

# ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ ИЗ ГАЛОГЕНИДОВ И СУЛЬФАТОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ

*Вердиев Н.Н.,\* Алхасов А.Б., Мусаева П.А.,  
Магомедов М.М., Мурадова Л.С., Вердиева З.Н.*

*ИПГВЭ ОИВТ РАН, Махачкала, Россия  
\*verdiev55@mail.ru*

Эвтектические составы из галогенидных и сульфатных смесей  $s_1$  элементов обладают высокими значениями энтальпий фазовых превращений, широким интервалом температур кристаллизаций, распространённостью в природе, относительной дешевизной, низкой летучестью, малым коэффициентом объемного расширения, высокой электропроводностью. Солевые расплавы востребованы в ряде отраслей промышленности, в частности, в гелио- и атомной энергетике в качестве теплоносителей и теплоаккумуляторов [1,2]. Объект исследований - пятерная взаимная система  $\text{Na, K}||\text{F, Cl, Br, SO}_4$ . Выбор данного сочетания солей обусловлен и тем, что сульфат натрия обладает рядом полиморфных превращений, позволяющих улучшать теплоаккумулирующие свойства невариантных составов, т.е. позволяет генерировать и высвобождать тепловую энергию и при фазовом переходе (плавление-кристаллизация) так и в твердом состоянии. Исследуемый объект состоит из 12 двух-, 8 трех-, 6 трехкомпонентных взаимных, 2 четверных и 4 четырехкомпонентных взаимных систем. С целью планирования экспериментальных исследований проведен обзор научной литературы по состоянию изученности элементов ограничения системы  $\text{Na, K}||\text{F, Cl, Br, SO}_4$ . В результате установлено, что все 12 двух-, 8 трех-, 6 трехкомпонентные взаимные системы исследованы ранее. По двум четырехкомпонентным  $\text{Na}||\text{F, Cl, Br, SO}_4$ ;  $\text{K}||\text{F, Cl, Br, SO}_4$  и двум четырехкомпонентным взаимным системам  $\text{Na, K}||\text{F, Br, SO}_4$ ;  $\text{Na, K}||\text{Cl, Br, SO}_4$  в литературных источниках нет информации. В элементы ограничения четырехкомпонентной системы  $\text{Na}||\text{F, Cl, Br, SO}_4$  входят две трехкомпонентные системы:  $\text{Na}||\text{F, Cl, Br}$  и  $\text{Na}||\text{Cl, Br, SO}_4$  с твердыми растворами и две системы с двумя невариантными составами  $\text{Na}||\text{F, Br, SO}_4$  и  $\text{Na}||\text{F, Cl, SO}_4$ . С использованием теории графов [3], произведено разбиение систем  $\text{Na}||\text{F, Cl, Br, SO}_4$ ;  $\text{K}||\text{F, Cl, Br, SO}_4$  на симплексы. Для каждой системы, на базе данных о двух- и трехкомпонентных системах ограничения, построены матрицы смежности вершин, составлены логические уравнения, решением которых установлено, что система  $\text{Na}||\text{F, Cl, Br, SO}_4$  разбивается на вторичные тетраэдры:  $\text{NaF-NaCl-NaBr-Na}_3\text{FSO}_4$ ;  $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_3\text{FSO}_4$ , связанные секущим треугольником  $\text{NaCl-NaBr-Na}_3\text{FSO}_4$ . Система  $\text{KF-KCl-KBr-K}_2\text{SO}_4$  также дифференцируется на тетраэдры  $\text{KF-KCl-KBr}$

K<sub>3</sub>FSO<sub>4</sub>; KCl-KBr-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-K<sub>3</sub>FSO<sub>4</sub> и разделены секущим треугольником KCl-KBr-K<sub>3</sub>FSO<sub>4</sub>. Из выявленных тетраэдров построены фазовые древа. В обоих случаях древа фаз линейного характера. Дифференциальным термическим методом физико-химического анализа, исследованы фазовые равновесия в системе Na||F,Cl,Br,SO<sub>4</sub>. Планирование эксперимента осуществлено на основе общих правил проекционно-термографического метода [4]. На Т-х диаграмме политермического разреза, выбранного в объеме кристаллизации фторида натрия системы NaF-NaBr-NaCl-Na<sub>3</sub>FSO<sub>4</sub>, на кривых ДТА не зафиксированы термоэффекты совместной кристаллизации четырех фаз. Установлено, что в системе NaF-NaCl-NaBr-Na<sub>3</sub>FSO<sub>4</sub> устойчивы твердые растворы с минимумом при 682 °С, как и в системе NaCl-NaBr-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Na<sub>3</sub>FSO<sub>4</sub>, но температура минимума составляет 565 °С. Аналогичным образом исследованы все тетраэдры, и выявлено, что рассматриваемые системы характеризуются образованием непрерывных рядов твердых растворов. Выявленные солевые составы могут быть использованы в теплоаккумулирующих устройствах для генерации тепловой энергии в пределах 565- 682°С.

- 
1. Трифонов К.И., Ларионов А.С., Кротов В.Е., Никифоров А.Ф. Вязкость солевых расплавов системы KAlCl<sub>4</sub>-ZrCl<sub>4</sub>-HfCl<sub>4</sub> // Расплавы. 2023. № 2. С. 113-177.
  2. Вердиев Н.Н., Гаркушин И.К., Бурчаков А.В. и др. Фазовые равновесия в системе NaF-NaCl-NaBr-Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> // Неорганические Материалы. 2020.Т. 56.№ 11. С. 1243-1251
  3. Краева, А.Г., Давыдова Л.С., Первикова В.И. и др. Метод разбиения (триангуляции) диаграмм состава многокомпонентных взаимных систем с комплексными соединениями с применением графов и ЭВМ / // Докл. АН СССР. – 1972. Т. 202. – С. 850 – 853.
  4. Космынин А.С., Трунин А.С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Самара: Самарский гос. тех. ун-т. 2006. 183 с.