

## 直接氯化法测定 LiCl 熔盐体系相图的研究及 LiCl-KCl-LiF 三元相图的制作

张英珊 赵敏寿\* 唐定骧 李 平

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

首次成功地将  $\text{NH}_4\text{Cl}$  直接氯化  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  的反应引入热分析, 制作含 LiCl 的二元、三元体系熔盐相图, 避免 LiCl 吸水性给相图绘制带来的困难, 三个二元体系 LiCl-KCl、NaCl-LiCl 和 LiCl-LiF 的测定结果与文献吻合很好, 并在此基础上制作了 LiCl-KCl-LiF 三元相图。

LiCl 具有强烈的吸水性, 给 LiCl 熔盐体系性质的研究带来很大的困难。过去研究 LiCl 体系的相图, 一般均需事先脱水干燥, 然后在惰性气体保护下的手套箱内完成称量、混合等制样过程。操作周期长, 工作量大, 而且样品在转移过程中很难避免水份的影响。本工作将  $\text{NH}_4\text{Cl}$  完全定量氯化  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  生成 LiCl 的反应, 直接引入热分析方法制作 LiCl 熔盐体系的相图研究中, 从根本上解决了由于 LiCl 的吸水性给相图制作带来的困难, 获得了满意的结果, 并利用直接氯化法制作了迄今尚未见报道的 LiCl-KCl-LiF 三元相图。

### 实 验

**仪器和样品** 本工作进行 DTA 测量所用的仪器是北京光学仪器厂生产的 P-2 型差热分析仪。  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  为光谱纯,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  为优级纯, NaCl、KCl、LiCl 均为分析纯。将 NaCl、KCl、LiF、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  在  $200^\circ\text{C}$  下加热至衡重。按  $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Li}_2\text{CO}_3=4:1(\text{mol})$  及其计算量准确称量各样品, 研细使其充分混合后备用。  $\text{NH}_4\text{Cl}$  完全定量氯化  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  的工作我们将另文报告。

**实验步骤** 按最终产物为 20 mg 计算称取样品, 将样品装入白金坩埚内压实后放置在坩埚架上, 以另一个相同大小的白金坩埚作为对照物。刚玉均热器加盖后放置钟罩。在钟罩夹层内通冷却水, 充入干燥 Ar 气 5 min 后, 开始程序升温。控制 Ar 气流量为  $0.2\text{L}/\text{min}$ , 以  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度程序升温。当温度升至高于样品熔化温度  $50^\circ\text{C}$  左右时, 以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度开始程序降温, 同时记录样品温度及差热信号, 并取降温曲线的外推始点所对应的温度为相变温度。

### 结 果 与 讨 论

**直接氯化法用于差热分析** 将  $\text{Li}_2\text{CO}_3:4\text{NH}_4\text{Cl}(\text{mol})$  的混合样品的差热曲线示于图 1。结果说明: 在  $190^\circ\text{C}$  时氯化铵发生晶型转变; 继续加热至  $198^\circ\text{C}$  开始发生碳酸锂的氯化反应, 当温度升高至  $393^\circ\text{C}$  氯化反应及剩余氯化铵的分解反应完全结束, 体系中只剩下 LiCl。测出其熔点为  $607^\circ\text{C}$ 。与经过严格脱水干燥的分析纯  $\text{LiCl}^{[1]}$  的差热测量结果( $608^\circ\text{C}$ )相比(图 2),

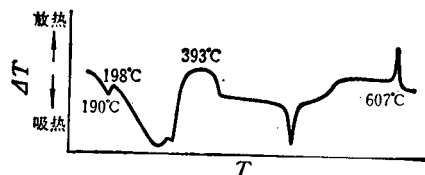


图1  $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{NH}_4\text{Cl}=1:4(\text{mol})$   
混合样品的 DTA 曲线

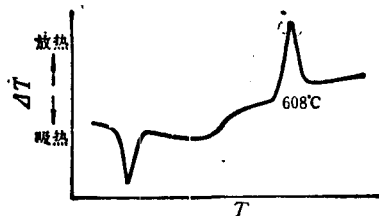


图2 LiCl 的 DTA 曲线

吻合很好。

**用直接氯化法测定二元体系相图的研究** 为考察将直接氯化法引入热分析测定氯化锂体系相图的可靠性,我们首先将此法用于测定一些二元体系的相图: $\text{KCl}-\text{LiCl}$ ;  $\text{LiCl}-\text{LiF}$ ;  $\text{LiCl}-\text{NaCl}$ . 所测出的相图分别示于图3、图4、图5. 将测得结果列于表1, 与大量文献值比较<sup>[1]</sup>说明将直接氯化法引入热分析测定含氯化锂熔盐体系的相图所得结果是可靠的。

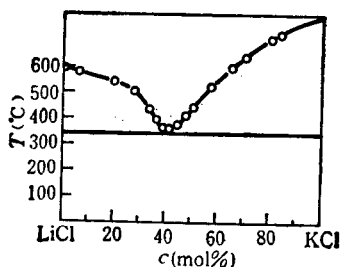


图3 LiCl-KCl 相图

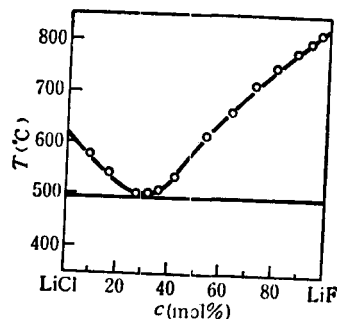


图4 LiCl-LiF 相图

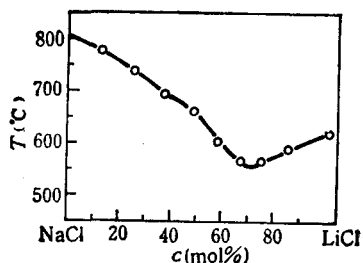


图5 LiCl-NaCl 相图

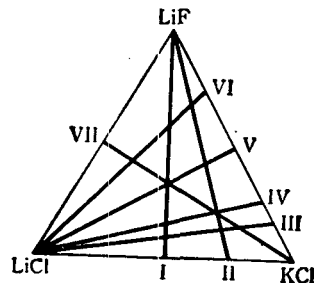


图6 LiCl-KCl-LiF 垂直截面分布图

表1 二元相图的测定结果

| 相 图       | 最低共晶点温度(°C) | 最低共晶点组成(mol%) |
|-----------|-------------|---------------|
| LiCl-KCl  | 352         | 42(KCl)       |
| LiCl-LiF  | 496         | 30(LiF)       |
| LiCl-NaCl | 550*        | 72(LiCl)      |

\* 最低点。

**利用直接氯化法测定 LiCl-KCl-LiF 三元相图** 在测定  $\text{LiCl}-\text{KCl}$ ,  $\text{LiCl}-\text{LiF}$  二元相图的基础上, 引用文献[2]测定的  $\text{KCl}-\text{LiF}$  相同, 用直接氯化法测定  $\text{LiCl}-\text{LiF}-\text{KCl}$  三元体系相图, 为准确反映三元相图的全貌, 本文设计测量了7个垂直截面, 其分布情况如图6示. 7个垂直截面的测定结果示于图7. 各截面上最低共晶点的温度及组成列于表2.

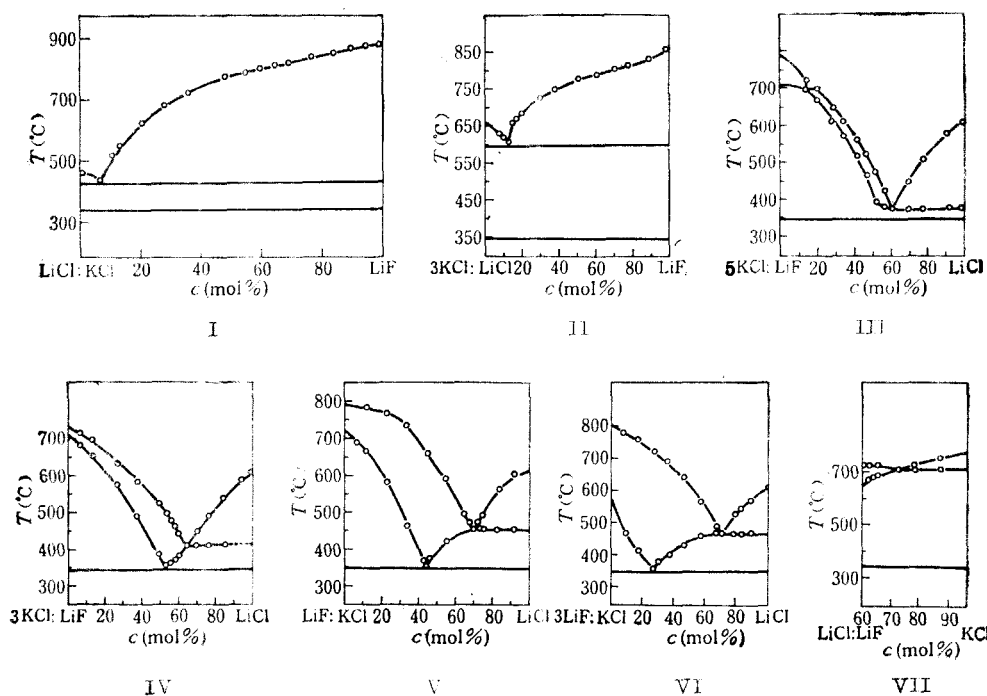


图7 LiCl-KCl-LiF 体系的七个垂直截面

表2 各垂直截面上最低共晶点的组成与温度

| 截 面                 | 组 成 (mol)   | 温 度 (°C) |
|---------------------|-------------|----------|
| (I) LiCl:KCl+LiF    | 6.5%(LiF)   | 436      |
| (II) LiCl:3KCl+LiF  | 14.0%(LiF)  | 620      |
| (III) 5KCl:LiF+LiCl | 15%(LiCl)   | 700      |
|                     | 61%(LiCl)   | 375      |
| (IV) 3KCl:LiF+LiCl  | 64%(LiF)    | 410      |
| (V) KCl:LiF+LiCl    | 69%(LiF)    | 442      |
| (VI) KCl:3LiF+LiCl  | 70.5%(LiCl) | 465      |
| (VII) LiCl:LiF+KCl  | 72.5%(KCl)  | 700      |

表3 体系最低共晶点附近几个点组成与相变温度

| 组 成 (mol%)              | 第一相变点温度(°C) | 第二相变点温度(°C) | 第三相变点温度(°C) |
|-------------------------|-------------|-------------|-------------|
| 40.9KCl+56.5LiCl+2.6LiF | 375         | 375         | 348         |
| 40.6KCl+56.0LiCl+3.4LiF | 406         | 352         | 348         |
| 41.4KCl+57.3LiCl+1.3LiF | 350         | 350         | 348         |
| 42.2KCl+58.8LiCl+4.0LiF | 395         | 355         | 348         |
| 38.4KCl+57.7LiCl+3.9LiF | 410         | 410         | 348         |
| 38.7KCl+58.1LiCl+3.2LiF | 382         | 382         | 348         |

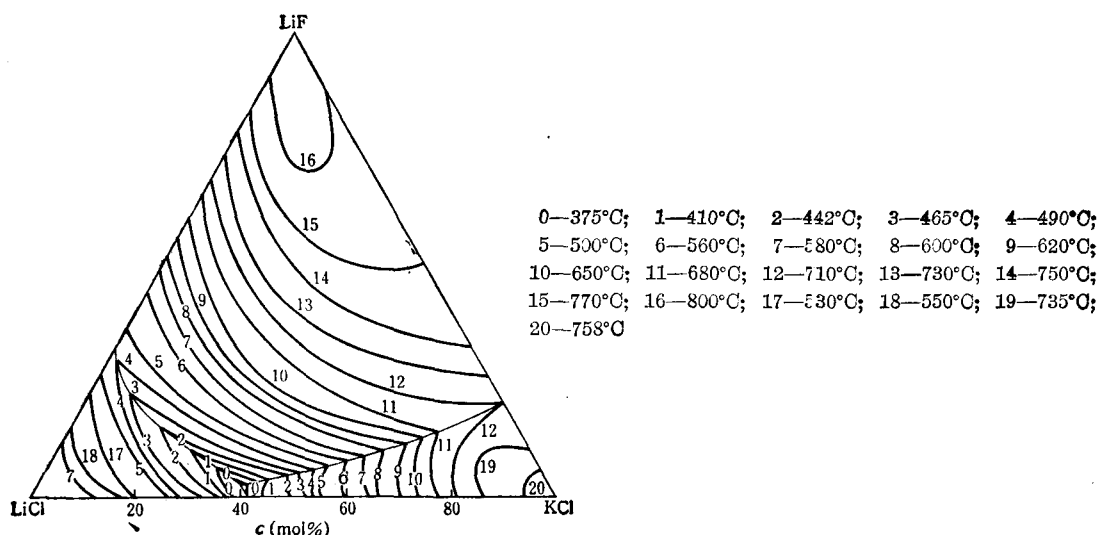


图8 LiCl-KCl-LiF 三元体系液相线投影图

从各垂直截面上读出等温条件下的相界点投影到浓度三角形中, 得到液相等温线投影图(图8). 为尽可能准确地指出体系的最低共晶点(四相点)的组成, 在组成为分别为  $9\text{LiF} + 27\text{KCl} + 64\text{LiCl}$  (mol),  $6.5\text{LiF} + 32.5\text{KCl} + 61.0\text{LiCl}$  (mol) 和  $58\text{LiCl} + 42\text{KCl}$  (mol) 三点组成的三角形之中选择一系列不同组成的体系测定其相变情况, 结果列于表3. 得到体系的最低共晶点温度为  $348^\circ\text{C}$ , 组成近似为  $41.4\text{KCl} + 57.32\text{LiCl} + 1.3\text{LiF}$  (mol%), 在图8中三条三相线的交点处.

## 参 考 文 献

- [1] 张英珊, 硕士论文, 中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 1988.  
 [2] Haendler, H. M.; Sennett, P. S.; Wheeler, C. M. Jr., *J. Electrochem. Soc.*, 1959, 106, 264.

## Study on Fusibility Diagrams Containing LiCl and Phase Diagram of LiCl-KCl-LiF Ternary by Direct Chlorination

Zhang, Ying-Shan Zhao, Min-Shou\* Tang, Ding-Xiang Li, Ping  
 (Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

## Abstract

In order to avoid the hygroscopicity of LiCl specimen, the method of directly chlorinating  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  with  $\text{NH}_4\text{Cl}$  was successfully introducing into the thermal analysis of the system containing LiCl. The three fusibility diagram of LiCl-KCl, LiCl-NaCl, LiCl-LiF were determined using the method. The results are in agreement with the values reported in the literature, and phase diagram of LiCl-KCl-LiF ternary system was constructed based on these results. Temperature of the ternary eutectic, composed of 57.3 mol% LiCl, 41.4 mol% KCl, 1.3 mol% LiF, was found to be  $348^\circ\text{C}$ .