

**Для цитирования:**

Вердиев Н.Н., Омарова С.М., Алхасов А.Б., Магомедбеков У.Г., Арбуханова П.А., Искендеров Э.Г. Система LiF – Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – NaCl. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 46–49.

**For citation:**

Verdiev N.N., Omarova S.M., Alkhasov A.B., Magomedbekov U.G., Arbukhanova P.A., Iskenderov E.G. LiF – Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – NaCl system. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 11. P. 46–49.

УДК 543.226.541.123.7

**Н.Н. Вердиев, С.М. Омарова, А.Б. Алхасов, У.Г. Магомедбеков, П.А. Арбуханова, Э.Г. Искендеров**

Надинбег Надинбегович Вердиев (✉), Алибек Басирович Алхасов, Патимат Абдулаевна Арбуханова, Эльдар Гаджимурадович Искендеров

Лаборатория аккумуляции низкопотенциального тепла и солнечной энергии, Филиал объединенного института высоких температур РАН, просп. И. Шамиля, 39 А, Махачкала, Российская Федерация, 367015  
E-mail: verdiev55@mail.ru (✉), alibek\_alhasov@mail.ru, arbuhanova-ivt@mail.ru, elisk13@mail.ru

Сабина Мурадовна Омарова

Кафедра термодинамики теплопередачи и энергосбережения, Московский политехнический университет, ул. Б. Семеновская, 38, Москва, Российская Федерация, 107023  
E-mail: sabinom@mail.ru

Ухумаали Гаджиевич Магомедбеков

Кафедра неорганической химии, Дагестанский государственный университет, ул. Батырая, 4, Махачкала, Российская Федерация, 367025  
E-mail: ukhgmag@mail.ru

**СИСТЕМА LiF – Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – NaCl**

*Дифференциально-термическим (ДТА) и рентгенофазовым (РФА) методами физико-химического анализа исследован секущий треугольник LiF – Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – NaCl четырехкомпонентной взаимной системы Li, Na // F, Cl, SO<sub>4</sub>. Установлено, что в системе реализуется эвтектический состав, кристаллизующийся при 447 °С.*

**Ключевые слова:** многокомпонентные взаимные системы, ликвидус, энтальпия фазового перехода, эвтектика, теплоносители, теплоаккумуляторы

UDC 543.226.541.123.7

**N.N. Verdiev, S.M. Omarova, A.B. Alkhasov, U.G. Magomedbekov, P.A. Arbukhanova, E.G. Iskenderov**

Nadinbeg N. Verdiev (✉), Alibek B. Alkhasov, Patimat A. Arbukhanova, Eldar G. Iskenderov

Laboratory Accumulation of Low-Grade Heat and Solar Energy, Branch of the Joint Institute for High Temperatures of RAS, I. Shamil ave., 39 A, Makhachkala, 367015, Russia  
E-mail: verdiev55@mail.ru (✉), alibek\_alhasov@mail.ru, arbuhanova-ivt@mail.ru, elisk13@mail.ru

Sabina M. Omarova

Department of Thermodynamics and Heat Energy Saving, Moscow Polytechnical University, B. Semenovskaya ave., 38, 107023, Moscow, Russia  
E-mail: sabinom@mail.ru

Ukhumaali G. Magomedbekov

Department of Inorganic Chemistry, Dagestan State University, Batyrov st., 4, Makhachkala, 367025, Russia  
E-mail: ukhgmag@mail.ru

LiF – Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – NaCl SYSTEM

*The secant triangle of LiF - Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - NaCl quaternary reciprocal system Li, Na // F, Cl, SO<sub>4</sub> was studied with the differential thermal (DTA) and X-ray diffraction (XRD) methods of physical and chemical analysis. It was found that for this system the eutectic composition crystallizing at 447 ° C is realized. DTA was carried out using the STA 449 F3 device for simultaneous thermal analysis in an inert gas (argon). For XRD the diffractometer «Empyrean» was used. Data were treated applying «PANalytical» ICSD Data base. The study of T-x diagram containing alkali metal ions systems allow to develop new salt compositions which can be used as electrolytes of molten chemical power sources in electric welding fluxes of nonferrous metals, coolants, etc. Many industries demand the salt eutectic compositions. They are used in solar energy, for the storage medium and high-grade heat as a heat store. One of the valuable properties of heat store is the value of the phase transition enthalpy (energy content) of the eutectic composition. Eutectic compositions, arranged in sections of four-component mutual systems with three-character, are the most energy-intensive, that is they possess the greatest enthalpies of phase transitions. In this connection in given work as the research object the cross-section of a stable LiF - Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - NaCl quaternary reciprocal system Li, Na // F, Cl, SO<sub>4</sub> were chosen. It should be noted that the heat of polymorphic transition for lithium sulphate exceeds the heat of fusion. An experiment planning was carried out according to the general rules of the projection-thermo graphic detection method of heterogeneous equilibria for multi component condensed salt systems. It allows carrying out the experiment with minimum of time to reveal the parameters of invariant compositions. Originally, one dimensional poly thermal section crossing the fields of lithium fluoride and sodium chloride crystallization was studied with DTA. The study of this section allows revealing in the field of lithium fluoride crystallization the individual composition showing the ratio between of lithium fluoride and sulfate in the ternary eutectic point. The content of the third component (sodium chloride) in the eutectic and temperature of eutectic crystallization was determined with the study of poly thermal section drowned from crystallization pole of sodium chloride through the composition showing the constant ratio of lithium fluoride and sulphate up to confluence of thermo effects of primary and tertiary crystallizations. The phase composition of the eutectic was confirmed with XRD. For this purpose the eutectic composition was initially melted in an inert atmosphere (argon), and then the composition was kept in the same medium at 10 ° C below the melting point of the eutectic (437 °C) for 10 h.*

**Key words:** multi component reciprocal system, liquidus, phase transition enthalpy, eutectic, heat transfer fluids, heat accumulators

Тепловое аккумулирование на основе фазовых переходов различных материалов является одним из наиболее интенсивно разрабатываемых способов аккумулирования солнечной энергии [1-3]. Исследования предприняты с целью разработки энергоёмких теплоаккумулирующих материалов из фторидов, хлоридов, сульфатов лития и натрия.

В качестве объекта исследований выбрано стабильное сечение LiF – Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – NaCl четырехкомпонентной взаимной системы Li, Na // F, Cl, SO<sub>4</sub>.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились дифференциально-термическим и рентгенофазовым методами физико-химического анализа. ДТА проводился на

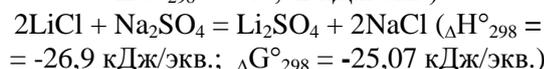
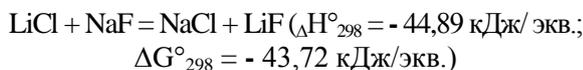
приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 в атмосфере инертного газа (аргон), РФА – на дифрактометре «Empyrean», монохроматизация осуществлялась с использованием никелевого β-фильтра (I = 30 мА, U = 40 кВ), время шага 0,013 град/с, для расшифровки использовалась картотека «PANalytical» ICSD Data base. Исследования проводились в платиновых тиглях с использованием платина-платинородиевой термодпары. Скорость нагревания и охлаждения образцов составляла 10 град./мин. Точность измерения температур ±1 °С, масса навесок 0,2 г. Индифферентное вещество – свежеприготовленный Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> квалификации «ч.д.а.». Квалификация исходных солей: LiF, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl – «ч.д.а.».

Все составы выражены в эквивалентных процентах, а температуры – в градусах Цельсия.

Эксперимент проводился в соответствии с общими правилами проекционно-термографического метода определения гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах [4].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основанием исследуемого секущего треугольника  $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl}$  служит двухкомпонентная система  $\text{Li} // \text{F}, \text{SO}_4$ , а боковыми сторонами являются стабильные диагонали  $\text{NaCl} - \text{LiF}$  и  $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl}$  трехкомпонентных взаимных систем:  $\text{Li}, \text{Na} // \text{F}, \text{Cl}$ ;  $\text{Li}, \text{Na} // \text{Cl}, \text{SO}_4$ , в точках конверсий которых протекают реакции взаимного обмена:



Из проведенных термодинамических расчетов следует, что обе взаимные системы относятся к необратимо-взаимным.

#### Двухкомпонентные системы

1.  $\text{Li} // \text{F}, \text{SO}_4$  [5]. Эвтектика при  $532^\circ\text{C}$  и 72,5 экв.% сульфата лития, излом при  $806^\circ\text{C}$  и 9,3% сульфата лития.

2.  $\text{LiF} - \text{NaCl}$  [6]. Стабильная диагональ трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}, \text{Na} // \text{F}, \text{Cl}$ . Перевальная эвтектическая точка при  $670^\circ\text{C}$  и 41,5 экв.%  $\text{LiF}$ .

3.  $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl}$  [6]. Стабильная диагональ трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}, \text{Na} // \text{Cl}, \text{SO}_4$ . Перевальная эвтектическая точка при  $499^\circ\text{C}$  и 74 экв.%  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .

На стороны стабильно сечения  $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl}$  нанесены данные по ограничивающим системам:  $\text{Li} // \text{F}, \text{SO}_4$  и  $\text{LiF} - \text{NaCl}$ ;  $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl}$  (рис. 1). Экспериментально ДТА исследован одномерный политермический разрез  $AB$ , где  $A - 50\% \text{ NaCl} + 50\% \text{ Li}_2\text{SO}_4$ ;  $B - 50\% \text{ NaCl} + 50\% \text{ LiF}$  (рис. 1, 2). На диаграмме состояния разреза  $AB$  ветви первичной кристаллизации пересекаются в точке  $m$  с моновариантной кривой  $e_3 - E^\Delta$ , а ветви вторичной кристаллизации сливаются с эвтектической прямой в точке  $a$  (рис. 1, 2).

Следует отметить, что точка  $a$  показывает соотношения фторида и сульфата лития в тройной эвтектике  $E^\Delta$  и является ее центральной проекцией на разрез  $AB$  с полюса кристаллизации хлорида натрия (рис. 1, 2).

Состав эвтектики определен изучением одномерного политермического разреза  $\text{NaCl} \rightarrow a \rightarrow E^\Delta$ , до слияния термоэффектов первичной и третичной кристаллизации (рис. 1-3). Выявленный таким образом эвтектический состав кристаллизуется при  $447^\circ\text{C}$  и содержит  $\text{NaCl} - 20,5 \text{ экв.}\%$ ,  $\text{LiF} - 19,1 \text{ экв.}\%$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4 - 60,4 \text{ экв.}\%$ .

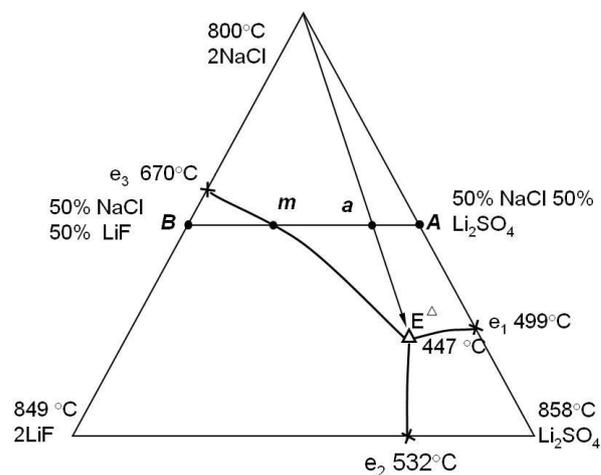


Рис. 1. Диаграмма составов стабильного секущего треугольника  $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl}$  и расположение политермических разрезов:  $AB$ ;  $a \rightarrow E^\Delta$

Fig. 1. Diagram of compositions of stable secant triangle of  $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl}$  and location of poly thermal sections:  $AB$ ;  $a \rightarrow E^\Delta$

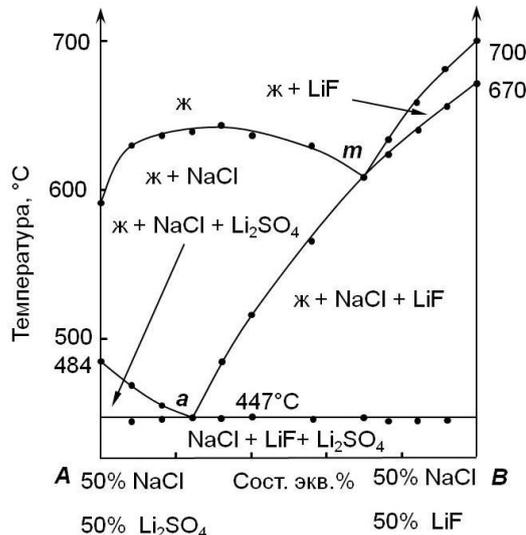


Рис. 2. Система  $2\text{LiF} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - 2\text{NaCl}$  в разрезе  $AB$   
Fig. 2. System  $2\text{LiF} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - 2\text{NaCl}$  in the section of  $AB$

С целью подтверждения фазового состава эвтектическую смесь выдерживали в течение 10 ч при  $437^\circ\text{C}$ , затем закачивали при температуре тающего льда. Дифрактограмма РФА исследуемой смеси подтверждает, что в эвтектике кристаллизуются компоненты  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaCl}$  (рис. 4).

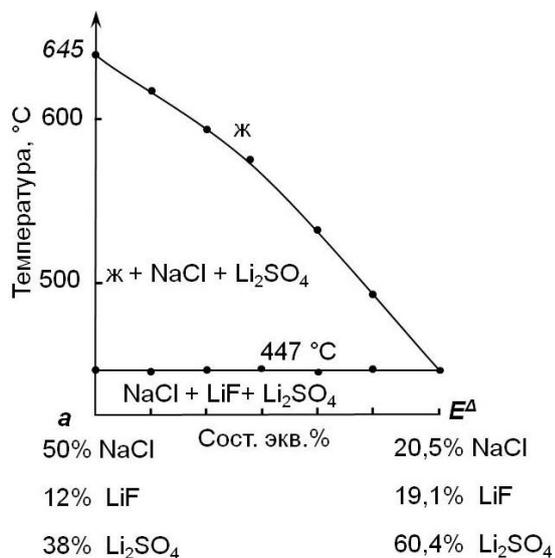


Рис. 3. Т-х диаграмма политермического разреза  $a \rightarrow E^A$  системы  $2LiF - Li_2SO_4 - 2NaCl$

Fig. 3. T-x diagram of poly thermal cut  $a \rightarrow E^A$  of  $2LiF$  system -  $Li_2SO_4 - 2NaCl$

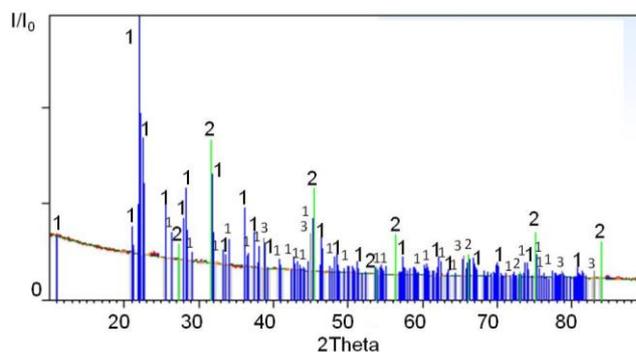


Рис. 4. Дифрактограмма эвтектического состава в экв. %  $60,4Li_2SO_4 + 20,5NaCl + 19,1LiF$ . (1-  $Li_2SO_4$ ; 2-  $NaCl$ ; 3-  $LiF$ )  
Fig. 4. The XRD pattern of the eutectic composition in eq. %  $60.4Li_2SO_4 + 20.5NaCl + 19.1LiF$

Данные по диаграммам плавкости исследованной системы могут быть использованы как справочный материал для решения различных микро-технологических задач, в частности при подборе теплонакопителей, теплоносителей тепловых аккумуляторов, расплавленных электролитов химических источников тока.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вердиев Н.Н., Вердиева З.Н., Мустафаев Н.А., Магомедова Х.Г. Теплоаккумулирующий состав. Патент РФ. № 2458096 от 10.08.2012 г.
2. Гаркушин И.К., Губанова Т.В., Малышева Е.И. Теплоаккумулирующий состав. Патент РФ. № 2492206. от 10.09.2013 г.
3. Вердиева З.Н., Алхасов А.Б., Магомедбеков У.Г., Вердиев Н.Н. Теплоаккумулирующие смеси из фторидов лития, натрия, магния и стронция. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 7. С. 58– 61.
4. Космынин А.С., Трунин А.С. Оптимизация экспериментального исследования гетерогенных многокомпонентных систем. Тр. Самарск. школы по физико-химическому анализу многокомпонентных систем. СамГТУ. 2007. Т. 14. 160 с.
5. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III. Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Metallurgy. 1977. 204 с.
6. Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник (тройные взаимные системы). Под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой. М.: Химия. 1977. 392 с.

#### REFERENCES

1. Verdiev N.N., Verdieva Z.N., Mustafaev N. A., Magomedova Kh.G. Heat accumulating composition. RF Patent. N 2458096 from 10. 08. 2012. (in Russian).
2. Garkushin I.K., Gubanova T.V., Malysheva E.I. Heat accumulating composition. RF Patent. N 2492206. From 10.09.2013. (in Russian).
3. Verdieva Z.N., Alkhasov A.B., Magomedbekov U.G., Verdiev N.N. Heat accumulating mixture from fluorides of lithium, sodium, magnesium and strontium. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 7. P. 58 – 61. (in Russian).
4. Kosmynin A.S., Trunin A.S. Optimization of experimental investigation of heterogeneous multi-component systems. Tr. The Samara school on physical-chemical analysis of multi component systems. SamGTU. 2007. V. 14. 160 p. (in Russian).
5. The diagrams of fusibility of salt systems. Part III. Ed. Posypayko V.I., Alekseeva E.A. M.: Metallurgy. 1977. 204 p. (in Russian).
6. The diagrams of fusibility of salt systems: Handbook (triple reciprocal systems). Ed. V.I. Posypayko, E.A. Alekseeva. M.: Khimiya. 1977. 392 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 06.06.2016  
Принята к опубликованию 28.07.2016

Received 06.06.2016  
Accepted 28.07.2016