

Для цитирования:

Вердиев Н.Н., Арбуханова П.А., Алхасов А.Б., Магомедбеков У.Г., Вердиева З.Н., Искендеров Э.Г. Система LiF – NaF – KCl. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 5. С. 37-40.

For citation:

Verdiev N.N., Arbukhanova P.A., Alkhasov A.B., Magomedbekov U.G., Verdieva Z.N., Iskenderov E.G. LiF – NaF – KCl system. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 5. P. 37-40.

УДК 543.226.541.123.7

Н.Н. Вердиев, П.А. Арбуханова, А.Б. Алхасов, У.Г. Магомедбеков, З.Н. Вердиева, Э.Г. Искендеров

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

Лаборатория «Аккумуляция низкопотенциального тепла и солнечной энергии», Филиал Объединенного института высоких температур РАН, пр. Шамиля, 39 А, Махачкала, Российская Федерация, 367030
E-mail: verdiev55@mail.ru (✉), alibek_alhasov@mail.ru, elisk13@mail.ru

Ухумаали Гаджиевич Магомедбеков, Заира Надинбеговна Вердиева

Кафедра неорганической химии, Дагестанский государственный университет, ул. Батырая, 4, Махачкала, Российская Федерация, 367025
E-mail: ukhgmag@mail.ru, zaira82@mail.ru

СИСТЕМА LiF – NaF – KCl

Дифференциально-термическим (ДТА) и рентгенофазовым (РФА) методами физико-химического анализа изучено стабильное сечение LiF – NaF – KCl четырехкомпонентной взаимной системы Li,Na,K/F,Cl. Установлено, что в системе реализуется эвтектический состав, кристаллизующийся при 591°C. Выявлены температуры начала твердофазных реакций в трехкомпонентных взаимных системах Na,K/F,Cl и Li,Na/F,Cl (715 и 650 °C), соответственно, отвечающие конверсии реагентов метастабильных диагоналей в продукты стабильных диагоналей.

Ключевые слова: эвтектика, стабильное сечение, взаимная система, точка конверсии, твердофазная реакция, реагент, продукт, диаграмма состояния, стехиометрические соотношения, невариантный состав

N.N. Verdiev, P.A. Arbukhanova, A.B. Alkhasov, U.G. Magomedbekov, Z.N. Verdieva, E.G. Iskenderov

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

Laboratory of Accumulation of Low-Grade Heat and Solar Energy, branch of the Joint Institute for High Temperatures of RAS, Shamil ave., 39 A, Makhachkala, Russia, 367030
E-mail: verdiev55@mail.ru (✉), alibek_alhasov@mail.ru, elisk13@mail.ru

Ukhmaali G. Magomedbekov, Zaira N. Verdieva

Department of Inorganic Chemistry, Dagestan State University, Batyraya str., 4, Makhachkala, Russia, 367025
E-mail: ukhgmag@mail.ru, zaira82@mail.ru

LiF – NaF – KCl SYSTEM

The stable cross section of LiF - NaF - KCl quadruple mutual system Li, Na, K // F, Cl was studied with the differential thermal (DTA) and X-ray fluorescence (XRF) methods. It was

established that in a system the eutectic composition crystallizing at 591 ° C is realized. Temperatures of starting solid-phase reactions were revealed in the ternary systems mutual Na, K // F, Cl and Li, Na // F, Cl, (715 and 650 °C, respectively) corresponding to the conversion of reactants of metastable diagonals into products of stable diagonals.

Key words: eutectic, stable section, mutual system, conversion point, solid-phase reaction, reactant, product, state diagram, stoichiometric ratios, non-variant composition

Данные изыскания являются частью проводимых нами систематических исследований, принятых с целью разработки электролитов многоцелевого назначения и теплоаккумулирующих материалов [1-5].

В качестве объекта исследований выбрана система $\text{LiF} - \text{NaF} - \text{KCl}$, являющаяся секущим треугольником четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, Na, K} // \text{F, Cl}$. Выбор системы $\text{LiF} - \text{NaF} - \text{KCl}$ в качестве объекта исследований обусловлен тем, что расплавы галогенидов щелочных металлов применяются как среды для выделения металлов и используются в качестве расплавленных электролитов химических источников тока. К тому же неонвариантные составы, расположенные на секущих элементах взаимных систем, обладают наибольшими значениями энтальпий фазовых переходов [5], что является одним из основных критериев при подборе теплоаккумулирующих материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились дифференциально-термическим (ДТА) и рентгенофазовым (РФА) методами физико-химического анализа. ДТА проводился на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Phoenix, в атмосфере инертных газов (гелий), РФА – на дифрактометре «Empyrean», монохроматизация осуществлялась с использованием никелевого β -фильтра ($I = 30$ мА, $U = 40$ кВ), время шага 0,013 град/сек и использовалась картотека «PANalytical» ICSD Data base. Исследования проводились в платиновых тиглях с использованием платина-платинородиевой термодомы. Скорость нагревания и охлаждения образцов составляла 10 °C/мин. Точность измерения температур ± 3 °C, масса навесок 0,1 г. Индифферентное вещество – свежеприготовленный Al_2O_3 квалификации «ч.д.а.». Квалификация исходных солей: KCl – «о.с.ч.», NaF , NaCl «х.ч.».

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

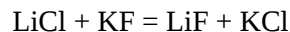
Для установления температур начала твердофазных реакций, реагенты ($\text{LiCl} + \text{KF}$ и $\text{NaCl} + \text{KF}$, общая масса реакционной смеси 0,1 г) взвешивались в стехиометрических соотношениях и тщательно перетирались в платиновых чашках

до мелкодисперсного состояния. Во избежание протекания реакции, каждый реагент доводили до мелкодисперсного состояния в отдельности. Для достижения равномерного распределения реагентов смесь выдерживали на перемешивающем устройстве LS 200 в течение 30 мин. Реакционную смесь погружали в шахтную печь и нагревали до температуры спекания составов. Продукты обменных реакций исследовались РФА.

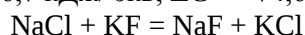
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Планирование эксперимента проводилось в соответствии с правилами проекционно-термографического метода определения гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах [6].

Боковыми сторонами секущего треугольника $\text{LiF} - \text{NaF} - \text{KCl}$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, Na, K} // \text{F, Cl}$ служат стабильные диагонали $\text{LiF} - \text{KCl}$, $\text{NaF} - \text{KCl}$ трехкомпонентных взаимных систем: $\text{Li, K} // \text{F, Cl}$; $\text{Na, K} // \text{F, Cl}$, соответственно, в точках конверсий которых протекают реакции взаимного обмена:



$$(\Delta H^\circ_{298} = -76,7 \text{ кДж/экв}; \Delta G = -74,6 \text{ кДж/экв}) \quad (1)$$



$$(\Delta H^\circ_{298} = -32,1 \text{ кДж/экв}; \Delta G = -30,3 \text{ кДж/экв}), \quad (2)$$

соответственно, а основанием – двухкомпонентная система $\text{Li, Na} // \text{F}$.

По классификации [7] обе взаимные системы относятся к необратимо-взаимным системам.

Термодинамические расчеты подтверждены ДТА. С этой целью ДТА изучались конверсионные точки трехкомпонентных взаимных систем: $\text{Li, K} // \text{F, Cl}$; $\text{Na, K} // \text{F, Cl}$. Так как стабильные диагонали трехкомпонентных взаимных систем являются квазибинарными системами, на термограммах ДТА должны фиксироваться термоэффекты первичных кристаллизаций и перевальных эвтектических точек. Однако это относится только к сингулярным необратимо-взаимным системам, а в необратимо-взаимных системах, в зависимости от величины теплового эффекта обменной реакции, кристаллизация может завершаться в тройной эвтектике с наибольшей температурой плавления [8]. Это обстоятельство может усложнить интер-

претацию результатов экспериментальных исследований. В нашем случае на термограммах ДТА обеих точек полных конверсий взаимных систем Li,K//F,Cl; Na,K//F,Cl зафиксированы по два термоэффекта, при этом эффекты вторичных кристаллизаций соответствуют температурам перевальных эвтектик 715 и 650 °С стабильных диагоналей LiF – KCl и NaF – KCl, соответственно. Это и подтверждает правомерность термодинамических расчетов. Следовательно, при изучении поверхности ликвидуса системы LiF – NaF – KCl, на термограммах ДТА будут проявляться только три термоэффекта, соответствующих первичной, вторичной и третичной кристаллизации исходных компонентов.

Двухкомпонентные системы

LiF – KCl [9]. Перевальная эвтектическая точка при 20% LiF и 715 °С.

NaF – KCl [9]. Перевальная эвтектическая точка при 74% KCl и 650 °С

Li,Na//F [10]. Эвтектика при 652 °С и 39% NaF.

Взаимные системы: Li,K//F,Cl; Na,K//F,Cl [9] и Li,Na,K//F, Cl [11] исследованы ранее.

При планировании эксперимента на стороны сечения LiF – NaF – KCl нанесены данные по двухкомпонентным системам (рис. 1). Из проведенного теоретического анализа граничных элементов системы LiF – NaF – KCl следует, что наибольшим полем кристаллизаций обладает фторид натрия. Исходя из этих соображений, в поле кристаллизации фторида натрия выбран, и экспериментально ДТА изучен, одномерный политермический разрез AB , где A – 50% NaF + 50% KCl; B – 50% NaF + 50% LiF (рис. 1, 2). Исследованием выявлена точка a – проекция тройной эвтектической точки на разрез AB . Точка a является определяющей для невариантного разреза $NaF \rightarrow a \rightarrow E^A$ (рис. 1, 2). Нонвариантный разрез является носителем эвтектического состава, т.е. – это особое сечение системы, где после выделения первично кристаллизующейся фазы происходит совместная кристаллизация фаз, находящихся в невариантном равновесии. Таким образом, изучением серии составов, расположенных на невариантном разрезе $NaF \rightarrow a \rightarrow E^A$, выявлена эвтектика с температурой кристаллизации 591 °С и составом в экв. %: LiF – 43,5; NaF – 38; KCl – 18,5 (рис. 1).

Для подтверждения фазового состава эвтектическую смесь выдерживали в течение 10 ч при 590 °С, затем закаливали при температуре тающего льда, и исследовали РФА. Из результатов расшифровки рентгенограммы РФА следует, что в эвтектике кристаллизуются исходные компоненты LiF, NaF и KCl (рис. 3).

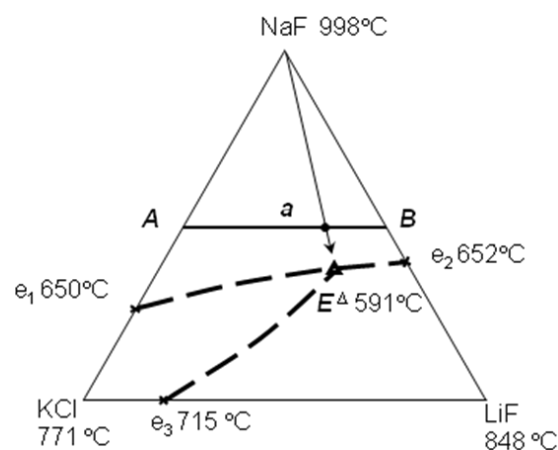


Рис. 1. Система LiF – NaF – KCl и расположение политермических разрезов AB и $NaF \rightarrow a \rightarrow E^A$

Fig. 1. System LiF – NaF – KCl and location of polythermic sections AB and $NaF \rightarrow a \rightarrow E^A$

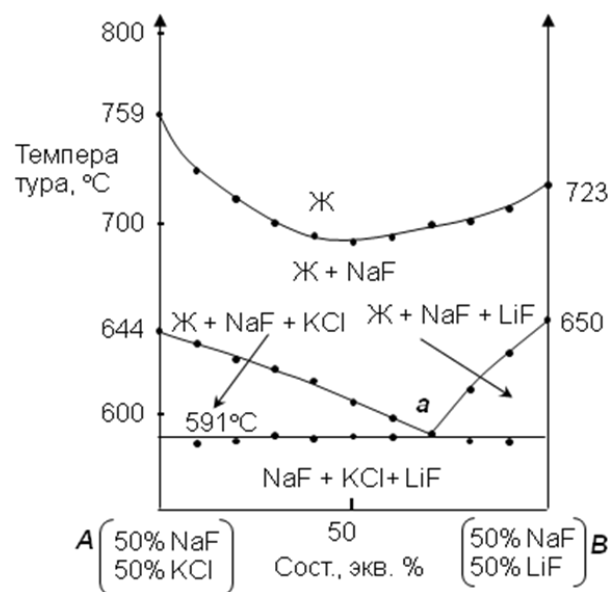


Рис. 2. Т-х диаграмма системы LiF – NaF – KCl в разрезе AB
Fig. 2. T-x diagram of system LiF – NaF – KCl in the section AB

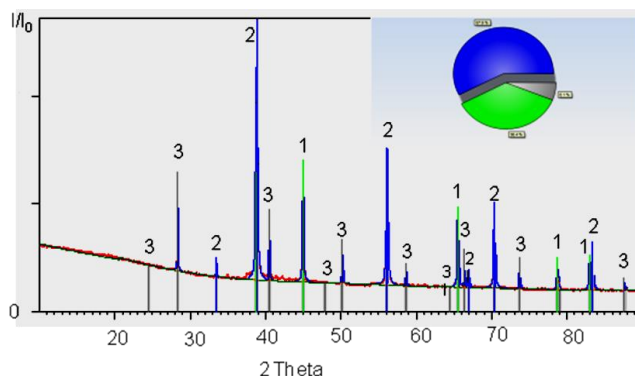


Рис. 3. Результаты РФА образца состава экв. %: LiF–43,5; NaF–38; KCl–18,5. 1 – LiF; 2 – NaF; 3 – KCl

Fig. 3. The results of XRF of sample of composition, eq. %: LiF – 43.5; NaF – 38; KCl – 18.5. 1 – LiF; 2 – NaF; 3 – KCl

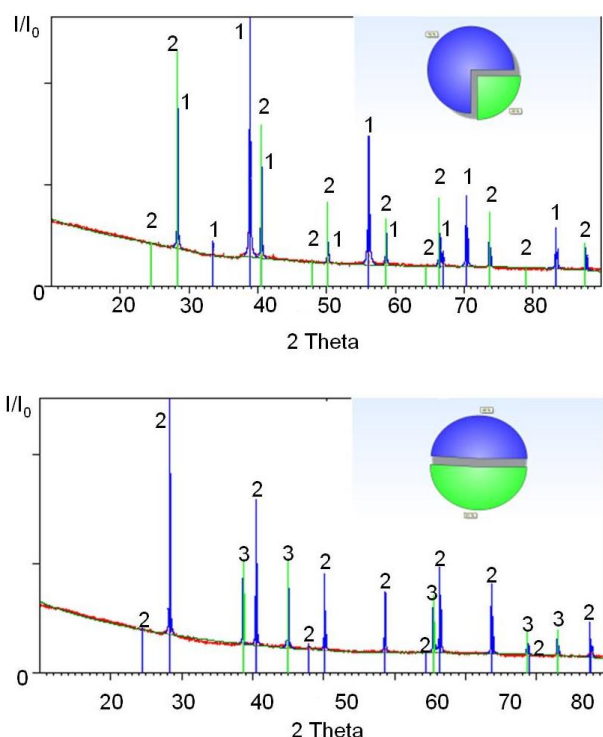


Рис. 4. Результаты РФА твердофазных реакций: $\text{LiCl} + \text{KF} = \text{LiF} + \text{KCl}$; $\text{NaCl} + \text{KF} = \text{NaF} + \text{KCl}$; 1 – NaF; 2 – KCl; 3 – LiF
Fig. 4. The results of XRD of solid phase reactions: $\text{LiCl} + \text{KF} = \text{LiF} + \text{KCl}$; $\text{NaCl} + \text{KF} = \text{NaF} + \text{KCl}$. 1 – NaF; 2 – KCl; 3 – LiF

С целью выявления температуры начала твердофазных реакций, методом ДТА изучены точки полных конверсий трехкомпонентных взаимных систем Li, K/F, Cl ; Na, K/F, Cl , (реакции 1 и 2). В результате установлено, что в системе Li, K/F, Cl , конверсия метастабильной пары солей в соли стабильной пары происходит при 715°C (реакция 1), а в системе Na, K/F, Cl при 650°C (реакция 2).

Данные РФА подтверждают, что конверсия реагентов происходит при указанных температурах (рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанный эвтектический состав с температурой кристаллизации 591°C , содержащий в экв. %: $\text{LiF} - 43,5$; $\text{NaF} - 38$; $\text{KCl} - 18,5$, может быть использован в качестве флюса при электросварке цветных металлов, теплоносителя и теплоаккумулятора в тепловых аккумуляторах, выявленные параметры начала твердофазных реакций – в неорганическом синтезе.

ЛИТЕРАТУРА

- Вердиева З.Н., Арбуханова П.А., Вердиев Н.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 1. С. 57–59.
- Вердиев Н.Н., Вердиева З.Н., Казанбеков В.Р., Зейналов Э.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 2. С. 63–65.
- Вердиев Н.Н., Арбуханова П.А., Вердиева З.Н., Искендеров Э.Г., Раджабова М.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 8. С. 17–20.
- Вердиев Н.Н., Магомедбеков У.Г., Вердиева З.Н., Арбуханова П.А., Исаева П.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 6. С. 12–15.
- Вердиева З.Н., Алхасов А.Б., Магомедбеков У.Г., Вердиев Н.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 7. С. 58–61.
- Космынин А.С., Трунин А.С. Оптимизация экспериментального исследования гетерогенных многокомпонентных систем. Тр. Самарской школы по физико-химическому анализу многокомпонентных систем. Сам. ГТУ. 2007. Т. 14. 160 с.
- Бергман А.Г., Домбровская Н.С. // Журн. рус. физ.-хим. общ.-ва. 1929. Т. 61. С. 1451–1453.
- Трунин А.С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем. Самара: Сам. ГТУ. 1997. 308 с.
- Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник (тройные взаимные системы) / Под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой. М.: Химия. 1977. 392 с.
- Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник. / Под ред. В.И. Посыпайко. М.: Металлургия. 1977. Ч. II. Двойные системы с общим анионом. 303 с.
- Диаграммы плавкости солевых систем. Многокомпонентные системы. Справочник. / Под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой. М.: Химия. 1977. 215 с.

REFERENCES

- Verdieva Z.N., Arbukhanova P.A., Verdiev N.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 1. P. 57–59 (in Russian).
- Verdiev N.N., Verdieva Z.N., Kazanbekov V.R., Zeinalov E.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 2. P. 63–65 (in Russian).
- Verdiev N.N., Arbukhanova P.A., Verdieva Z.N., Iskenдеров E.G., Radzhabova M.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 8. P. 17–20 (in Russian).
- Verdiev N.N., Magomedbekov U.G., Verdieva Z.N., Arbukhanova P.A., Isaeva P.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 6. P. 12–15 (in Russian).
- Verdieva Z.N., Alkhasov A.B., Magomedbekov U.G., Verdiev N.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 7. P. 58–61 (in Russian).
- Kosmynin A.S., Trunin A.S. Optimization of experimental investigation of heterogeneous multi-component systems. Proc. Samara school on physical-chemical analysis of multicomponent systems. Sam. GTU. 2007. V. 14. 160 p. (in Russian).
- Bergman A.G., Dombrovskaya N.S. // Zhurn. Rus. Fiz. Khim. Obshchestva. 1929. V. 61. P. 1451–1453 (in Russian).
- Trunin A.S. Comprehensive methodology of research of multicomponent systems. Samara. Sam. GTU. 1997. 308 p. (in Russian).
- The diagrams fusibility of salt systems: Handbook (triple reciprocal systems) / Ed. V.I. Posypaiyko, E.A. Alexeeva. M.: Khimiya. 1977. 392 p. (in Russian).
- The diagrams fusibility of salt systems: Handbook. / Ed. by V.I. Posypayko. Part II. Dual systems with a common anion. M.: Metallurgiya. 1977. 303 p. (in Russian).
- Diagrams of fusibility of salt systems. Multi-component systems. Handbook. / Ed. V.I. Posypaiyko, E.A. Alexeeva. M.: Khimiya. 1977. 215 p. (in Russian).