермическое сечение ABC и расположение одномерных разрезов $K-S$ и $B \rightarrow m \rightarrow \bar{E}^r$

Экспериментально ДТА исследован одномерный политермический разрез KS , где: K – 60 мол. % NaCl +20 мол. % LiF +20 мол. % Li_2SO_4 ; S – 60 мол.% NaCl +20% LiF +20% Na_3FSO_4 расположенный на двухмерном политермическом сечении ABC (рис.1). На $T - x$ диаграмме разреза KS , построенной по данным ДТА, две

плавные кривые первичной и вторичной кристаллизаций, а ветви третичной кристаллизации пересекаются с эвтектической прямой в точке m , являющейся двойной проекцией четырёхкомпонентной эвтектики и показывающей постоянные соотношения сульфата лития и соединения конгруэнтного плавления Na_3FSO_4 в эвтектике E^{\square} (рис.1,2).

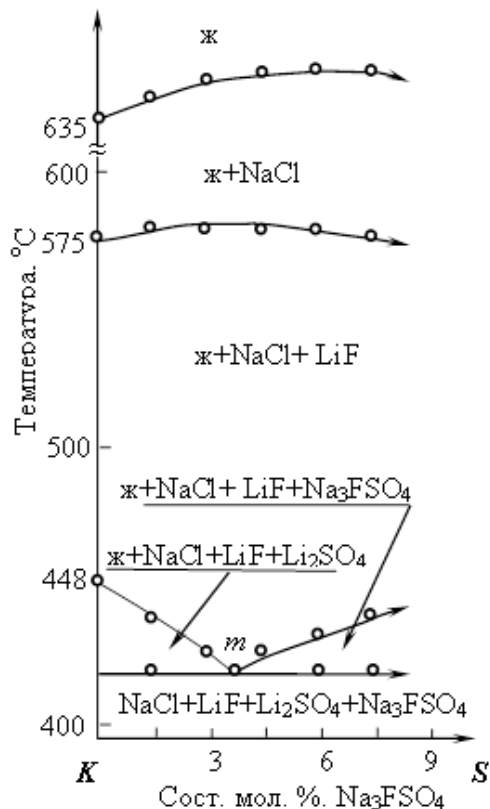


Рис. 2. Т-х диаграмма разреза $K-S$ системы $\text{NaCl} - \text{LiF} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$

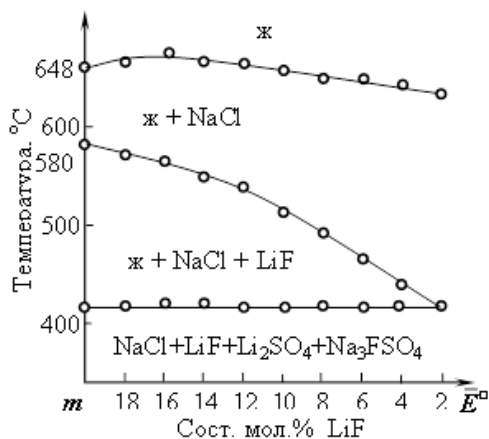
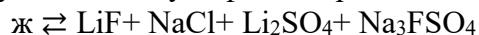
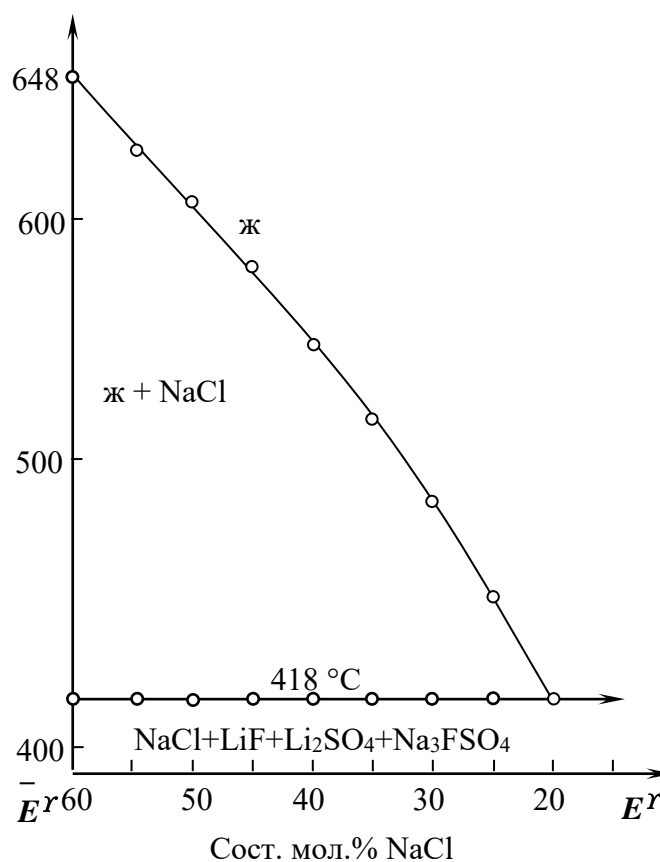


Рис. 3. Т-х диаграмма разреза $B \rightarrow m \rightarrow \bar{E}^{\square}$ системы

Соотношение третьего компонента (фторида лития) в эвтектике определено исследованием политермического разреза $B \rightarrow m \rightarrow \bar{E}^{\square}$ (рис.3).

Эвтектический состав E^{\square} , кристаллизующийся при 418°C и содержащий мол. %: $\text{NaCl} - 20$; $\text{LiF} - 4$; $\text{Li}_2\text{SO}_4 - 62,3$; $\text{Na}_3\text{FSO}_4 - 13,7$ определён исследованием невариантного разреза $\text{NaCl} \rightarrow \bar{E}^{\square} \rightarrow E^{\square}$ (рис.4). На термограмме ДТА эвтектического состава зафиксирован один термоэффект, свидетельствующий о наступлении невариантного процесса, которому соответствует фазовая реакция:





Р и с. 4. Т – х диаграмма системы $\text{NaCl} - \text{LiF} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$ в разрезе $\text{NaCl} \rightarrow \bar{E}^{\square} \rightarrow E^r$

Энтальпия плавления эвтектического состава, определенная ДСК, соответствует 264 Дж/г.

Заключение

В результате исследования стабильного тетраэдра $\text{NaCl} - \text{LiF} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$ с использованием методов ДТА и ДСК экспериментально выявлены температура плавления, энтальпия фазового перехода и концентрации исходных солей в четырехкомпонентной эвтектике. Выявленный эвтектический состав может быть использован в качестве теплоаккумулирующего материала, расплавленного электролита химических источников тока, флюса для сварки цветных металлов и справочного материала.

Работа выполнена с использованием аппаратуры Аналитического центра коллективного пользования ДНЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Игнатьева Е.О., Дворянова Е.М., Гаркушин И.К. // Журн.неорганической химии. 2017. Т.62. №2. С. 245–248; DOI: [10.7868/S0044457X17020076](https://doi.org/10.7868/S0044457X17020076)
2. Духанин Г.П., Лопатин С.И. // Журнал общей химии. 2019. Т. 89. № 3. С. 447-451; DOI [10.1134/S0044460X1903017X](https://doi.org/10.1134/S0044460X1903017X)
3. Gabisa E.W., Aman A. // J. Solan Energy. 2016. Vol. DOI. [10.1155/2016/2405094](https://doi.org/10.1155/2016/2405094)
4. Глушко В.П. Термические константы веществ // Вып. X Ч. I. Таблицы принятых значений: Li, Na. М.: АН СССР, ВИНТИ, Институт высоких температур. 1981. – 300 с.
5. Вердиев Н.Н., Омарова С.М., Алхасов А.Б., Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Дворянчиков В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60. Вып. 6. С. 77-82; DOI: [10.6060/tcct.2017606.5537](https://doi.org/10.6060/tcct.2017606.5537)
6. Омарова С.М., Вердиева З.Н., Алхасов А.Б., Магомедбеков У.Г., Арбуханова П.А., Вердиев Н.Н. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60. Вып. 10. С. 4-8; DOI: [10.6060/tcct.20176010.5631](https://doi.org/10.6060/tcct.20176010.5631)
7. Вердиев Н.Н, Омарова С.М., Алхасов А.Б., Магомедбеков У.Г., Арбуханова П.А., Искендеров Э.Г. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 46 – 49; DOI: [10.6060/tcct.20165911.5424](https://doi.org/10.6060/tcct.20165911.5424).
8. Альмяшев В.И., Кириллова С.А., Гусаров В.В. Методы термического анализа материалов. Электронное учебное пособие. Санкт-Петербург: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2011. 48 с.
9. Зломанов В.П., Афиногенов Ю.П., Гончаров Е.Г., Семенова Г.В. Физико-химический анализ многокомпонентных систем: учебное пособие для ВУЗов по направлению специальности «Химия». М., Изд-во МФТИБ. 2006. 332 с.
10. Космынин А.С., Трунин А.С. Оптимизация экспериментального исследования гетерогенных многокомпонентных систем. Самара: Сам. ГТУ. 2007. Т. 14. 160 с.
11. Омарова С.М., Арбуханова П.А., Магомедбеков У.Г., Вердиев Н.Н., Некрасов Д.А. Ионно-обменные процессы в системе Li, Na // F, Cl, SO₄. Махачкала: Вестник ДГУ. 2017. №. 1. С. 42-47; DOI:[10.21779/2542-0321-2017-32-1-42-47](https://doi.org/10.21779/2542-0321-2017-32-1-42-47).
12. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Н.К. Воскресенская, Н.Н. Евсева, С.И. Беруль, И.П. Верещетина. М.; Л.: Изд-во АН СССР. 1961. Т.2. Системы тройные, тройные взаимные и более сложные. 585 с.
13. Мощенская Е.Ю. Программный комплекс для моделирования фазовых программ «состав – температура» и «состав - ток» в физико-химическом анализе солевых и металлических систем. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2006612377 от 05.09.2006.
14. Афанасьева О.С., Егорова Г.Ф. // Вестник Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки. 2011. № 4 (25). С. 134 – 145.

STABLE TETRAHEDRON LiF–Li₂SO₄–NaCl–Na₃FSO₄ FOUR-COMPONENT MUTUAL SYSTEM Na,Li/F,Cl,SO₄

**N.N. Verdiev^{1,2}, A.B. Alkhasov¹, Z.N. Verdieva¹, P.A. Musaeva¹,
E.M. Egorova³, I.M. Kondratuk³**

¹ Branch of the joint Institute of high temperatures of RAS, Makhachkala,

² Dagestan state University, Makhachkala

³ Samara state technical University, Samara

A stable tetrahedron NaCl– LiF – Li₂SO₄ – Na₃FSO₄ four – component mutual system Na, Li // F, Cl, SO₄ was studied by differential thermal scanning calorimetric methods of physico-chemical analysis. Determined the temperature of phase transition, enthalpy of melting and the contents of the source of salts in the Quaternary eutectic.

Keywords: *eutectic, halides and sulfates of alkali metals, phase diagram, heat accumulator, chemical current sources.*

Об авторах:

ВЕРДИЕВ Надинбег Надинбегович – кандидат химических наук, главный научный сотрудник, зав. лаб. «Аккумуляция низкопотенциального тепла и солнечной энергии», Филиала объединенного института высоких температур РАН, доцент кафедры неорганической химии ДГУ: e-mail: verdiev55@mail.ru

АЛХАСОВ Алибек Басирович – доктор технических наук, профессор, директор Филиала объединенного института высоких температур РАН: e-mail: alibek_alhasov@mail.ru

ВЕРДИЕВА Заира Надинбеговна – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории «Аккумуляция низкопотенциального тепла и солнечной энергии», Филиала объединенного института высоких температур РАН: e-mail: verdieva.z@mail.ru

МУСАЕВА Патимат Абдулаевна - кандидат химических наук, в.н.с., лаборатории «Аккумуляция низкопотенциального тепла и солнечной энергии», Филиала объединенного института высоких температур РАН: e-mail: arbuhanova-ivt@mail.ru

ЕГОРОВА Екатерина Михайловна - к.х.н., доцент, доцент кафедры общей и неорганической химии Сам. ГТУ: e-mail: dvoryanova_kat@mail.ru

КОНДРАТЮК Игорь Мирославович – доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии Сам. ГТУ: e-mail: kondratuk2@mail.ru

Поступила в редакцию 16 февраля 2019 г.