

Т 60 (10)	ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»	2017
V 60 (10)	IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY ХИМИЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ RUSSIAN JOURNAL OF CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY	2017

DOI: 10.6060/tcct.20176010.5631

УДК 543.226.541.123.7

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $(\text{LiF})_2 - (\text{NaCl})_2 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$

С.М. Омарова, З.Н. Вердиева, А.Б. Алхасов, У.Г. Магомедбеков, П.А. Арбуханова, Н.Н. Вердиев

Сабина Мурадовна Омарова

Кафедра термодинамики, теплопередачи и энергосбережения, Московский политехнический университет, ул. Б. Семеновская, 38, Москва, Российская Федерация, 107023

E-mail: sabinom@mail.ru

Заира Надинбеговна Вердиева, Патимат Абдулаевна Арбуханова, Надинбег Надинбегович Вердиев*

Лаборатория аккумулирования низкопотенциального тепла и солнечной энергии, Филиал объединенного института высоких температур РАН, просп. И. Шамиля, 39 А, Махачкала, Российская Федерация, 367015

E-mail: verdieva.z@mail.ru, arbuhanova-ivt@mail.ru, verdiev55@mail.ru*

Алибек Басирович Алхасов

Филиал объединенного института высоких температур РАН, просп. И. Шамиля, 39 А, Махачкала, Российская Федерация, 367015

E-mail: alibek_alhasov@mail.ru

Ухумаали Гаджиевич Магомедбеков

Кафедра неорганической химии, Дагестанский государственный университет, ул. Батырая, 4/12, Махачкала, Российская Федерация. 367025

E-mail: ukhgmag@mail.ru

Дифференциально-термическим методом физико-химического анализа изучена поверхность ликвидуса квазитройной системы $\text{LiF} - \text{NaCl} - \text{Na}_3\text{FSO}_4$. В результате проведенных исследований определена температура кристаллизации (554°C) и состав трехкомпонентной эвтектики, который может быть использован в качестве теплоаккумулятора в устройствах, аккумулирующих тепловую энергию. При проектировании установок на базе возобновляемых источников энергии, необходимо предусматривать баки аккумуляторы для концентрации тепловой энергии так, чтобы запасенную тепловую энергию можно было использовать и в период отсутствия солнечного излучения. Наиболее приемлемыми для теплового аккумулирования считаются солевые эвтектические смеси. Приоритетными в этом отношении являются исследования, посвященные разработке композиций как можно с большими значениями скрытой теплоты фазового перехода твердое тело \leftrightarrow жидкость. Эксперимент проводили на установке синхронного термического анализа STA 449 F3 Phoenix, фирмы Netzsch, предназначенной для работы в интервале температур от комнатной до 1500°C в атмосфере инертных газов (аргон). Все ограничивающие системы текущего треугольника $(\text{LiF})_2 - (\text{NaCl})_2 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$: стабильная диагональ $(\text{LiF})_2 - (\text{NaCl})_2$ тройной взаимной системы Li , Na // F , Cl и квазибинарные системы: $\text{LiF} - \text{Na}_3\text{FSO}_4$; $\text{NaCl} - \text{Na}_3\text{FSO}_4$ эвтектического типа, поэтому можно предположить что в системе образуется тройная эвтектика. Для определения теплофизических характеристик эвтектического состава эксперимент распланирован в соответствии с общими правилами проекционно-термографического метода. Экспериментально ДТА исследовано

одномерное политермическое сечение АВ, расположенное в поле кристаллизации фторида лития, где А – 50% (LiF)₂ + 50% Na₃FSO₄, В – 50% (LiF)₂ + 50% (NaCl)₂. Изучением разреза АВ выявлено направление на тройную эвтектику с полюса кристаллизации фторида лития, т.е. изучением данного разреза выявлены постоянное соотношение хлорида- и сульфата-фторида натрия в тройной эвтектике. В точке, показывающей постоянное соотношение двух исходных компонентов в эвтектике, термоэффекты вторичной и третичной кристаллизаций совмещаются, а первичная кристаллизация зафиксирована при 657 °С. Этот состав и является исходным для исследования следующего разреза. Содержание фторида лития в эвтектике определено изучением политермического разреза, проведенного из полюса кристаллизации фторида лития и проходящего через проекцию \bar{E} на сторону треугольника (NaCl)₂ – Na₃FSO₄. В результате проведенных исследований установлены температура кристаллизации и концентрации исходных солей в тройной эвтектике. Выявленный эвтектический состав (E^A) кристаллизуется при 554 °С и содержит экв. %: (LiF)₂ – 26; (NaCl)₂ – 23; Na₃FSO₄ – 51.

Ключевые слова: эвтектика, диаграмма состояния, ограничивающие элементы, четверная система, возобновляемые источники энергии, теплоаккумулирующие материалы, эвтектический состав

PHASE EQUILIBRIA IN SYSTEM (LiF)₂ – (NaCl)₂ – Na₃FSO₄

S.M. Omarova, Z.N. Verdieva, A.B. Alkhasov, U.G. Magomedbekov, P.A. Arbukhanova, N.N. Verdiev

Sabina M. Omarova

Department of Thermodynamics of Heat Transfer and Energy Efficiency, Moscow Polytechnic University, B. Semenovskaya st., 38, Moscow, 107023, Russia

E-mail: sabinom@mail.ru

Zaira N. Verdieva, Patimat A. Arbukhanova, Nadinbeg N. Verdiev*

Laboratory of Low Heat Accumulation and Solar Energy, branch of the Joint Institute for High Temperatures of RAS, I. Shamil ave., 39A, Makhachkala, Dagestan, 367015, Russia

E-mail: verdieva.z@mail.ru, arbuhanova-ivt@mail.ru, verdiev55@mail.ru*

Alibek B. Alkhasov

Branch of the Joint Institute for High Temperatures of RAS, I. Shamil ave., 39A, Makhachkala, Dagestan, 367015, Russia

E-mail: alibek_alhasov@mail.ru

Uhumaali G. Magomedbekov

Department of Inorganic Chemistry, Dagestan State University, Batyrov ave., 4/12, Makhachkala, Dagestan, 367025, Russia

E-mail: ukhmag@mail.ru

The liquidus surface of the quasi-triple system LiF–NaCl–Na₃FSO₄ was studied by a differential-thermal method of physicochemical analysis. As a result of the studies, the crystallization temperature (554 °C) and the composition of the three-component eutectic, which can be used as a heat accumulator in thermal energy storage devices, are determined. When designing plants based on renewable energy sources, it is necessary to provide storage tanks for the concentration of thermal energy, so that the stored heat energy can be used even in the period of absence of solar radiation. The most suitable for thermal accumulation are salt eutectic mixtures. Priority in this respect is research devoted to the development of compositions as possible with large values of the latent heat of the solid-liquid phase transition. The experiment was carried out on the synchronous thermal analysis unit STA 449 F3 Phoenix, the company Netzsch, designed to operate in the temperature range from room temperature to 1500 °C in an atmosphere of inert gases (argon). All facet triangle (LiF)₂ – (NaCl)₂ – Na₃FSO₄: stable diagonal (LiF)₂ – (NaCl)₂ of the triple mutual system Li, Na // F, Cl and quasibinary systems: LiF–Na₃FSO₄; NaCl – Na₃FSO₄ is of the eutectic type,

therefore it can be assumed that a triple eutectic is formed in the system. To determine the thermo physical characteristics of the eutectic composition, the experiment is planned in accordance with the general rules of the projection-thermographic method. The one-dimensional polythermal section AB located in the crystallization field of lithium fluoride, where A is 50% (LiF)₂+ 50% Na₃FSO₄, B is 50% (LiF)₂+ 50% (NaCl)₂ was experientally studied. The study of the AB section reveals the direction to the triple eutectic, from the poles of lithium fluoride crystallization, i.e. the study of this section revealed a constant ratio of sodium chloride and sulfate-sodium fluoride in the triple eutectic. At the point showing a constant ratio of the two initial components in the eutectic, the thermal effects of the secondary and tertiary crystallizations are combined, and the primary crystallization is fixed at 657 °C. This composition is the starting point for the investigation of the next section. The content of lithium fluoride in the eutectic is determined by studying the polythermal section of lithium fluoride from the crystallization pole and passing through the projection \bar{E} to the side of the triangle (NaCl)₂ – Na₃FSO₄. As a result of the studies, the crystallization temperature and the concentration of the initial salts in the triple eutectic have been established. The detected eutectic composition (E^A) crystallizes at 554 °C and contains eq. %: (LiF)₂ – 26; (NaCl)₂ – 23; Na₃FSO₄ – 51.

Key words: eutectic, state diagram, facet elements, quadruples system, renewable energy sources, heat-accumulating materials, eutectic composition

Для цитирования:

Омарова С.М., Вердиева З.Н., Алхасов А.Б., Магомедбеков У.Г., Арбуханова П.А., Вердиев Н.Н. Фазовые равновесия в системе (LiF)₂ – (NaCl)₂ – Na₃FSO₄. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 10. С. 4–8

For citation:

Omarova S.M., Verdieva Z.N., Alkhasov A.B., Magomedbekov U.G., Arbukhanova P.A., Verdiev N.N. Phase equilibria in system (LiF)₂ – (NaCl)₂ – Na₃FSO₄. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 10. P. 4–8

При проектировании установок на базе возобновляемых источников энергии, необходимо предусматривать баки аккумуляторы для концентрации тепловой энергии так, чтобы запасенную тепловую энергию можно было использовать в период отсутствия солнечного излучения. В ряде работ [1-3] в качестве теплонакопителей тепловых аккумуляторов предлагают использовать солевые эвтектические смеси, так как максимальное количество теплоты поглощается (выделяется) при фазовых переходах. Приоритетными в этом направлении являются исследования, посвященные разработке композиций как можно с большими значениями скрытой теплоты фазового перехода твердое тело ↔ жидкость.

Эвтектические составы, расположенные на секущих элементах взаимных солевых систем и обладают такими значениями энтальпий фазовых переходов. Вершинами любого стабильного сечения (стабильная диагональ тройной взаимной, секущий треугольник четверной взаимной систем и т.д.) служат продукты реакций взаимного обмена с наибольшими значениями ΔH°_{298} . В этой связи представляется интересным исследование стабильного секущего треугольника (LiF)₂ – (NaCl)₂ – Na₃FSO₄, четверной взаимной системы Li, Na // F, Cl, SO₄.

Разбиение системы Li, Na // F, Cl, SO₄ на симплексы, древа фаз и кристаллизации сформированы ранее [4, 5].

В настоящем сообщении приведены результаты изучения фазовых равновесных состояний системы (LiF)₂ – (NaCl)₂ – Na₃FSO₄, предпринятых с целью разработки энергоемкой эвтектической смеси, способной аккумулировать тепловую энергию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились дифференциально-термическим методом физико-химического анализа [6]. ДТА проводили на установке синхронного термического анализа STA 449 F3 Phoenix, фирмы Netzsch, предназначенной для работы в интервале температур от комнатной до 1500 °C в атмосфере инертных газов (аргон). Исследования проводились в платиновых тиглях с использованием платина-платинородиевых термопар. Скорость нагревания и охлаждения образцов составляла 10 °C/мин. Точность измерения температур ±0,3 °C, масса навесок 0,2 г. Индифферентное вещество – свежеприготовленный Al₂O₃ квалификации «ч.д.а.». Квалификация исходных солей: NaCl – «ос.ч.», LiF, NaF, Na₂SO₄ – «ч.д.а.». Все составы выражены в экв. %, температуры – в °C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Боковыми сторонами секущего треугольника $(LiF)_2 - (NaCl)_2 - Na_3FSO_4$ служат: стабильная диагональ $(LiF)_2 - (NaCl)_2$ тройной взаимной системы $Li, Na \parallel F, Cl$ и квазибинарные системы: $LiF - Na_3FSO_4$; $NaCl - Na_3FSO_4$ (рис. 1).

1. $(LiF)_2 - (NaCl)_2$ [7]. Перевальная эвтектическая точка при $670^\circ C$ и 41,5 экв. % фторида лития. Твердые фазы LiF и $NaCl$.

2. $(LiF)_2 - Na_3FSO_4$ [8]. Адиагональное сечение обратимо-взаимной тройной системы $Li, Na \parallel F, SO_4$. Эвтектика при $617^\circ C$ и 44 экв. % фторида лития. Твердые фазы LiF и $NaF \cdot Na_2SO_4$.

3. $(NaCl)_2 - Na_3FSO_4$ [8]. Квазибинарное сечение тройной системы $Na \parallel F, Cl, SO_4$. Эвтектика при $632^\circ C$ и 40 экв. % хлорида натрия. Твердые фазы $NaCl$ и $NaF \cdot Na_2SO_4$.

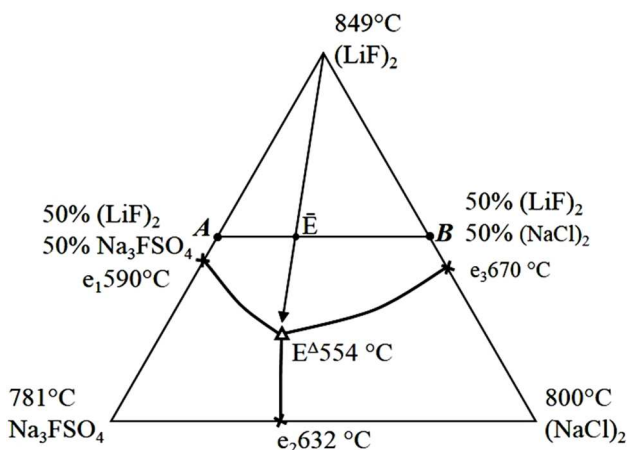


Рис. 1. Диаграмма составов системы $(LiF)_2 - (NaCl)_2 - Na_3FSO_4$ и расположение политермических сечений AB ; $(LiF)_2 \rightarrow \bar{E} \rightarrow E^A$

Fig. 1. The diagram of the compositions of the system $(LiF)_2 - (NaCl)_2 - Na_3FSO_4$ and the location of polythermal sections AB ; $(LiF)_2 \rightarrow \bar{E} \rightarrow E^A$

Все двухкомпонентные системы, ограничивающие систему $(LiF)_2 - (NaCl)_2 - Na_3FSO_4$, являются эвтектическими, предположительно в системе может образоваться тройная эвтектика.

Для подтверждения данного прогноза и определения параметров эвтектического состава эксперимент распланирован в соответствии с общими правилами проекционно-термографического метода исследования гетерогенных равновесных состояний в конденсированных многокомпонентных системах [9].

Проведенный теоретический анализ граничных элементов исследуемой системы показывает, что фторид лития обладает наибольшей температурой плавления, следовательно, и доминирующим

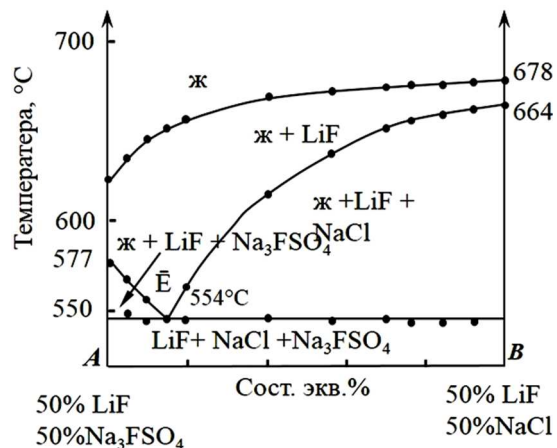


Рис. 2. Т-х диаграмма системы $(LiF)_2 - (NaCl)_2 - Na_3FSO_4$ в разрезе AB

Fig. 2. T- x diagram of $(LiF)_2 - (NaCl)_2 - Na_3FSO_4$ system in the AB section

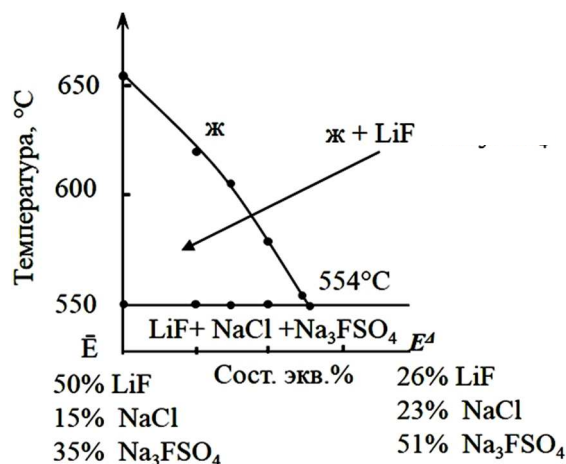


Рис. 3. Т-х диаграмма системы $(LiF)_2 - (NaCl)_2 - Na_3FSO_4$ в разрезе $(LiF)_2 \rightarrow \bar{E} \rightarrow E^A$

Fig. 3. T- x diagram of $(LiF)_2 - (NaCl)_2 - Na_3FSO_4$ system in the of $(LiF)_2 \rightarrow \bar{E} \rightarrow E^A$ section

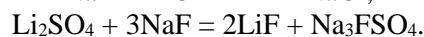
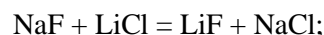
полем кристаллизации. Исходя из этих соображений, в поле кристаллизации фторида лития для экспериментального исследования выбран одномерный политермический разрез AB , где $A - 50\% (LiF)_2 + 50\% Na_3FSO_4$, $B - 50\% (LiF)_2 + 50\% (NaCl)_2$ (рис. 1). Диаграмма состояния разреза AB характеризуется плавной кривой первичной и пересечением ветвей вторичных кристаллизаций с эвтектической прямой в точке \bar{E} (рис. 1, 2). Точка \bar{E} является центральной проекцией тройной эвтектики, показывающей постоянное соотношение Na_3FSO_4 и $NaCl$ в эвтектике, т.е. разрез, проведенный из вершины $(LiF)_2$ через точку \bar{E} на двойную сторону $(NaCl)_2 - Na_3FSO_4$, является носителем эвтектического состава. Содержание фторида лития в эвтектике определено изучением ДТА политермиче-

ского разреза $(\text{LiF})_2 \rightarrow \bar{E} \rightarrow E^A$ до слияния термоэффектов первичной и третичной кристаллизаций (рис. 1, 3). На термограмме этого состава зафиксирован один термоэффект, свидетельствующий о наступлении невариантного процесса. Выявленный таким образом эвтектический состав кристаллизуется при 554°C и содержит экв. %: $(\text{LiF})_2 - 26$; $(\text{NaCl})_2 - 23$; $\text{Na}_3\text{FSO}_4 - 51$ (рис. 3).

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований установлены температура кристаллизации и концентрации исходных солей в тройной эвтектике. По проведенным исследованиям можно сделать следующие выводы:

1. Выявленный эвтектический состав образован из продуктов реакций взаимного обмена, т.е. из ингредиентов с наибольшими значениями энтальпии образования, соответствующих трехкомпонентным взаимным системам $\text{Li, Na // F, Cl; Li, Na // F, SO}_4$:



2. В системе $(\text{LiF})_2 - (\text{NaCl})_2 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$ эвтектика образована из трех равновесных фаз, в ее состав, в отличие от классических трехкомпонентных систем, состоящих, как правило, из трех катионов и одного аниона или из одного катиона и трех анионов, входят два катиона и три аниона, что характерно для четырехкомпонентных взаимных систем.

3. Система $(\text{LiF})_2 - (\text{NaCl})_2 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$ является квазитройной, т.е. стабильным секущим элементом четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, Na // F, Cl, SO}_4$.

4. Учитывая вышеизложенное, можно предположить, что состав обладает достаточным значением энтальпии фазового перехода и возможно его использование в качестве теплоаккумулятора в тепловых аккумуляторах, а также результаты проведенных исследований могут служить в качестве справочного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гаркушин И.К., Губанова Т.В., Малышева Е.И. Патент РФ № 2492206. 2013.
2. Вердиев Н.Н., Алхасов А.Б., Магомедбеков У.Г., Вердиева З.Н., Исаева П.А., Арбуханова П.А. Патент РФ № 2605989. 2017.
3. Вердиев Н.Н., Омарова С.М., Алхасов А.Б., Магомедбеков У.Г., Арбуханова П.А., Искендеров Э.Г. Система $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl}$. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 46 - 49.
4. Омарова С.М., Вердиев Н.Н., Магомедбеков У.Г., Арбуханова П.А. Древо кристаллизаций системы $\text{Li, Na // F, Cl, SO}_4$. Рос науч.-прак. конф. с межд. уч. «Фундаментальные проблемы и прикладные аспекты химической науки и образования». Махачкала: ДГУ. 2016. С. 151-156.
5. Вердиев Н.Н., Арбуханова П.А., Вердиева З.Н., Омарова З.М., Магомедбеков У.Г. Галогенидно-сульфатные смеси щелочных металлов как теплоаккумуляторы. Материалы IV Межд. конф. Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы. Махачкала: Институт проблем геотермии ДНЦ РАН. 2015. С. 167-172.
6. Егунув В.П. Введение в термический анализ. Самара: Самар. гос. техн. ун-т. 1996. 270 с.
7. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы. Под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой. М.: Химия. 1977. 392 с.
8. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Т.2. Системы тройные и более сложные. Под ред. Н. К. Воскресенской. М.-Л.: Изд-во АН СССР. 1961. 585 с.
9. Космынин А.С., Трунин А.С. Оптимизация экспериментального исследования гетерогенных многокомпонентных систем. Тр. Самарской школы по физико-химическому анализу многокомпонентных систем. Самара: СамГТУ. 2007. Т. 14. 160 с.;

REFERENCES

1. Garkushin I. K., Gubanova T.V., Malysheva E.I. RF Patent N 2492206. 2013 (in Russian).
2. Verdiev N.N., Alkhasov A.B., Magomedbekov U.G., Verdieva Z.N., Isaeva P.A., Arbukhanova P.A. RF Patent N 2605989. 2017 (in Russian).
3. Verdiev N.N., Omarova S.M., Alkhasov A.B., Magomedbekov U.G., Arbukhanova P.A., Iskenderov E.G. The $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl}$ system. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 11. P. 46 - 49 (in Russian).
4. Omarova S.M., Verdiev N.N., Magomedbekov U.G., Arbukhanova P.A. Tree of Crystallizations of the $\text{Li, Na / F, Cl, SO}_4$. Ros Scientific-Practical. Conf. With Int. Uch. "Fundamental problems and applied aspects of chemical science and education". Makhachkala: DGU. 2016. P. 151-156 (in Russian).
5. Verdiev N.N., Arbukhanova P.A., Verdieva Z.N., Omarova S.M., Magomedbekov U.G. Halogenide-sulfate mixtures of alkali metals as heat storage. Materials IV Int. Conf. Renewable energy: problems and prospects. Makhachkala: Institute of Geothermal Problems of DSC RAS. 2015. P. 167-172 (in Russian).
6. Egunov V.P. Introduction to the thermal analysis. Samara: Samar. Tech. Un-t. 1996. 270 p. (in Russian).
7. Diagrams of fusibility of salt systems. Triple mutual systems. Ed. B.I. Posipayko, E.A. Alexeyeva. M.: Khimiya. 1977. 392 p. (in Russian).
8. Handbook on the fusibility of systems of anhydrous inorganic salts. V. 2. Systems are triple or more complex. Ed. N. K. Voskresenskoj. M.-L.: Publishing House of the USSR Academy of Sciences. 1961. 585 p. (in Russian).
9. Kosmyinin A.S., Trunin A.S. Optimization of experimental research of heterogeneous multicomponent systems. Tr. The Samara school on the physicochemical analysis of multicomponent systems. Samara: SamGTU. 2007. V. 14. 160 p. (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 23.05.2017

Принята к опубликованию (Accepted) 07.09.2017