

УДК: 544.344.4+543.572.3

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ NaCl–NaBr–Na₂WO₄

© 2024 г. Н. Н. Вердиев¹*, А. В. Бурчаков², З. Н. Вердиева¹,
А. Б. Алхасов¹, М. М. Магомедов¹, И. М. Кондратюк¹, Л. С. Мурадова¹

¹ Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал Обьединенного института высоких температур Российской академии наук,
пр. И. Шамиля, 39а, Махачкала, Россия

² Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 224, Самара, Россия

*e-mail: verdiev55@mail.ru

Поступила в редакцию 22.01.2024

После доработки 27.05.2024

Принята к публикации 06.06.2024

С использованием экспериментальных и теоретических методов впервые исследован фазовый комплекс трехкомпонентной системы из хлоридов, бромидов и вольфраматов натрия. Установлено, что поверхность ликвидуса системы состоит из полей кристаллизации NaBr, Na₂WO₄, соединения Na₃ClWO₄ и твердых растворов NaCl_xBr_{1-x}. Дифференциальным термическим методом физико-химического анализа (ДТА), выявлены составы и температуры плавления эвтектик в квазибинарной и трехкомпонентной системах NaBr–Na₃ClWO₄ и NaCl–NaBr–Na₂WO₄ соответственно. Для установления характера физико-химического взаимодействия в системе во вторичном треугольнике NaCl–NaBr–Na₃ClWO₄ методом ДТА исследованы три состава. На кривых ДТА этих составов не зафиксированы термоэффекты третичной кристаллизации, что является доказательством отсутствия инвариантного состава в симплексе NaCl–NaBr–Na₃ClWO₄. Для определения состава и температуры плавления инвариантного состава, расположенного в симплексе NaBr–Na₂WO₄–Na₃ClWO₄, исследован политермический разрез, находящийся в поле кристаллизации бромида натрия, и инвариантный разрез, выходящий из полюса кристаллизации бромида натрия, проходящий через точку совместной кристаллизации хлорида натрия и соединения, с постоянным уменьшением содержания бромида натрия в исследуемых составах до наступления инвариантного процесса кристаллизации. В мольных процентах определен состав трехкомпонентной эвтектики E^A, кристаллизующейся при 560°C, при следующем содержании компонентов: 7.5% NaCl; 38.5% NaBr; 54% Na₂WO₄. На основе данных о температурах плавления исходных солей, составах и температурах кристаллизации двух- и трехкомпонентной систем с использованием теоретических методов сформирована 3D-модель фазового комплекса «состав – температура» в диапазоне температур 500–700°C. На базе модели построены изотермы поверхности ликвидуса и T-x диаграмма политермического разреза, для которого проводились экспериментальные исследования. Также,

в качестве примера использования 3D-модели, произведен расчет состава равновесных фаз, выделяющихся при охлаждении произвольно выбранной фигуративной точки в диапазоне температур от 700 до 500°C.

Ключевые слова: дифференциальный термический анализ, эвтектика, 3D-модель, твердые растворы, ликвидус, изотермические и политермические сечения, диаграмма материального баланса.

DOI: 10.31857/S0235010624030091

ВВЕДЕНИЕ

Ионные расплавы солевых систем востребованы во многих технологических процессах. Определяющими факторами для использования солевых расплавов в технологических целях являются: температура кристаллизации, энтальпия плавления, устойчивость к воздействию внешней среды и ряд других специфических свойств. Эти свойства, в свою очередь, зависят от компонентного состава системы. Отличительной особенностью солевых расплавов является наличие широкого температурного интервала кристаллизации, что позволяет выбрать необходимый температурный диапазон. Подбор оптимального состава для создания композиций на их основе требует всестороннего исследования физико-химических и теплофизических свойств.

Объектом исследования является система $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{WO}_4$, которая ранее не исследовалась. Выбор данной системы обоснован тем, что галогениды щелочных металлов легкодоступны, широко распространены в природе, обладают высокими значениями энтальпии фазовых превращений, востребованы в гелио- и ядерной энергетике в качестве теплонакопителей и теплоносителей [1–14], а вольфраматы щелочных металлов являются основой для выращивания монокристаллов, синтеза высокодисперсных порошков, сегнетоэлектриков, электрохимического осаждения вольфрамовых бронз [15–20].

Целями исследования являются выявление фазовых равновесий в системе из хлоридов, бромидов и вольфраматов натрия и поиск низкоплавких смесей, способных аккумулировать тепловую энергию. Эти солевые составы могут быть использованы и в качестве расплавляемых электролитов химических источников тока.

Двухкомпонентные системы, ограничивающие исследуемый объект, исследованы ранее и имеют следующие характеристики: NaCl-NaBr – непрерывный ряд твердых растворов ($\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$) с минимумом при 731°C и 72 мол.% NaBr [21]; $\text{NaCl-Na}_2\text{WO}_4$ – в системе образуется соединение Na_3ClWO_4 конгруэнтного плавления и две эвтектики при 630 и 662 °C, содержащие 19 и 64.4 мол.% NaCl соответственно [22]; $\text{NaBr-Na}_2\text{WO}_4$ – образуется эвтектика при 569°C и 40 мол.% NaBr [23].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследованиях использованы предварительно обезвоженные реактивы квалификации «ч.» с содержанием основного компонента не менее 99 масс. %. Температуры плавления исходных реактивов соответствовали справочным данным [1, 2]. Фазовые равновесные состояния выявлялись дифференциальным термическим методом (ДТА) физико-химического анализа [24]. ДТА проводили на установке синхронного термического анализа «СТА 449 F3 Phoenix фирмы Netzsch» в среде аргона. Скорость нагрева (охлаждения) образцов составляла 10°C/мин, точность измерения температуры – $\pm 1.5^\circ\text{C}$. В исследованиях использованы платиновые тигли и платина-платинородиевые сенсоры, индифферентное вещество – Al_2O_3 марки «ч.д.а.». Масса навесок – 0.1000–0.2000 г. Навески образцов взвешивались на аналитических весах «Shimadzu AUX 220». Градуировку сенсора ДТА проводили по температурам полиморфных превращений следующих солей квалификации «ос.ч.»: KNO_3 ; RbNO_3 ; K_2CrO_4 ; KClO_4 ; SrCO_3 ; Ag_2SO_4 ; CsCl ; BaCO_3 . Полученные экспериментальные данные обрабатывались с использованием стандартного пакета программ Proteus analysis [25].

Эксперимент планировался в соответствии с общими правилами проекционно-термографического метода (ПТГМ) [26]. 3D-модель фазового комплекса системы $\text{NaCl}-\text{NaBr}-\text{Na}_2\text{WO}_4$ построена в программе КОМПАС-3D [27]. Составы выражены в молекулярных процентах, температуры – в градусах Цельсия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение конгруэнтного плавления Na_3ClWO_4 разбивает систему $\text{NaCl}-\text{NaBr}-\text{Na}_2\text{WO}_4$ на два симплекса: $\text{NaCl}-\text{NaBr}-\text{Na}_3\text{ClWO}_4$ и $\text{NaBr}-\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{Na}_3\text{ClWO}_4$ с общей квазибинарной системой $\text{Na}_3\text{ClWO}_4-\text{NaBr}$.

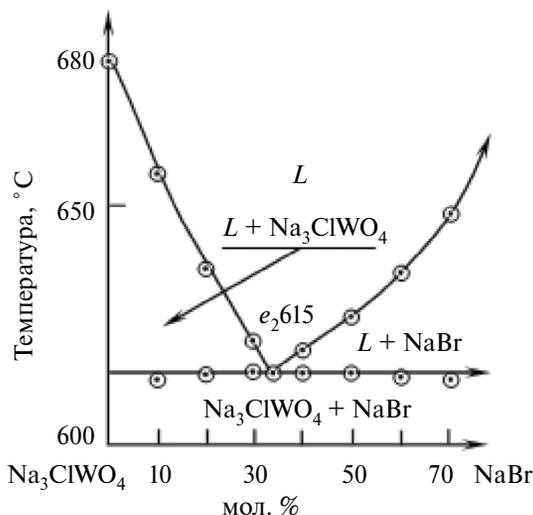


Рис. 1. T-x диаграмма квазибинарной системы $\text{Na}_3\text{ClWO}_4-\text{NaBr}$.

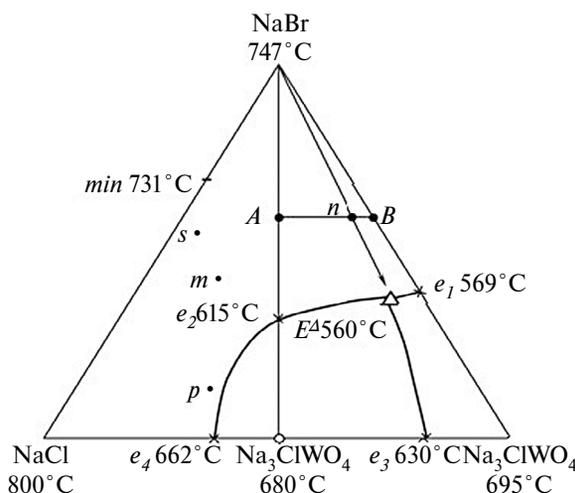


Рис. 2. Проекция фазового комплекса системы $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{WO}_4$ и расположение политермических разрезов AB и $\text{NaBr} - n \rightarrow E^A$.

Система $\text{Na}_3\text{ClWO}_4\text{-NaBr}$ исследована авторами, определены характеристики эвтектической точки при 33.3 мол.% NaBr и 615°C (рис. 1).

Данные теоретического анализа ограничивающих элементов исследуемой системы $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{WO}_4$ (рис.2) означают как возможность распада твердых растворов $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$ в симплексе $\text{NaCl-NaBr-Na}_3\text{ClWO}_4$ с образованием эвтектической точки, так и, при отсутствии распада, образование невариантного состава только в симплексе $\text{NaBr-Na}_2\text{WO}_4\text{-Na}_3\text{ClWO}_4$. Для установления характера физико-химического взаимодействия в системе во вторичном треугольнике $\text{NaCl-NaBr-Na}_3\text{ClWO}_4$ ДТА исследованы составы s, m, p , с содержанием компонентов соответственно:

s : 45% NaCl , 45% NaBr , 10% Na_2WO_4 ;

m : 45% NaCl , 35% NaBr , 20% Na_2WO_4 ;

p : 60% NaCl , 10% NaBr , 30% Na_2WO_4 .

На кривых ДТА этих составов не зафиксированы термоэффекты третичной кристаллизации, что является доказательством отсутствия невариантного состава в симплексе $\text{NaCl-NaBr-Na}_3\text{ClWO}_4$.

Для определения состава и температуры плавления невариантного состава, расположенного в симплексе $\text{NaBr-Na}_2\text{WO}_4\text{-Na}_3\text{ClWO}_4$, методом ДТА исследован одномерный политермический разрез AB (рис.2), расположенный в поле кристаллизации бромида натрия. Точке A соответствует состав, содержащий 60% $\text{NaBr} + 20\% \text{NaCl} + 20\% \text{Na}_2\text{WO}_4$; точке B — 60% $\text{NaBr} + 40\% \text{Na}_2\text{WO}_4$. Выбор разреза проводился в соответствии с общими правилами ПТГМ [26].

На разрезе выявлена точка n , являющаяся центральной проекцией трехкомпонентной эвтектики E^A (рис.2, 3). Состав трехкомпонентной эвтектики E^A , кристаллизующейся при 560°C при следующем содержании компонентов: 7.5% NaCl ; 38.5% NaBr ; 54% Na_2WO_4 , — выявлен исследованием методом ДТА разреза $\text{NaBr} \rightarrow n \rightarrow E^A$, проходящего из полюса кристаллизации бромида натрия через точку n до наступления невариантного процесса (рис.2, 4).

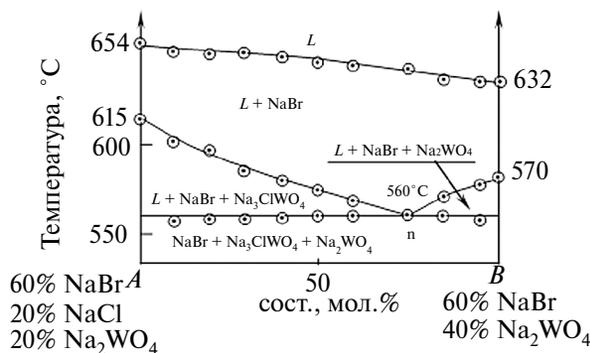


Рис. 3. Т–х диаграмма политермического разреза AB .

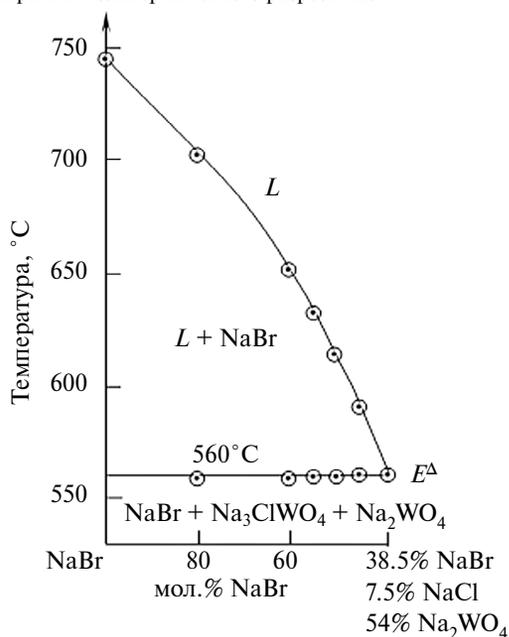


Рис. 4. Т–х диаграмма политермического разреза $NaBr \rightarrow n \rightarrow E^A$.

Таким образом, установлено, что в системе $NaCl-NaBr-Na_2WO_4$ образуется одна эвтектическая точка, находящаяся в симплексе $NaBr-Na_2WO_4-Na_3ClWO_4$.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО КОМПЛЕКСА СИСТЕМЫ $NaCl-NaBr-Na_2WO_4$

На основании данных об элементах ограничения, таких как температура плавления индивидуальных веществ и соединения Na_3ClWO_4 , состав и температура плавления двойных эвтектик и точки минимума, а также тройной эвтектики, для системы $NaCl-NaBr-Na_2WO_4$ построена 3D-модель фазового комплекса

в координатах «состав–температура» (рис.5). Построение модели выполнено в программе КОМПАС 3D по координатам точек с использованием предложенных методик [27–30]. Компьютерная модель наглядно демонстрирует фазовые превращения в системе. С помощью модели можно прогнозировать процессы кристаллизации для любого состава системы [31]. 3D-модель фазового комплекса позволила спрогнозировать поверхность ликвидуса с изотермами (шаг 25°C), представленными на рис. 6.

Также для сравнения результатов и оценки погрешности между экспериментом и расчетом при помощи 3D-модели спрогнозирован экспериментально изученный политермический разрез АВ. Результаты сравнения показали хорошую сходимость результатов. На диаграмме (рис.7) сплошными линиями изображены линии фазовых равновесий, полученные теоретическим моделированием, пунктирными линиями показаны результаты эксперимента. Рассчитано относительное отклонение экспериментальных значений температуры в градусах Цельсия и Кельвина от теоретически полученных. Данные сведены в табл. 1.

В данном случае для линии ликвидуса величины относительных погрешностей весьма малы, так как абсолютные величины погрешности находятся в области точности экспериментальных исследований $\pm 1.5^\circ\text{C}$. Для линии вторичной кристаллизации наблюдаются достаточно большие величины абсолютных погрешностей, которые не укладываются в точность эксперимента, и на рис. 7 линия вторичной кристаллизации имеет вогнутость в сторону фазовой области $L+\text{NaBr}+\text{Na}_3\text{ClWO}_4$, что, видимо, связано с незначительной склонностью к переохлаждению составов. Построенная линия вторичной кристаллизации, с точки зрения теории, является более правильной. Однако этот факт не повлиял на точность нахождения состава инвариантной точки в исследуемой системе.

Еще одним примером использования модели является возможность описания материального баланса процессов, происходящих при кристаллизации

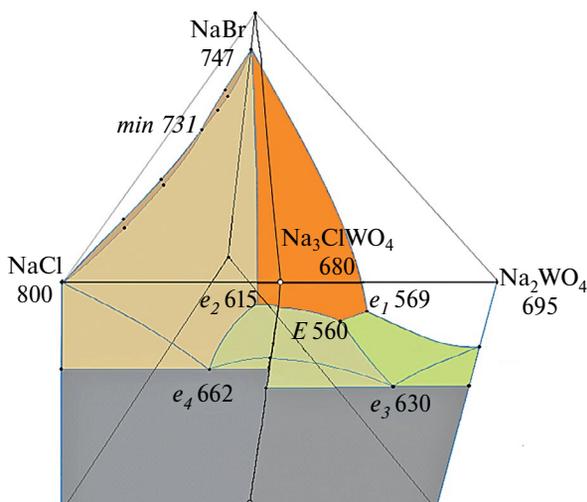


Рис. 5. 3D-модель системы $\text{NaCl}-\text{NaBr}-\text{Na}_2\text{WO}_4$.

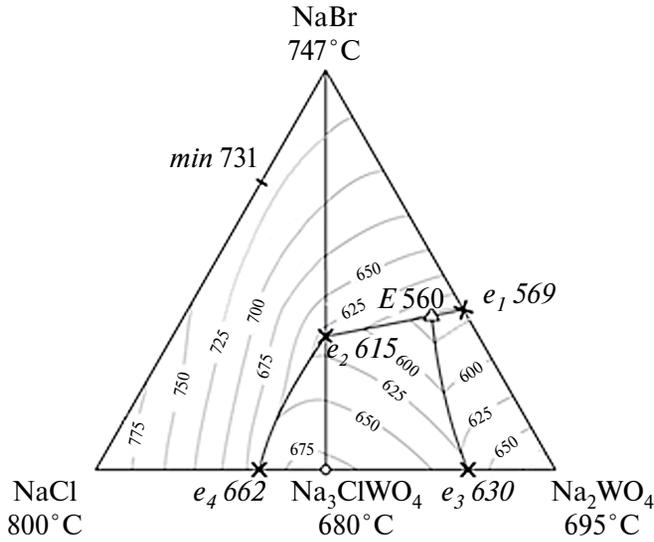


Рис. 6. Поверхность ликвидуса системы $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{WO}_4$ с изотермами, полученными из 3D-модели.

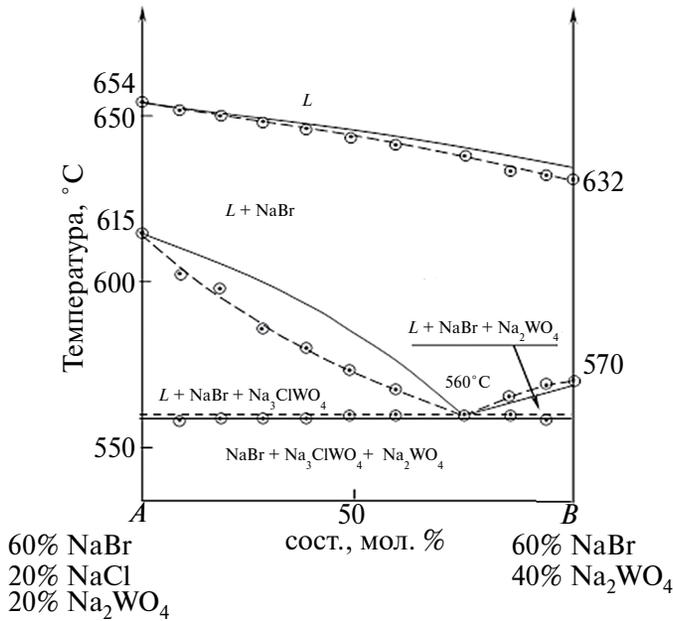


Рис. 7. T-x диаграмма политермического разреза АВ системы $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{WO}_4$, спрогнозированная из 3D-модели.

Таблица 1. Экспериментальные данные точек ДТА, выбранных на линиях первичной и вторичной кристаллизации политермического разреза *AB*, и расчет относительного отклонения экспериментальных значений температуры и теоретических, полученных из 3D-модели системы $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{WO}_4$

№	$T, ^\circ\text{C}$	T, K	$\Delta t = T_{\text{расч.}} - T_{\text{эксп.}}$	$\delta, \%$
	Эксп/расчет	Эксп/расчет		
Линия первичной кристаллизации				
1	652 / 652	925 / 925	0	0.0
2	650 / 650	923 / 923	0	0.0
3	649 / 650	922 / 923	1	0.1
4	647 / 649	920 / 922	2	0.2
5	644 / 647	917 / 920	3	0.3
6	642 / 644	915 / 917	2	0.2
7	638 / 640	911 / 913	2	0.3
8	634 / 637	907 / 910	3	0.3
9	633 / 636	906 / 909	3	0.3
Линия вторичной кристаллизации				
10	602 / 610	875 / 883	8	0.9
11	598 / 605	871 / 878	7	0.8
12	585 / 599	858 / 872	14	1.6
13	578 / 583	851 / 856	5	0.6
14	571 / 580	844 / 853	9	1.0
15	564 / 571	837 / 844	7	0.8
16	560 / 560	833 / 833	0	0.0
17	563 / 562	836 / 835	-1	0.1
18	566 / 563	839 / 836	-3	0.3

произвольно выбранной фигуративной точки φ . В работе проведен расчет равновесных фаз для смеси, содержащей 8.3%NaCl + 41.7%Na₂WO₄ + 50%NaBr в диапазоне 500–700°C. Данные табл. 2 описывают соотношения фаз и приведены для шести температур, которые соответствуют началу первичной кристаллизации при 642°C, вторичной кристаллизации при 568°C. Фазовый состав смеси указан для температуры эвтектической кристаллизации при 560°C, то есть при полной кристаллизации жидкости эвтектического состава. Также в таблице дан фазовый состав при температуре 700°C, где присутствует только жидкая фаза; при 500°C, где присутствуют только твердые фазы; при 605°C, где присутствуют жидкая и твердая фазы. Соотношение компонентов в твердой фазе вычисляли по следующей формуле, записанной в матричном виде:

$$(\alpha_{\varphi t} \quad \beta_{\varphi t} \quad \gamma_{\varphi t}) = (A_{\varphi} \quad B_{\varphi} \quad C_{\varphi}) \times \begin{pmatrix} A_{\alpha t} & B_{\alpha t} & C_{\alpha t} \\ A_{\beta t} & B_{\beta t} & C_{\beta t} \\ A_{\gamma t} & B_{\gamma t} & C_{\gamma t} \end{pmatrix}^{-1}, \quad (1)$$

где $(\alpha_{\varphi t} \quad \beta_{\varphi t} \quad \gamma_{\varphi t})$ – матрица-строка, показывающая соотношение равновесных фаз α , β и γ для фигуративной точки с заданным составом смеси φ и при заданной температуре t в мол.%; $(A_{\varphi} \quad B_{\varphi} \quad C_{\varphi})$ – матрица-строка, показывающая содержание компонентов А, В и С в смеси φ в мол.%;

$\begin{pmatrix} A_{\alpha t} & B_{\alpha t} & C_{\alpha t} \\ A_{\beta t} & B_{\beta t} & C_{\beta t} \\ A_{\gamma t} & B_{\gamma t} & C_{\gamma t} \end{pmatrix}^{-1}$ – обратная матрица преобразования, содержащая мольные

доли компонентов А, В и С в равновесных фазах α , β и γ при заданной температуре t в фазовой области, где расположена точка φ .

Уравнение (1) применимо не только для трехфазных, но и для двухфазных областей. В последнем случае в качестве равновесной фазы γ необходимо взять компонент системы, отличный по составу от фаз α и β . При расчете его содержание должно быть равным нулю: $\gamma_{\varphi t} = 0$. Более подробное описание расчета равновесных фаз приведено в работе [32].

Таблица 2. Составы равновесных фаз для диапазона температуры 500–700°C для смеси φ системы NaCl–NaBr–Na₂WO₄

№ точки	T, °C	Равновесная фаза	Содержание фазы в образце, мол. %	Соотношение компонентов в фазе, мол. %		
				NaCl	Na ₂ WO ₄	NaBr
1	700	L	100.0	8.3	41.7	50.0
2	642	L	100.0	8.3	41.7	50.0
		NaBr	0.0	0.0	0.0	100.0
3	605	L	85.0	10.6	53.4	36.0
		NaBr	15.0	0.0	0.0	100.0
4	568	L	80.0	11.6	58.4	30.0
		NaBr	20.0	0.0	0.0	100.0
		Na ₃ ClWO ₄	0.0	50.0	50.0	0.0
5	560	Na ₂ WO ₄	33.4	0.0	100.0	0.0
		NaBr	50.0	0.0	0.0	100.0
		Na ₃ ClWO ₄	16.6	50.0	50.0	0.0
6	500	NaBr	50.0	0.0	0.0	100.0
		Na ₃ ClWO ₄	16.6	50.0	50.0	0.0
		Na ₂ WO ₄	33.4	0.0	100.0	0.0

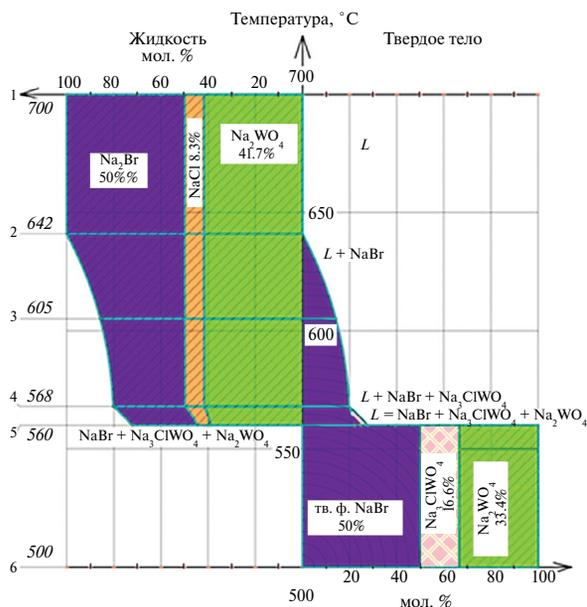


Рис. 8. Диаграмма материального баланса равновесных фаз для состава φ (8.3 % NaCl + 41.7% Na_2WO_4 + 50 % NaBr) системы NaCl–NaBr– Na_2WO_4 – в диапазоне температур 500–700°C, полученная на основании 3D модели.

Данные табл. 2 позволили построить диаграмму материального баланса сосуществующих фаз на основе принципа Н.С. Курнакова о непрерывном изменении свойств системы внутри фазовой области [33]. Полученная диаграмма материального баланса для смеси φ в диапазоне температур 500–700°C, представленная на рис. 8, позволяет выявить состав равновесных фаз в рассматриваемом диапазоне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В работе впервые экспериментально изучены фазовые равновесия в трехкомпонентной системе NaCl–NaBr– Na_2WO_4 методом ДТА.
2. Изучены фазовые равновесия в стабильной секущей Na_3ClWO_4 –NaBr, определены состав и температура образующейся в системе квазибинарной эвтектики.
3. Исследованы фазовые равновесия в стабильном треугольнике NaBr– Na_2WO_4 – Na_3ClWO_4 , выявлены состав и температура плавления тройной эвтектики.
4. Построена 3D-модель фазового комплекса системы. Достоинством использования модели является возможность построения изотерм поверхности ликвидуса. А также представлен пример расчета количества равновесных фаз в диапазоне температур 500–700 °C.
5. Для политермического разреза AB смоделирована T–x диаграмма, а сравнение экспериментальных точек с теоретическими расчетами показало адекватность моделирования фазовых равновесий по предлагаемой методике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. База данных. Термические константы веществ. Ин-т теплофизики экстремальных состояний РАН Объединенного ин-та высоких температур РАН. Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. [Электронный ресурс] <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl.show=welcome.html>
2. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: Справочник. М.: Дрофа, 2008.
3. Харченко А.В., Егорова Е.М., Гаркушин И.К. // Журн. неорган. химии. 2022. **67**. № 2. С. 224–229. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22020064>
4. Вердиева З.Н., Гаркушин И.К., Вердиев Н.Н., Зейналов М.Ш., Мусаева П.А. Энергоемкие теплоносители из галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов // Сб.: Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы. Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов. Мат. VI Межд. конф. «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы» и XII Школы молодых ученых «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов» им. Э.Э. Шпильрайна. Махачкала, 2020. С. 331–339.
5. Трифонов К.И., Заботин И.Ф., Катышев С.Ф., Никифоров А.Ф. Электропроводность расплавов смесей трихлорида гадолиния с хлоридами натрия и калия // Расплавы. 2017. № 6. С. 512–515.
6. Вердиев Н.Н., Гаркушин И.К., Бурчаков А.В., Вердиева З.Н., Кондратюк И.М., Егорова Е.М. // ТВТ. 2021. **59**. № 1. С. 82–85. <https://doi.org/10.31857/S0040364421010166>
7. Мелихов В.И., Мелихов О.И., Якуш С.Е. // ТВТ. 2022. **60**. № 2. С. 280–318. <https://doi.org/10.31857/S0040364422020284>
8. Васина Н.А., Грызлова Е.С., Шапошникова С.Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М.: Химия, 1984.
9. Химические источники тока: Справочник / Под ред. Н.В. Коровина, А.М. Скундина. М.: МЭИ. 2003.
10. Золотухина Е.В., Губанова Т.В., Гаркушин И.К. // Журн. неорган. химии. 2013. **58**. № 7. С. 965–968. <https://doi.org/10.7868/S0044457X13070271>
11. Фролов Е.И., Губанова Т.В., Гаркушин И.К., Афанасьева О.Ю. Трехкомпонентные системы $\text{LiF-LiBr-Li}_2\text{MoO}_4$ и $\text{LiF-LiBr-Li}_2\text{SO}_4$ // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2009. **52**. № 12. С. 129–131.
12. Гаркушин И.К., Демина М.А., Чудова А.А., Ненашева А.В. // Журн. неорган. химии. 2015. **60**. № 1. С. 112–121. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15010146>
13. Демина М.А., Егорова Е.М., Гаркушин И.К., Бурчаков А.В., Игнатъева Е.О. // Журн. физ. химии. 2021. **95**. № 6. С. 955–957. <https://doi.org/10.31857/S004445372106008X>
14. Николаева Е.В., Бове А.Л., Закирьянова И.Д. // Расплавы. 2023. № 6. С. 552–563. <https://doi.org/10.31857/S0235010623060051>
15. Черкесов З.А., Кушхов Х.Б., Кяров А.А. // Расплавы. 2023. № 5. С. 513–524. <https://doi.org/10.31857/S023501062305002X>
16. Мохосоев М.В., Базарова Ж.Г. Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I–IV групп. М.: Наука, 1990.
17. Николаев И.В., Москвитин В.И., Фомин Б.А. Металлургия легких металлов. М.: Metallurgia, 1997.
18. Федоров П.П., Семашко В.В., Кораблева С.Л. // Неорган. материалы. 2022. **58**. № 3. С. 235–257. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22030046>
19. Ghosh S., Ganesan R., Sridharan R., Gnanasekaran T. Study of phase equilibria in LiCl-KCl-PrCl_3 pseudo-ternary system // *Thermochimica Acta*. 2017. **653**. P.16–26.

20. Евдокимов А.А., Ефремов В.А., Трунов В.К. и др. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы. М.: Наука, 1991.
21. Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И., Верещетина И.П. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей // М.: АН СССР. 1961. **1**. 845 с.
22. Трунин А.С., Гаркушин И.К., Васильченко Л.М. Система Na, Ca|Cl, WO₄. // Журн. неорган. химии. 1977. **22**. № 2. С. 495 – 498.
23. Сухаренко М.А., Гаркушин И.К., Осипов В.Т., Радченко А.В. Фазовые равновесия в трехкомпонентной взаимной системе Na⁺, Ba⁺ || Br⁻, WO₄²⁻ // Журн. неорган. химии. 2021. **66**. № 10. С. 1450–1456.
24. Егунов В.П. Введение в термический анализ. Самара, 1996.
25. NETZSCH Proteus Thermal Analysis v.4.8.1. NETZSCH – Gerätebau – Bayern, Germany. 2005.
26. Космынин А.С., Трунин А.С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Самара: Самарский гос. техн. ун-т, 2006.
27. Ганин Н.Б. Трехмерное проектирование в КОМПАС-3D. Сер. Проектирование. М.: ДМК Пресс, 2012.
28. Бурчаков А.В., Дворянова Е.М., Кондратюк И.М. Геометрическое моделирование фазового комплекса в трехкомпонентных системах на примере системы NaF–KF–CsF / III Межд. науч. интернет-конф. В 2-х тт. 2015. **1**. С. 56–62.
29. Ганин Н.Б. Проектирование и прочностной расчет в системе КОМПАС-3D V13. М.: ДМК Пресс, 2011.
30. ООО «АСКОН – Системы проектирования» [Электронный ресурс]. URL: <https://kompas.ru/> (Дата обращения 27.10.2023).
31. Бурчаков А.В. Моделирование фазового комплекса многокомпонентных систем с участием хроматов и галогенидов щелочных металлов. Дис... на соиск. уч. ст. канд. хим. наук: 02.00.04. Самара: Сам. ГТУ. 2016.
32. Бурчаков А. В., Гаркушин И. К., Милов С. Н. и др. Прогнозирование фазовых равновесий в системе NaCl–Na₂MoO₄–Na₂WO₄ на границе «жидкость–твердое тело» // Бултеровские сообщения. 2019. **60**. № 10. С. 124–139.
33. Курнаков Н.С. Избранные труды: В 3 тт. М.: АН СССР. 1960–1961, 1963.

THERMAL ANALYSIS AND MODELING OF PHASE EQUILIBRIA IN THE NaCl–NaBr–Na₂WO₄ SYSTEM

N. N. Verdiev^{1,*}, A. V. Burchakov², Z. N. Verdieva¹, A. B. Alkhasov¹,
M. M. Magomedov¹, I. M. Kondratyuk¹, L. S. Muradova¹

^a *Institute of Problems of Geothermy and Renewable Energy – branch of the Joint Institute of High Temperatures of the RAS, Makhachkala, Russia*

^b *Samara State Technical University, Samara, Russia*

*e-mail: verdiev55@mail.ru

The phase complex of a three-component system of sodium chlorides, bromides and tungstates was studied for the first time using experimental and theoretical methods. It was found that the liquidus surface of the system consists of the crystallization fields of NaBr, Na₂WO₄, Na₃ClWO₄ compounds and NaCl_xBr_{1-x} solid solutions. The differential thermal method of physico-chemical analysis

(DTA) revealed the compositions and melting points of eutectic in the quasi-binary and three-component systems $\text{NaBr}-\text{Na}_3\text{ClWO}_4$ and $\text{NaCl}-\text{NaBr}-\text{Na}_2\text{WO}_4$, respectively. To establish the nature of the physico-chemical interaction in the system, three compositions were studied in the secondary triangle $\text{NaCl}-\text{NaBr}-\text{Na}_3\text{ClWO}_4$ by the DTA method, thermal effects of tertiary crystallization were not recorded on the DTA curves of these compositions, which is proof of the absence of a non-invariant composition in the $\text{NaCl}-\text{NaBr}-\text{Na}_3\text{ClWO}_4$ simplex. To determine the composition and melting point of the nonvariant composition located in the $\text{NaBr}-\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{Na}_3\text{ClWO}_4$ simplex, a polythermal section located in the field of crystallization of sodium bromide and a nonvariant section emerging from the crystallization pole of sodium bromide passing through the point of joint crystallization of sodium chloride and the compound, with a constant decrease in the content of sodium bromide in the studied compositions before the onset of non-invariant crystallization process. The composition of the three-component eutectic of ED in molar percentages, crystallizing at 560°C with the following component content, has been determined: 7.5% NaCl ; 38.5% NaBr ; 54% Na_2WO_4 . Based on data on the melting temperatures of the initial salts, compositions and crystallization temperatures of two- and three-component systems, a 3D-model of the “composition–temperature” phase complex in the temperature range $500-700^\circ\text{C}$ was formed using theoretical methods. On the basis of the model, the isotherms of the liquidus surface and the $T-x$ diagram of the polythermal section for which experimental studies were conducted was constructed. Also, as an example of using a 3D-model, the composition of the equilibrium phases released during cooling of an arbitrarily selected figurative point in the temperature range from 700 to 500°C . was calculated.

Keywords: differential thermal analysis, eutectic, solid solutions, liquidus, 3D-model, isothermal and polythermal sections, material balance diagram.

REFERENCES

1. The database. Thermal constants of substances. The Institute of Thermophysics of Extreme Conditions of the RAS of the United Institute of High Temperatures of the RAS. Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University. [Electronic resource] <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html>. [In Russian].
2. Lidin R., Andreeva A. L., Molochko V.A. *Konstanty neorganicheskikh veshchestv. Spravochnik* [Constants of inorganic substances. Guide]. M.: Bustard, 2008. P. 685. [In Russian].
3. Kharchenko A.V., Egorova E.M., Garkushin I.K. // *Journal Neorgan. Chemistry*. 2022. 67. № 2. P. 224-229. [In Russian]. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22020064>
4. Verdиеva Z.N., Garkushin I.K., Verdiev N.N., Zeynalov M.Sh., Musaeva P.A. *Energoyemkiye teplonositeli iz galogenidov shchelochnykh i shchelochnozemel'nykh metallov* [Energy-intensive heat carriers from halides of alkaline and alkaline earth metals] // *Collection: Vozobnovlyayemaya energetika: problemy i perspektivy. Aktual'nyye problemy osvoyeniya vozobnovlyayemykh energoresursov. Mat. VI International Conference. “Aktual'nyye problemy osvoyeniya vozobnovlyayemykh energoresursov” and the XII School of young scientists “Actual problems of the development of renewable energy resources” named after E.E. Shpilrain. Makhachkala, 2020. P. 331–339. [In Russian].*

5. Trifonov K.I., Zabotin I.F., Katyshev S.F., Nikiforov A.F. Elektroprovodnost' rasplavov smesey trikhlorida gadoliniuma s khloridami natriya i kaliya [Electrical conductivity of melts of mixtures of gadolinium trichloride with sodium and potassium chlorides] // *Raspilavy*. № 6. 2017. P. 512–515. [In Russian].
6. Verdiev N.N., Garkushin I.K., Burchakov A.V., Verdieva Z.N., Kondratyuk I.M., Egorova E.M. // *TVT*. 2021. **59**. № 1. P. 82–85. [In Russian].
<https://doi.org/10.31857/S0040364421010166>
7. Melikhov V.I., Melikhov O.I., Yakush S.E. // *TVT*. 2022. **60**. № 2. P. 280–318. [In Russian]. <https://doi.org/10.31857/S0040364422020284>
8. Vasina N.A., Gryzlova E.S., Shaposhnikova S.G. Teplofizicheskiye svoystva mnogokomponentnykh solevykh sistem [Thermophysical properties of multicomponent salt systems]. M.: Khimiya, 1984. [In Russian].
9. Korovin N.V., Skundina A.M. Khimicheskiye istochniki toka: Spravochnik [Chemical current sources: Reference]. M.: MEI. 2003. 740 p. [In Russian].
10. Zolotukhina E.V., Gubanova T.V., Garkushin I.K. // *Journal. neorgan. chemistry*. 2013. **№.7**. P. 965–968. [In Russian]. <https://doi.org/10.7868/S0044457X13070271>
11. Frolov E.I., Gubanova T.V., Garkushin I.K., Afanasyeva O.Yu. Trekhkomponentnyye sistemy LiF–LiBr–Li₂MoO₄ i LiF–LiBr–Li₂CrO₄ [Three-component systems LiF–LiBr–Li₂MoO₄ and LiF–LiBr–Li₂CrO₄] // *Izv. VUZov. Khimiya i khim. tekhnologiya*. 2009. **52**. № 12. P. 129–131. [In Russian].
12. Garkushin I.K., Demina M.A., Chudova A.A., Nenasheva A.V. // *Journ. neorgan. chemistry*. 2015. **60**. №.1. P. 112–121. [In Russian]. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15010146>
13. Demina M.A., Egorova E.M., Garkushin I.K., Burchakov A.V., Ignatieva E.O. // *Journal of Physics. chemistry*. 2021. **95**. №. 6. P. 955–957. [In Russian].
<https://doi.org/10.31857/S004445372106008X>
14. Nikolaeva E.V., Bove A.L., Zakiryanova I.D. // *Raspilavy*. 2023. № 6. P. 552–563. [In Russian]. <https://doi.org/10.31857/S0235010623060051>
15. Cherkesov Z.A., Kushkhov H.B., Kyarov A.A. // *Raspilavy*. 2023. № 5. P. 513–524. [In Russian]. <https://doi.org/10.31857/S023501062305002X>
16. Mokhosoev M.V., Bazarova J.G. Slozhnyye oksidy molibdena i vol'frama s elementami I–IV grupp. [Complex oxides of molybdenum and tungsten with elements of groups I–IV]. M.: Nauka, 1990. [In Russian].
17. Nikolaeva I.V., Moskvitin V.I., Fomin B. N.A. Metallurgiya legkikh metallov [Metallurgy of light metals]. M.: Metallurgy, 1997. [In Russian].
18. Fedorov P.P., Semashko V.V., Korableva S.L. // *Non-organ. materials*. 2022. **58**. № 3. P. 235–257. [In Russian]. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22030046>
19. Ghosh S., Ganesan R., Sridharan R., Gnanasekaran T. Study of phase equilibria in LiCl–KCl–PrCl₃ pseudo-ternary system // *Thermochemica Acta*. 2017. **653**. P. 16–26.
20. Evdokimov A.A., Efremov V.A., Trunov V.K. and others. Soyedineniya redkozemel'nykh elementov. Molibdaty, vol'framaty [Compounds of rare earth elements. Molybdates, tungstates]. M.: Nauka, 1991. [In Russian].
21. Voskresenskaya N.K., Evseeva N.N., Berul S.I., Vereshchetina I.P. Spravochnik po plavkosti sistem iz bezvodnykh neorganicheskikh soley [Handbook on fusibility of systems from anhydrous inorganic salts] // Moscow: Academy of Sciences of the USSR. 1961. **1**. 845 p. [In Russian].
22. Trunin A.S., Garkushin I.K., Vasilchenko L.M. Sistema Na, Ca|Cl, WO₄ [System Na, Ca|Cl, WO₄] // *Journ. neorgan. chemistry*. 1977. **22**. № 2. P. 495–498. [In Russian].
23. Sukharenko M.A., Garkushin I.K., Osipov V.T., Radchenko A.V. Fazovyie ravnovesiya v trekhkomponentnoy vzaimnoy sisteme Na⁺, Ba⁺ || Br⁻, WO₄²⁻ [Phase equilibria in a three-component mutual system Na⁺, Ba⁺ || Br⁻, WO₄²⁻] // *Journ. neorgan. chemistry*. 2021. **66**. № 10. P. 1450–1456. [In Russian].

24. Egunov V.P. Vvedeniye v termicheskiy analiz [Introduction to thermal analysis]. Samara, 1996. [In Russian].
25. NETZSCH Proteus Thermal Analysis v.4.8.1. NETZSCH-Gerätebau – Bayern, Germany. 2005.
26. Kosmynin A.S., Trunin A.S. Proyektzionno-termograficheskiy metod issledovaniya geterogennykh ravnovesiy v kondensirovannykh mnogokomponentnykh sistemakh [Projection-thermographic method for studying heterogeneous equilibria in condensed multicomponent systems]. Samara: Samara State Technical University. Univ. 2006. [In Russian].
27. Ganin N.B. Trekhmernoye proyektirovaniye v KOMPAS-3D. Ser. Proyektirovaniye [Three-dimensional design in COMPASS-3D. Ser. Design]. M.: Publishing House - DMK Press, 2012. [In Russian].
28. Burchakov A.V., Dvoryanova E.M., Kondratyuk I.M. Geometricheskoye modelirovaniye fazovogo kompleksa v trekhkomponentnykh sistemakh na primere sistemy NaF–KF–CsF [Geometric modeling of a phase complex in three-component systems on the example of the NaF–KF–CsF system] // III International Scientific. Internet conference in 2 vols. 2015. **1**. P. 56–62.
29. Ganin N.B. Proyektirovaniye i prochnostnoy raschet v sisteme KOMIAC-3D V13 [Design and strength calculation in the KOMIAC-3D V13 system]. M.: DMK Press. 2011. [In Russian].
30. ASKON – Design Systems LLC [Electronic resource] URL: <https://kompas.ru/> (accessed 10/27/2023).
31. Burchakov A.V. Modelirovaniye fazovogo kompleksa mnogokomponentnykh sistem s uchastiyem khromatov i galogenidov shchelochnykh metallov [Modeling of the phase complex of multicomponent systems involving chromates and alkali metal halides]. Diss... scientific degree of candidate of chemistry sciences. Samara: Sam. GTU. 2016. [In Russian].
32. Burchakov A.V., Garkushin I. K., Milov S. N., etc. Prognozirovaniye fazovykh ravnovesiy v sisteme NaCl–Na₂MoO₄–Na₂WO₄ na granitse “zhidkost’-tverdoye telo” [Prediction of phase equilibria in the NaCl–Na₂MoO₄–Na₂WO₄ system at the liquid-solid boundary] // Butlerovskiy soobshcheniya. 2019. **60**. № 10. P. 124–139. [In Russian].
33. Kurnakov N.S. Izbrannyye trudy: V 3 t. [Selected works: In 3 volumes]. M.: USSR Academy of Sciences. 1960–1961, 1963. [In Russian].