

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОГО ТЕТРАЭДРА LiF-LiNO<sub>3</sub>-NaCl-NaNO<sub>3</sub> ЧЕТВЕРНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Li, Na // F, Cl, NO<sub>3</sub>

Аксенова С.А.

*г.о. Самара, МБОУ «Школа № 129», 11 «А» класс*

*Руководитель: Моргунова О.Е., г.о. Самара, СНИЦ СамГТУ, к.х.н., старший научный сотрудник;  
Нуштайкина Е.А., г.о. Самара, МБОУ «Школа № 129», учитель химии*

Физико-химический анализ – это геометрический метод исследования химический превращений. Современные учёные считают эту дисциплину основой современного материаловедения [11].

В данный момент одним из перспективных направлений ФХА является изучение многокомпонентных солевых систем (МКС) [12]. Многокомпонентные физико-химические системы – основа современного материаловедения. Солевые ионные расплавы широко применяются в современных технологических процессах. Они используются в качестве электролитов для химических источников тока или теплоаккумулирующих веществ, сред для проведения химических реакций, растворителей в различных технологических процессах [3].

Исследование МКС – очень трудоёмкий процесс, поэтому сейчас идёт работа по оптимизации исследований. В данный момент развивается инновационный метод исследования, который основан на моделировании характеристик эвтектик и дальнейшей проверке состава на установке дифференциального термического анализа [10].

Это направление сегодня активно развивает Студенческий научно-исследовательский центр при СамГТУ. Эвтектические составы моделируются инновационным авторским методом МЕТА по данным об элементах ограничения систем низшей мерности [1]. Экспериментальная часть исследования проводится на установках дифференциального термического анализа (ДТА) с программным обеспечением.

**Цель.** Расчёт эвтектического состава системы LiF-LiNO<sub>3</sub>-NaCl-NaNO<sub>3</sub> и экспериментальное его подтверждение методом ДТА.

### **Задачи:**

1. Изучить литературу по физико-химическому анализу, ознакомиться с методом МЕТА.

2. Выполнить обзор литературы о элементах ограничения данной системы и сделать экспериментальную проверку тройных систем с самой низкой температурой плавления.

3. Провести моделирование эвтектики методом МЕТА.

4. Выполнить экспериментальную проверку расчётного состава.

5. Построить геометрический образ фазовой диаграммы четверной взаимной системы Li, Na // F, Cl, NO<sub>3</sub>.

Исследования проводились в СНИЦ СамГТУ на установке дифференциального термического анализа. Использовались реактивы класса «х.ч.» – LiF, NaCl, NaNO<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub>. Все соли предварительно были обезвожены в муфельной печи при температуре 130°C, а установка откалибрована.

Основные термины и понятия:

**Физическая химия** изучает связь между физической и химической формами движения. Она объясняет химические явления и их закономерности на основе законов физики.

**Физико-химический анализ** – геометрический метод исследования химических превращений.

**Эвтектика** – состав смеси двух и более компонентов, плавящихся при минимальной температуре.

**Температура эвтектики** – минимальная температура, при которой происходит расплав веществ.

**Элементы ограничения** – системы, входящие в состав многокомпонентной системы высшей мерности.

### **Основная часть**

#### *1. Теоретическая и расчётная часть*

Система LiF-LiNO<sub>3</sub>-NaCl-NaNO<sub>3</sub> является стабильным тетраэдром четверной взаимной системы Li, Na // F, Cl, NO<sub>3</sub>.

Расчёт был выполнен методом МЕТА. Он заключается в прогнозировании состава и температуры четверной эвтектики по данным об элементах ограничения системы. Алгоритм расчёта приведён ниже:

1. Для n-компонентной системы из её n-1-мерных элементов ограничения выбирается система с самой низкоплавкой эвтектикой.

2. Образующие её вещества сортируются в порядке возрастания температур плавления, обозначения от T<sub>1</sub> до T<sub>n-1</sub> присва-

иваются в порядке уменьшения доли компонента в n-1-мерной эвтектике.

3. Вычисления состава и температуры эвтектики n-компонентной системы производятся по формулам:

$$h_{i-1} = h_{i-1} \cdot x_{(i-1)i}; \quad i = 5, 6 \dots n; \quad (1)$$

$$h_j = (1 - h_{i-1}) \cdot h_j; \quad j = 1, i - 2; \quad (2)$$

$$h_i = 1 - \sum_{j=1}^{i-1} h_j; \quad (3)$$

$$T_{эв}^{i'} = T_{эв}^{i-1} \cdot (1 - h_i); \quad (4)$$

$$T_{эв}^i = T_{эв}^{i-1} - (T_{эв}^{i-1})^{h_i} - (T_{эв}^{i'})^{h_i}. \quad (5)$$

Температуры плавления исходных солей: LiF – 848,9°C; LiNO<sub>3</sub> – 253°C; NaCl – 801°C; NaNO<sub>3</sub> – 306,5°C [2].

Данные по характеристикам двойных систем представлены в табл. 1.

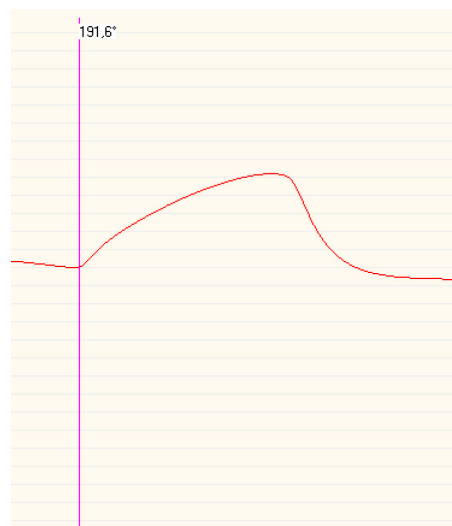


Рис. 1. Термограмма кристаллизации литературного состава 1LiF-54,5LiNO<sub>3</sub>-44,5NaNO<sub>3</sub> (мол.%)

Таблица 1

Двухкомпонентные системы

| Система                              | Тип нонвариантной точки | Содержание 1-го вещ-ва в эвтектике, мол.% / состав соединения | Тэвт., °C | Лит-ра |
|--------------------------------------|-------------------------|---|-----------|--------|
| LiF-LiNO <sub>3</sub>                | e                       | 1   | 246       | [7]    |
| LiF-NaCl                             | e                       | 40,5  | 684       | [8]    |
| LiF-NaNO <sub>3</sub>                | e                       | 4   | 299       | [9]    |
| LiNO <sub>3</sub> -NaNO <sub>3</sub> | e                       | 56,2  | 196       | [7]    |
| NaCl-LiNO <sub>3</sub>               | e                       | 15  | 220       | [10]   |
| NaCl-NaNO <sub>3</sub>               | e                       | 6,5   | 298       | [7]    |

Для выбора тройной системы с самой низкоплавкой эвтектикой проанализируем и проверим имеющиеся данные:

В системе LiF-LiNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub> в соответствии с данными [4] наблюдается эвтектика при 1LiF-54,5LiNO<sub>3</sub>-44,5NaNO<sub>3</sub> (мол.%) при температуре 177°C. Но по расчёту характеристики эвтектики составляют 0,6LiF-55,9LiNO<sub>3</sub>-43,5NaNO<sub>3</sub> (мол.%) при температуре 194°C.

Была проведена экспериментальная проверка представленных составов на установке ДТА. В результате оба состава закристаллизовались при 191,6°C (рис. 1, 2).

В системе LiNO<sub>3</sub>-NaCl-NaNO<sub>3</sub> в соответствии с данными [9] наблюдается эвтектика при 52,5LiNO<sub>3</sub>-2,5NaCl-45NaNO<sub>3</sub> (мол.%) при температуре 180°C. Но по расчёту характеристики эвтектики составляют 51,5LiNO<sub>3</sub>-8,4NaCl-40,1NaNO<sub>3</sub> (мол.%) при 190°C.

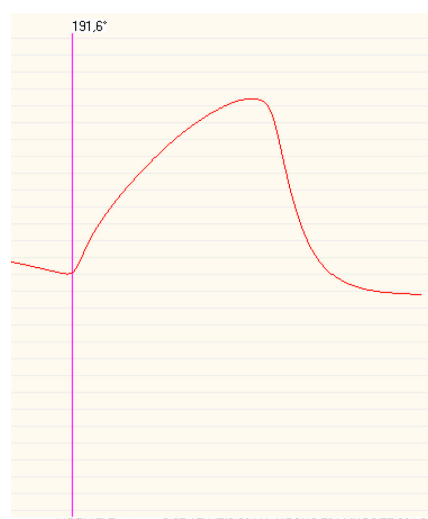


Рис. 2. Термограмма кристаллизации расчётного состава 0,6LiF-55,9LiNO<sub>3</sub>-43,5NaNO<sub>3</sub> (мол.%)

В результате экспериментальной проверки состав  $52,5\text{LiNO}_3-2,5\text{NaCl}-45\text{NaNO}_3$  (мол.%) закристаллизовался при  $188,5^\circ\text{C}$  (рис. 3), а состав  $51,5\text{LiNO}_3-8,4\text{NaCl}-40,1\text{NaNO}_3$  (мол.%) при  $190^\circ\text{C}$  (рис. 4).

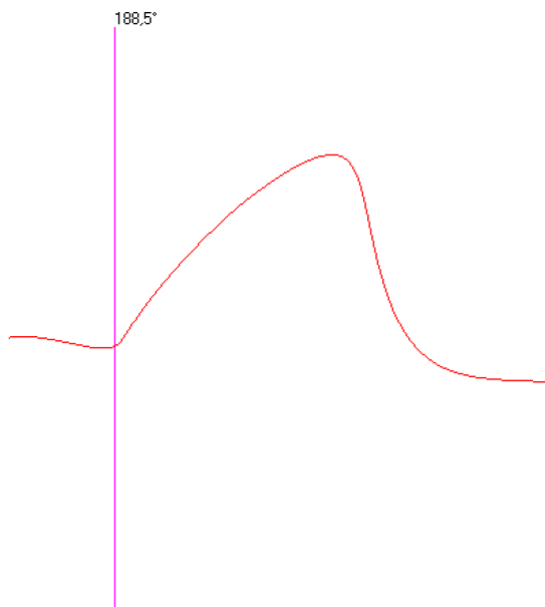


Рис. 3. Термограмма кристаллизации литературного состава  $52,5\text{LiNO}_3-2,5\text{NaCl}-45\text{NaNO}_3$  (мол.%)

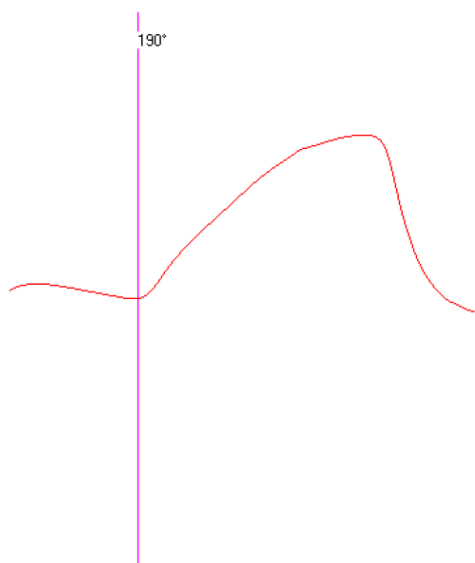


Рис. 4. Термограмма кристаллизации расчётного состава  $51,5\text{LiNO}_3-8,4\text{NaCl}-40,1\text{NaNO}_3$  (мол.%)

В результате тройной системой с самой низкотемпературной эвтектикой является состав  $52,5\text{LiNO}_3-2,5\text{NaCl}-45\text{NaNO}_3$  при температуре  $188,5^\circ\text{C}$ .

Проведём расчёт состава и температуры четверной эвтектики  $\text{LiF}-\text{LiNO}_3-\text{NaCl}-\text{NaNO}_3$  методом МЭТА:

Тройной системой с минимальной температурой эвтектики  $188,5^\circ\text{C}$  является  $\text{LiNO}_3-\text{NaCl}-\text{NaNO}_3$ .

Проводим ранжировку солей:  $\text{LiNO}_3(\text{T}_1)-\text{NaNO}_3(\text{T}_2)-\text{NaCl}(\text{T}_3)-\text{LiF}(\text{T}_4)$ .

Выполним расчёт по формулам 1–5.

По расчёту эвтектика системы  $\text{LiF}-\text{LiNO}_3-\text{NaCl}-\text{NaNO}_3$  наблюдается при  $8,2\text{LiF}-49,7\text{LiNO}_3-3,4\text{NaCl}-38,7\text{NaNO}_3$  (мол.%) и  $185^\circ\text{C}$ .

2. Основной эксперимент

После взвешивания состав был помещён в тигель. Он был исследован на установке ДТА (Рис.5). На графике имеется единственный пик, что говорит об эвтектическом характере данной системы, температура эвтектики –  $181,4^\circ\text{C}$ .

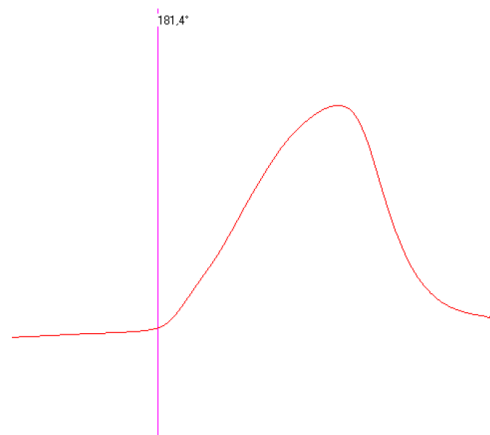


Рис. 5. Термическая кривая охлаждения расчётного состава  $8,2\text{LiF}-49,7\text{LiNO}_3-3,4\text{NaCl}-38,7\text{NaNO}_3$  (мол.%)

### Вывод

Эвтектические характеристики стабильного тетраэдра  $\text{LiF}-\text{LiNO}_3-\text{NaCl}-\text{NaNO}_3$  четверной взаимной системы  $\text{Li}, \text{Na} // \text{F}, \text{Cl}, \text{NO}_3$  составляют 8,2%  $\text{LiF}$ , 49,7%  $\text{LiNO}_3$ , 3,4%  $\text{NaCl}$ , 38,7%  $\text{NaNO}_3$  при  $181,4^\circ\text{C}$ . Исходя из литературных и полученных данных, был построен геометрический образ фазовой диаграммы четверной взаимной системы  $\text{Li}, \text{Na} // \text{F}, \text{Cl}, \text{NO}_3$  (рис.6).

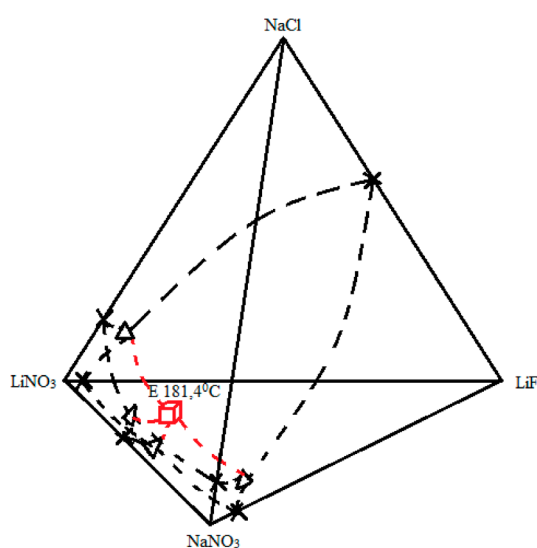


Рис. 6. Геометрический образ фазовой диаграммы четверной взаимной системы  $Li, Na // F, Cl, NO_3$

### Заключение

При выполнении своего исследования я освоила прогнозирование эвтектики методом МЕТА и усовершенствовала свои навыки взвешивания и работы на установке ДТА. Также была изучена литература по основам физико-химического анализа.

В итоге было проведено моделирование эвтектики стабильного тетраэдра  $LiF-LiNO_3-NaCl-NaNO_3$  четверной взаимной системы  $Li, Na // F, Cl, NO_3$ . Расчётный состав –  $8,2LiF-49,7LiNO_3-3,4NaCl-38,7NaNO_3$  – был экспериментально исследован методом дифференциального термического анализа. Была обнаружена эвтектика при температуре  $181,4^{\circ}C$ .

Полученные данные имеют научную и практическую ценность. Четверной эвтектический состав может быть использован в качестве электролита, теплоносителя, теплоаккумулятора, фазопереходного материала во многих отраслях промышленности, например в энергетике, металлургии и др. А также выявленные данные о фазовом взаимодействии в четверной системе  $LiF-LiNO_3-NaCl-NaNO_3$  представляют ценность в качестве справочной информации, т.к. были получены впервые.

Результаты работы внесены в «Электронную базу данных многокомпонентных солевых систем» СНИЦ СамГТУ. Результаты исследования опубликованы в сборнике Трудов 15-й Международной конференции «Актуальные проблемы современной науки». Самара, Самарский технический университет, 2018. С.92 – 96.

### Список литературы

1. Афанасьева О.С., Егорова Г.Ф., Моргунова О.Е., Трунин А.С. Методика расчёта тройных эвтектик по данным об элементах ограничения систем низшей мерности. // Вестник Самарского гос. Техн. Ун-та. Сер. Физико-математические науки. – 2007. – Вып. 1 (14). – С. 182–183.
2. Термические константы веществ. Справочник под ред. Глушко В.П. – М.: ВИНТИ, 1981. – Вып. X.Ч. 1–С. 16–19, 42–43, 122–125, 170.
3. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов – Киев: Наук. Думка, 1988. – 192 с.
4. Мальцева А.В., Губанова Т.В., Гаркушин И.К. Трёхкомпонентная взаимная система из фторидов и нитратов лития и натрия // Сб. трудов XIV Междун. конф. по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2013). – СПб.: СПб гос. техн. ун-т, 2013. – С. 223–225.
5. Моргунова О.Е., Катасонова Е.А., Трунин А.С., Лосева М.А. Дифференциация четырёхкомпонентной взаимной системы  $Li, Na // F, Cl, NO_3$  с использованием инновационной методологии // Вестник СамГУ. – 2015. – № 3 (125). – С. 174–180.
6. Моргунова О.Е., Трунин А.С., Алпанова Р.Р. Исследование системы  $LiNO_3-NaCl$  // Актуальные проблемы современной науки. – Самара: Самарский технический университет, 2015 – С. 208–213.
7. Моргунова О.Е., Трунин А.С., Катасонова Е.А., Лосева М.А. Двухкомпонентные системы комплекса  $Li, Na, K // F, Cl, Br, NO_3$  // Актуальные проблемы современной науки. Самара, Самарский технический университет. – 2015 – С. 91, 94, 99.
8. Моргунова О.Е., Уханов А.С. Исследование четверной взаимной системы  $Li, Na, K // F, Cl$  с применением инновационной методологии // Расплавы. – 2015. – №3 (15). – С. 42–52.
9. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы / под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой. – М.: Химия, 1977. – С. 302–303.
10. Трунин А.С., Моргунова О.Е., Мешалкин А.В. Современный дифференциальный термический анализ: Учебное пособие. – Самара: ФГБОУ ВО «СамГТУ», РосМАН, 2015. – 52 с.
11. Трунин А.С., Моргунова О.Е. Введение в физико-химический анализ: учебное пособие. – Самара: ФГБОУ ВО «СамГТУ», РосМАН, 2015. – 76 с.
12. Трунин А.С., Моргунова О.Е. Многокомпонентные солевые системы: методология исследования, достижения, перспективы (по материалам доклада на 68-х Курнаковских чтениях) // Журн. неорган. химии. – 2012. – Т. 57; № 8. – С. 1243–1250.