

---

---

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ NaCl–NaBr–Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
И NaCl–NaBr–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

© 2022 г. А. А. Финогенов<sup>1, \*</sup>, И. К. Гаркушин<sup>1</sup>, Е. И. Фролов<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>*Самарский государственный технический университет,  
ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443001 Россия*

<sup>2</sup>*Уральский федеральный университет,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург, Свердловская область, 620002 Россия*

*\*e-mail: TonyFriman@yandex.ru*

Поступила в редакцию 02.09.21 г.

После доработки 10.06.22 г.

Принята к публикации 05.08.22 г.

В работе впервые проведено экспериментальное исследование фазовых равновесий в двух трехкомпонентных солевых системах NaCl–NaBr–Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и NaCl–NaBr–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Установлены составы и температуры точек, представляющих интерес для создания функциональных материалов. Проекция фазовых комплексов на треугольники составов включает два поля кристаллизации: карбоната натрия (сульфата натрия) и твердого раствора NaCl<sub>x</sub>Br<sub>1-x</sub>. Описаны фазовые равновесия для полей кристаллизации и моновариантных кривых.

**Ключевые слова:** трехкомпонентные системы, галогениды натрия, фазовые диаграммы, неинвариантные точки, твердые растворы

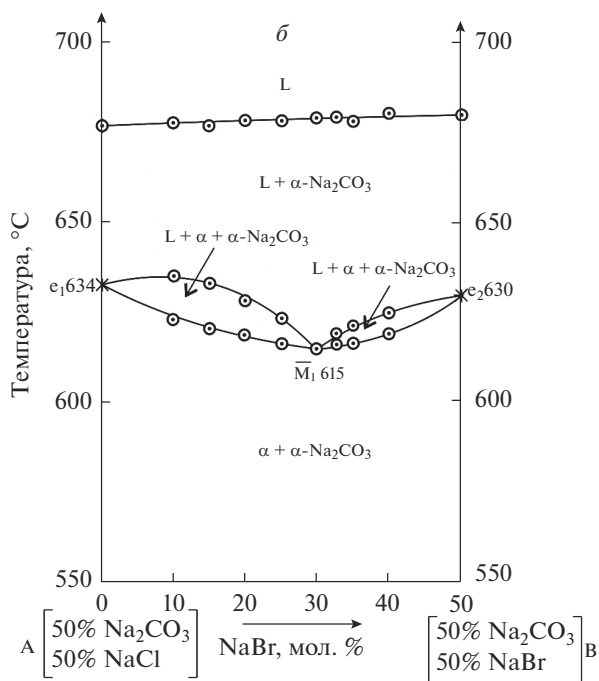
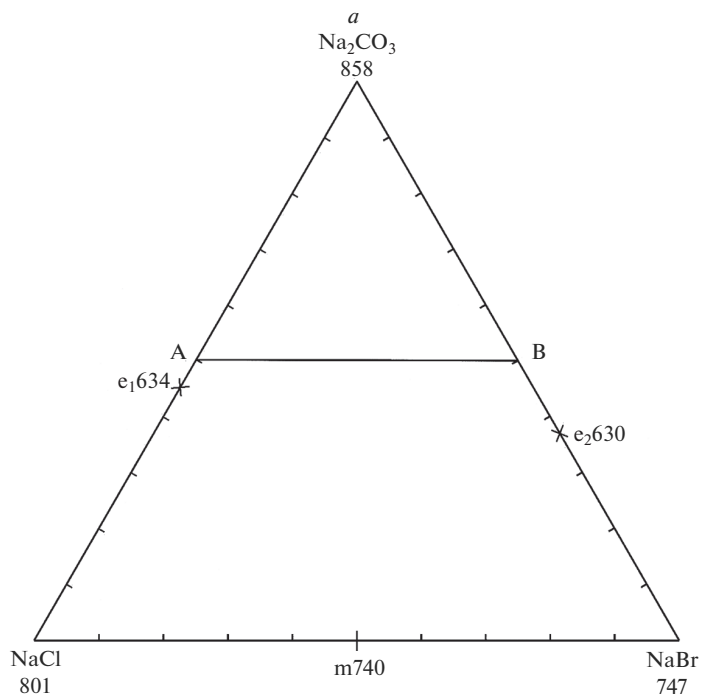
**DOI:** 10.31857/S0132665121100152

## ВВЕДЕНИЕ

Функциональные материалы на основе систем, включающих соединения натрия, используются в качестве электролитов и рабочих тел для тепловых аккумуляторов [1–3]. Они выступают в качестве катодного материала, в батареях большой емкости [4, 5], входят в состав функционального материала для хранения тепловой энергии [6]. Хлоридные системы используются в качестве среды для переработки ядерного топлива [7] и получения металлического урана из расплава [8, 9]. Система расплавленных солей на основе галогенида и карбоната натрия, находит применение в качестве среды для покрытия алмазных частиц карбидом вольфрама [10], создания нанокompозитных полимерных смесевых электролитов [11]. Изучаемые солевые композиции не токсичны, характеризуются высокой электропроводностью и теплоемкостью, термической стойкостью [12], что определяет их широкий диапазон использования [13]. Изучение многокомпонентных систем методами термического анализа и получения фазовых диаграмм являются теоретической основой для создания новых материалов.

Многокомпонентные системы на основе солей щелочных металлов используются в качестве реакционных сред для оксидирования и цианирования [14], а также в ряде технологических процессов, проводимых при дезактивации оборудования для вывода из эксплуатации ядерных установок [15].

Цель данной работы — изучить фазовые равновесия в трехкомпонентных солевых системах NaCl–NaBr–Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и NaCl–NaBr–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. На основании полученных данных построить диаграммы “состав–температура”. Оценить влияние добавления



**Рис. 1.** Расположение политермического разреза АВ в треугольнике составов системы NaCl–NaBr–Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (а), T–x-диаграмма разреза АВ системы NaCl–NaBr–Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (б), T–x-диаграмма разреза системы NaCl–NaBr–Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (в), фазовый комплекс системы NaCl–NaBr–Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (г).

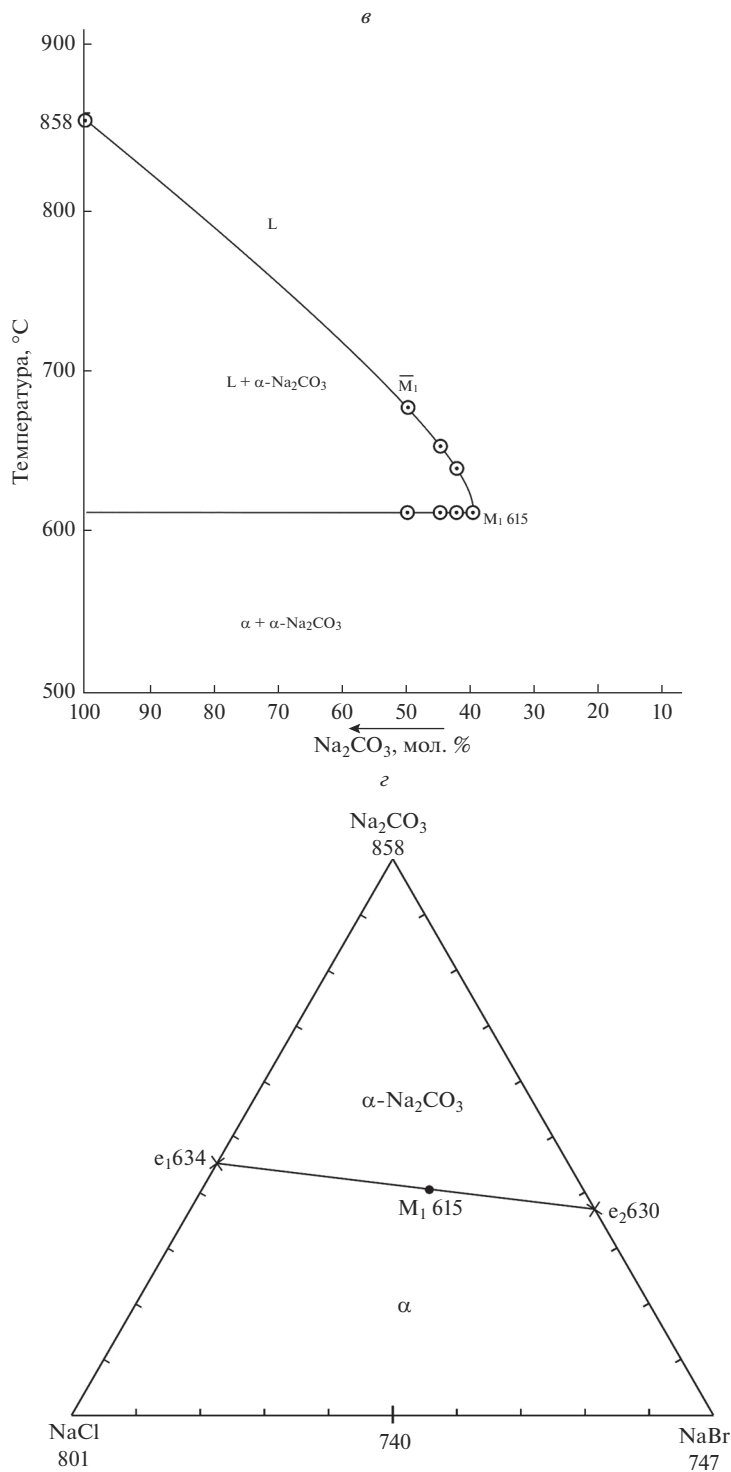


Рис. 1. Окончание

**Таблица 1.** Состав и температура плавления смесей тройных минимумов в исследованных системах

Система	Характер точки	Состав, мол. %			Температура плавления $T$ , °С
		NaCl	NaBr	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
NaCl–NaBr–Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Минимум	24	36	40	615
NaCl–NaBr–Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Минимум	35	35	30	613

третьей соли к двухкомпонентной системе NaCl–NaBr в котором наблюдается непрерывный ряд твердых растворов  $\alpha$  состава NaCl<sub>x</sub>Br<sub>1-x</sub> на фазовый состав и температуру плавления низкоплавких смесей.

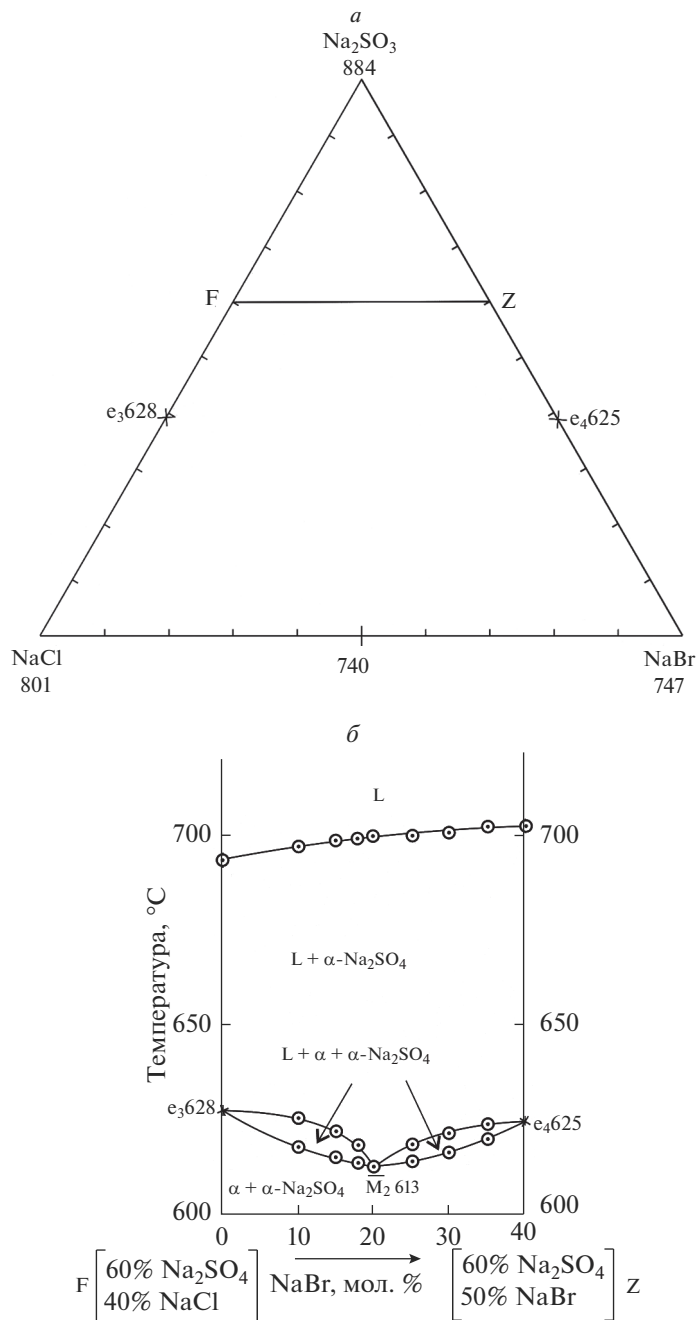
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе для исследования композиций применялся метод дифференциального термического анализа (ДТА). В качестве измерительного прибора использовались термопары, изготовленные из платины и сплава платины с родием (Pt/PtRh10). Регистрация показаний осуществлялась при помощи АЦП ЛА-И24USB. Тигли выполнены из платины. Охлаждение осуществляли со скоростью примерно 15°С в мин. В качестве индифферентного вещества использовали безводный свежeproкаленный оксид алюминия. Применяемые соли были предварительно переплавлены для удаления воды. Температурный интервал изучения композиций составил 500–750°С [16]. Данные по температурам плавления исходных веществ, составам, температурам плавления и составам невариантных точек двойных систем приведены на треугольниках составов.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*Изучение системы NaCl–NaBr–Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.* Для экспериментального исследования и дальнейшего построения фазовой диаграммы, был выбран политермический разрез А [Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 50%, NaCl – 50%]–В [Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 50%, NaBr – 50%] (рис. 1а), расположенный в поле кристаллизации карбоната натрия [17]. Первичной кристаллизации отвечает гексагональная фаза  $\alpha$  карбоната натрия. Исследование составов позволило найти соотношение компонентов NaCl (24 мол. %)/NaBr (36 мол. %) в точке  $\bar{M}_1$  на разрезе АВ и температуру плавления смеси 615°С, отвечающей минимуму  $M_1$  (рис. 1б). Далее, соединив полюс кристаллизации (центр проекции) – карбонат натрия с точкой проекции тройного минимума  $M_1$  постепенно уменьшали содержание карбоната натрия до получения одного термоэффекта с минимальной температурой на термограмме изучаемой смеси, построили невариантный разрез Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>– $\bar{M}_1$ – $M_1$  (рис. 1в). Содержание компонентов в точке минимума (мол. %): 24% NaCl, 36% NaBr и 40% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. В солидусе разреза две твердые фазы – твердый раствор NaCl<sub>x</sub>Br<sub>1-x</sub> и  $\alpha$ -Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (рис. 1г).

*Изучение системы NaCl–NaBr–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.* Для определения координат проекции точки тройного минимума  $M_2$  был выбран политермический разрез в поле кристаллизации сульфата натрия F [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 60%, NaCl – 40%]–Z [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 60%, NaBr – 40%] (рис. 2а). Первичной кристаллизации отвечает гексагональная модификация  $\alpha$  сульфата натрия [18]. Из  $T$ - $x$ -диаграммы разреза было определено соотношение компонентов в точке проекции  $\bar{M}_2$  и температура плавления состава минимума 613°С (рис. 2б). Исследуя невариантный разрез (рис. 2в) с постоянным соотношением NaCl и NaBr, соединяющий полюс кристаллизации (центр проекции) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с проекцией минимума  $\bar{M}_2$  на



**Рис. 2.** Расположение политермического разреза FZ в треугольнике составов системы NaCl–NaBr–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (а), T–x-диаграмма разреза АВ системы NaCl–NaBr–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (б), инвариантный разрез системы NaCl–NaBr–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (в), фазовый комплекс системы NaCl–NaBr–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (г).

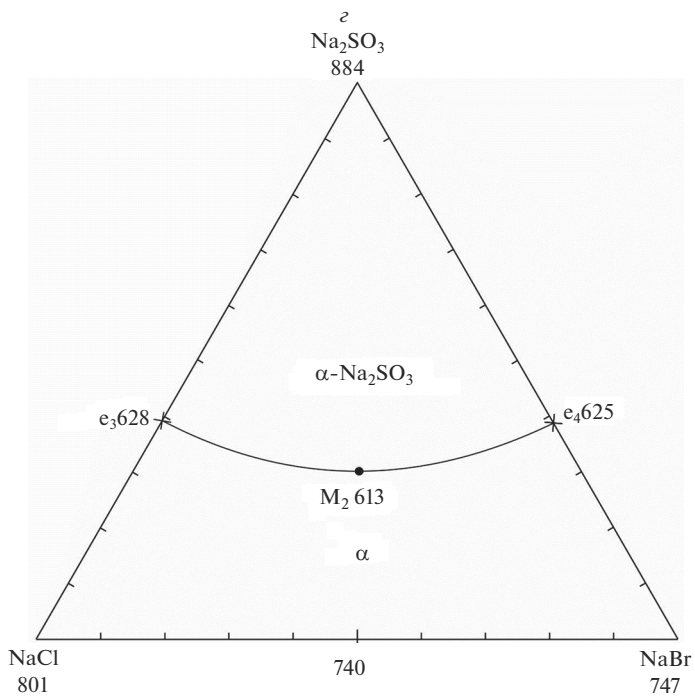
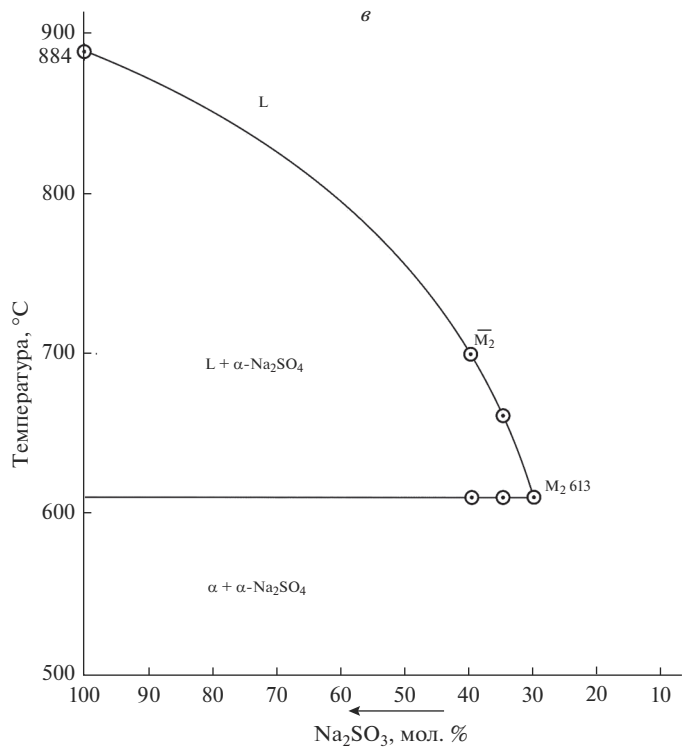


Рис. 2. Окончание

плоскости разреза FZ, был определен состав смеси, отвечающей тройному минимуму. Соотношение компонентов (мол. %): 35% NaCl, 35% NaBr, 30% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рис. 2г, табл. 1).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы две трехкомпонентные системы NaCl–NaBr–Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и NaCl–NaBr–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Фазовые диаграммы представлены на концентрационных треугольниках двумя полями кристаллизации. При добавлении третьей неорганической соли (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) к двухкомпонентной системе NaCl–NaBr с образованием непрерывных рядов твердых растворов NaCl<sub>x</sub>Br<sub>1-x</sub> показана их устойчивость внутри тройной системы. Температуры плавления сплавов, отвечающих тройным минимумам, практически одинаковы, несмотря на то, что Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> является более тугоплавким веществом и его поле кристаллизации преобладает по сравнению с полем кристаллизации Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Моновариантная кривая e<sub>1</sub>e<sub>2</sub> в системе NaCl–NaBr–Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> практически близка на плоскости треугольника к прямой линии. Моновариантная кривая e<sub>3</sub>e<sub>4</sub> в системе NaCl–NaBr–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> обращена выпуклостью к бинарной стороне NaCl–NaBr.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. М.: Энергоатомиздат. 1991. 264 с.
2. Вырыпаев Н.Н. Химические источники тока. М.: Высш. школа. 1990. 240 с.
3. Ricca C., Ringuedé A., Cassir M., Adamo C., Labat F. Mixed lithium-sodium (LiNaCO<sub>3</sub>) and lithiumpotassium (LiKCO<sub>3</sub>) carbonates for low temperature electrochemical applications: Structure, electronic properties and surface reconstruction from ab-initio calculations // Surface Science. 2016. V. 647. P. 66–77.
4. Leo J. Small, Alexis Eccleston, Joshua Lamb, Andrew C. Read, Matthew Robins, Thomas Meaders, David Ingersoll, Paul G. Clem, Sai Bhavaraju, Erik D. Spörke, Next generation molten NaI batteries for grid scale energy storage // Journal of Power Sources. 2017. V. 360. P. 569–574.
5. Medvedeva A.E., Pechen L.S., Makhonina E.V., Pervov V.S., Eremenko I.L., Rumyantsev A.M., Koshtyal Y.M. Synthesis and Electrochemical Properties of Lithium-Ion Battery Cathode Materials Based on LiFePO<sub>4</sub>–LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and LiFePO<sub>4</sub>–LiNi<sub>0.82</sub>Co<sub>0.18</sub>O<sub>2</sub> Composites // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2019. V. 64. № 7. P. 829–840.
6. Mitran R., Linciu D., Ioniță S., Deaconu M., Jerca V.V., Mocioiu O.C., Berger D., Matei C. High temperature shape – Stabilized phase change materials obtained using mesoporous silica and NaCl–NaBr–Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> salt eutectic // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2020. V. 218. P. 327–337.
7. Mullabaev A., Tkacheva O., Shishkin V., Kovrov V., Zaikov Y., Sukhanov L., Mochalov Y. Properties of the LiCl–KCl–Li<sub>2</sub>O system as operating medium for pyro-chemical reprocessing of spent nuclear fuel // Journal of Nuclear Materials. 2018. V. 500. P. 235–241.
8. Tang H., Du Y., Li Y., Wang M., Wang H., Yang Z., Li B., Gao R. Electrochemistry of UBr<sub>3</sub> and preparation of dendrite-free uranium in LiBr–KBr–CsBr eutectic melts // Journal of Nuclear Materials. 2018. V. 508. P. 403–410.
9. Fredrickson G., Yoo T. Analysis and modeling of the equilibrium behaviors of U and Pu in molten LiCl–KCl/Cd system at 500°C // Journal of Nuclear Materials. 2018. V. 508. P. 51–62.
10. Takashi O., Kiyoto F., Yoshiaki A., Susumu Y., Hajime K., Masayuki T. Tungsten carbide coating on diamond particles in molten mixture of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and NaCl // Diamond and Related Materials. 2015. V. 52. P. 11–17.
11. Kumar S., Prajapati G., Saroj A.L., Gupta P.N. Structural, electrical and dielectric studies of nanocomposite polymer blend electrolyte films based on (70–x) PVA–x PVP–NaISiO<sub>2</sub> // Physica B: Condensed Matter. 2019. V. 554. P. 158–164.
12. Jiang Y., Sun Y., Bruno F., Li S. Thermal stability of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as a high temperature phase change material for thermal energy storage // Thermochimica Acta. 2017. V. 650. P. 88–94.
13. Гасаналиев А.М., Гаркушин И.К., Дибиров М.А., Трунин А.С. Применение расплавов в современной науке и технике. Махачкала: Деловой мир. 2011. 159 с.

14. *Кочергин В.П.* Защита металлов от коррозии в ионных расплавах и растворах электролитов. Екатеринбург: УрГУ. 1991. 309 с.
15. *Шульга Н.А., Блинова И.В., Соколова И.Д.* Технология дезактивации оборудования при выводе из эксплуатации ядерных установок // Атомная техника за рубежом. 2007. № 6. С. 3–10.
16. *Boettinger J.W., Kattner R.U., Moon K., Perepezko J.* DTA and Heat-Flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing // Methods for Phase Diagram Determination. 2007. P. 151–221.
17. *Ballirano P.* Thermal behaviour of natrite  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in the 303–1013 K thermal range // Phase Transitions. 2011. V. 84. P. 357–379.
18. *Сапрыкина О.Ю., Бубнова Р.С., Филатов С.К.* Термическое расширение  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Смсм) и других полиморфов сульфата натрия // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 6. С. 87–91.