

*На правах рукописи*

*Н. Вердиева* —

Вердиева Заира Надинбеговна

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ С УЧАСТИЕМ  
ГАЛОГЕНИДОВ, СУЛЬФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И  
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Тверь – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Дагестанский государственный университет» на кафедре неорганической химии

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
**Магомедбеков Ухумаали Гаджиевич**

Официальные оппоненты: **Гаркушин Иван Кириллович**  
доктор химических наук, профессор,  
ФГБОУ ВО «Самарский государственный  
технический университет», г. Самара, профессор  
кафедры общей и неорганической химии

**Трифонов Константин Иванович**  
доктор химических наук, профессор,  
ФГБОУ ВО «Ковровская государственная  
технологическая академия им. В.А. Дегтярева»,  
г. Ковров, профессор кафедры безопасности  
жизнедеятельности, экологии и химии

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х. М. Бербекова».

Защита диссертации состоится « 3 » апреля 2019 г. в 14.00 на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.263.02 при ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый переулок, 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170100, Тверь, ул. Трехсвятская, 16/31, и на сайте ТвГУ <https://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан « \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.263.02  
кандидат химических наук, доцент



М.А. Феофанова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность исследований и степень ее разработанности темы.**

Эвтектические смеси на основе многокомпонентных солевых систем нашли широкое применение в разных отраслях науки и техники, так как в общем случае являются многофункциональными материалами. Одним из важнейших применений является использование их в качестве высокотемпературных теплоаккумулирующих материалов. При этом к ним предъявляют ряд требований: малая токсичность, высокие значения теплот фазовых переходов, широкий спектр рабочих температур, легкодоступность, дешевизна. Этим требованиям отвечают эвтектические смеси на основе фторидов щелочных и щелочноземельных металлов. Именно они обладают большими значениями энтальпии плавления, и на базе этих ингредиентов перспективно разрабатывать энергоемкие эвтектические смеси, способные аккумулировать максимальное количество тепловой энергии. Однако системы только на основе фторидов ЩМ и ЩЗМ ограничивают спектр этих материалов в плане температурного диапазона, но его расширение, например, за счет введения хлоридов, как правило, приводит к уменьшению энергоемкости. Для разработки материалов, применяемых в широком температурном диапазоне, предложено использовать, в комплексе с галогенидами, ингредиенты, имеющие высокие теплоты полиморфных превращений. Например, сульфаты лития и натрия обладают рядом полиморфных переходов, которые позволяют ступенчато аккумулировать тепловую энергию. К тому же у сульфата лития энтальпия полиморфного перехода (25,5 кДж/моль) выше, чем энтальпия плавления (9,33 кДж/моль), это позволит аккумулировать тепловую энергию, как при фазовом переходе жидкость↔твердая фаза, так и в твердой фазе. Совместное использование галогенидов ЩМ и ЩЗМ с сульфатами лития и натрия позволит расширить спектр энергоемких материалов за счет увеличения компонентности и подбирать составы, имеющие высокие теплоты фазовых переходов, кристаллизующиеся в заданном температурном диапазоне. Именно поэтому актуально изучение многокомпонентных систем с числом солей три и более, в том числе и взаимных.

Разработка энергоёмких композитов связана с анализом целого ряда физико-химических процессов, протекающих в твердой фазе или с участием твердой и жидкой фаз, и требует использования самых современных методов теоретического и экспериментального изучения многокомпонентных систем (МКС). В общем случае, такой подход позволит получать фазопереходные теплоаккумулирующие материалы с комплексом заданных характеристик.

### **Степень разработанности темы.**

Обзор литературы показал, что в настоящее время наблюдается повышенный интерес к разработке энергоемких теплоаккумулирующих материалов и их исследованием занимаются как в России, так и за её пределами. Солевые эвтектические смеси из неорганических веществ обладают

относительно высокими значениями скрытой теплоты фазового перехода, и поэтому используются при проектировании устройств, предназначенных для аккумуляции тепла возобновляемых источников энергии. Из проведенного обзора публикаций и патентов следует, что разработка энергоёмких солевых композиций с требуемым температурным диапазоном является востребованной в научном и прикладном отношении.

**Цель настоящей работы** заключалась в исследовании фазового комплекса систем с участием фторидов, хлоридов, сульфатов лития, натрия, калия, кальция и бария для поиска энергоёмких эвтектических составов.

**Поставленная цель достигалась решением следующих задач:**

1. Формирование многокомпонентной системы из фторидов, хлоридов, сульфатов ЦМ и ЦЗМ, что сопровождается:

- сбором и анализом данных по элементам ограничения;
- использованием расчетных методов для определения параметров эвтектических составов;
- созданием базы данных по исследованным системам.

2. Разбиением диаграммы составов и граничных элементов низшей размерности на единичные составляющие, формированием древ фаз и кристаллизации

3. Изучением фазовых равновесных состояний в системах, скомбинированных из фторидов, хлоридов, сульфатов ЦМ и ЦЗМ для возможного использования их в качестве энергоёмких композитов.

4. Экспериментальным определением энтальпии плавления эвтектических составов рекомендованных, в качестве основы теплоаккумулирующих материалов.

**Научная новизна:**

1. Проведено разбиение диаграмм составов систем Li,K,Ca,Ba//F и Li,Na,K,Ca,Ba//F на стабильные фазовые ячейки, сформированы древа фаз, кристаллизаций, подтверждена их правомерность.

2. Впервые получена информация по фазовым равновесным состояниям четырех- и пятикомпонентных систем: Li,K,Ca,Ba//F; Li,Na,K,Ca,Ba//F, а также систем Li,Na,Mg,Sr//F;  $(\text{LiF})_2\text{-Na}_3\text{FSO}_4$ ;  $(\text{LiF})_2\text{-(NaF)}_2\text{-(KCl)}_2$ ;  $(\text{LiF})_2\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ ;  $(\text{LiF})_2\text{-(NaCl)}_2\text{-Na}_3\text{FSO}_4$ .

3. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены величины энтальпий плавления 11 эвтектических смесей трехкомпонентных систем, входящих в элементы ограничения системы Li,Na,K,Ca,Ba//F, трехкомпонентной системы Li//F,CO<sub>3</sub>,SO<sub>4</sub> и стабильных сечений четырехкомпонентных взаимных систем: Li,Na,K//F,Cl; Li,Na//F,Cl,SO<sub>4</sub>.

**Теоретическая и практическая значимость работы:**

1. Выявлены концентрации исходных ингредиентов, величины энтальпий плавления эвтектических составов в двух-, трех-, четырех- и пятикомпонентной системах, сформированных из фторидов, хлоридов, сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов.

2. Подтверждено, что использованные расчётные методы определения составов эвтектик согласуются с полученными экспериментальными данными и могут быть рекомендованы для сокращения времени проведения экспериментальных исследований.

3. Разработанные низкоплавкие энергоёмкие эвтектические составы могут быть рекомендованы к использованию в качестве теплоносителей, теплонакопителей в устройствах аккумулирующих тепловую энергию. Кроме того, при проведении соответствующих испытаний, они могут найти применение как электролиты химических источников тока, для электрохимического извлечения металлов из расплавов, как флюсы при электросварке цветных металлов и нанесении антикоррозийных покрытий.

4. Результаты исследований представляют интерес в качестве справочного материала.

#### **Методология и методы исследований.**

Исследования проводились с использованием общих алгоритмов комплексной методологии исследования многокомпонентных систем в сочетании с применением расчётных методов обработки результатов эксперимента. Источниками информации служили научные публикации, справочные материалы и монографии по теме проводимых исследований.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Впервые полученные результаты экспериментальных исследований по фазовым равновесным состояниям одной квазибинарной, двух квазитройных, одной трехкомпонентной, одной четырехкомпонентной и одной пятикомпонентной системах.

2. Результаты экспериментальных исследований по выявлению энтальпии плавления эвтектических составов трех- и четырехкомпонентных систем, сформированных из фторидов, хлоридов, сульфатов щелочных и щелочноземельных элементов.

3. Закономерности моделирования моно- и невариантных фазовых реакций в многокомпонентных системах, позволяющих прогнозировать принадлежность невариантного состава к соответствующей фазовой ячейке.

4. Рекомендованные к практическому использованию энергоёмкие низкоплавкие эвтектические составы из фторидов, хлоридов и сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов.

**Достоверность** результатов исследований подтверждается использованием широкого спектра методов физико-химического анализа: ДТА, ДСК синхронного термического анализа, РФА, проводимых на установке STA 449 F3 Phoenix, фирмы Netzsch и дифрактометре «Empyrean» с обеспечением

воспроизводимости получаемых данных и непротиворечивости их общим положениям теории и практики физико-химического анализа.

**Личный вклад автора.** Планирование экспериментальных исследований, обработка теоретических положений и систематизацию результатов диссертационной работы автором сделаны самостоятельно. Направление, цель и задачи исследований сформированы совместно с научным руководителем.

Диссертантом получены следующие наиболее существенные научные результаты:

- проведено разбиение систем на фазовые ячейки;
- сформированы древа фаз и кристаллизаций;
- экспериментально изучены фазовые равновесные состояния в системах: Li,K,Ca,Ba//F; Li,Na,K,Ca,Ba//F;  $(\text{LiF})_2\text{-Na}_3\text{FSO}_4$ ;  $(\text{LiF})_2\text{-(NaF)}_2\text{-(KCl)}_2$ ;  $(\text{LiF})_2\text{-(NaCl)}_2\text{-Na}_3\text{FSO}_4$ ; Li//F,CO<sub>3</sub>,SO<sub>4</sub>; Li,Na,Mg,Sr//F;
- проведены исследования по определению энтальпий плавления эвтектических составов двух-, трех-, четырех- и пятикомпонентных систем.

**Апробация работы.** Материалы работы докладывались на научных конференциях и совещаниях: Российская научная конференция «Современные проблемы химии и материаловедения» (Махачкала, 2008); IV Международной конференция «Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии» (Астрахань, 2010); IX Международном Курнаковском совещании по физико-химическому анализу (Пермь, 2010); Международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (Махачкала, 2010); IV школа молодых ученых им. Э.Э. Шпильрайна «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов» (Махачкала, 2011); XIV конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: «Перспективные методы синтеза веществ и материалов» (Москва. МГУ, 2015); Региональная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы химической науки и образования» (Махачкала, 2016). III, IV, V Международных конференциях «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы». (Махачкала, 2010, 2015, 2017, 2018). Международной научно-практической конференции и школе молодых ученых «Химия, химические технологии и экология: наука, производство, образование». (Махачкала, 2018).

**Публикации.** Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 21 печатных работах, включая 5 статей в изданиях из перечня ВАК, 4 патента РФ, 12 в трудах и тезисах докладов научных конференций.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 136 страницах машинописного текста, включая 15 таблиц, 66 рисунков. Состоит из введения, четырех глав, списка литературы из 144 наименований и приложения.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность и выбор объекта исследований для создания новых энергоёмких солевых композитов из фторидов, хлоридов, сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов. Приведены степень разработанности темы, цель и задачи исследований, его научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследований, основные положения, выносимые на защиту, достоверность полученных результатов, личный вклад автора, апробация, публикации, объём и структура диссертационной работы.

**Первая глава** посвящена обзору по теплоаккумулирующим фазопереходным материалам на основе неорганических солевых эвтектических смесей. Проведен анализ методов разбиения многокомпонентных систем на единичные составляющие – симплексы и методам выявления химического взаимодействия во взаимных системах.

Исследование многокомпонентных систем является многоэтапным процессом. Экспериментальному выявлению параметров невариантных и моновариантных равновесий предшествует ряд этапов: выбор объекта исследований; обзор по состоянию изученности элементов низшей размерности, расчет и экспериментальное изучение недостающих данных, нанесение их на комплексную модель-развертку системы; разбиение диаграммы составов на единичные составляющие, формирование древ фаз и кристаллизаций, планирование и проведение экспериментальных исследований. В этой связи в разделе приведен общий алгоритм комплексной методологии исследования многокомпонентных систем (КМИМС), в соответствии с которым проведены исследования. Фазовые равновесные состояния систем выявлялись в соответствии с общими правилами проекционно-термографического метода (ПТГМ) исследования гетерогенных равновесных состояний.

**Вторая глава** посвящена теоретическому анализу и моделированию древ фаз изучаемых систем элементов ограничения системы Li,Na,K,Ca,Ba//F.

Состоит из пяти разделов.

**Первый раздел** посвящен анализу ограничений системы Li,Na,K,Ca,Ba//F.

**Второй раздел** охватывает моделирование древа фаз системы Li,K,Ca,Ba//F. Система характеризуется наличием двух соединений, дистектики  $KCaF_3$  и соединения  $LiBaF_3$  инконгруэнтного плавления, которые образуют внутреннюю секущую  $KCaF_3$ – $LiBaF_3$  имеющую характер двухкомпонентной системы. На основании разбиения проведенного с использованием элементов теории графов выявлены четыре тетраэдра, разделённых четырьмя секущими треугольниками (таблица 1).

Из выявленных тетраэдров и секущих треугольников сформировано фазовое древо, имеющее циклическую структуру строения (рисунок 1).

Таблица 1.

Элементы метастабильного комплекса, стабильные тетраэдры и секущие треугольные сечения системы Li, K, Ca, Ba // F

№ п.п	Элементы метастабильного комплекса	Элементы стабильного комплекса и сечений	Стабильные тетраэдры и секущие треугольные сечения
1	X <sub>4</sub> X <sub>5</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub> X <sub>6</sub> X <sub>7</sub>	(LiF) <sub>2</sub> –(KF) <sub>2</sub> –KCaF <sub>3</sub> – LiBaF <sub>3</sub>
		X <sub>3</sub> X <sub>6</sub> X <sub>7</sub>	(KF) <sub>2</sub> – KCaF <sub>3</sub> – LiBaF <sub>3</sub>
2	X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	X <sub>3</sub> X <sub>5</sub> X <sub>6</sub> X <sub>7</sub>	(KF) <sub>2</sub> – BaF <sub>2</sub> – KCaF <sub>3</sub> – LiBaF <sub>3</sub>
		X <sub>5</sub> X <sub>6</sub> X <sub>7</sub>	BaF <sub>2</sub> – KCaF <sub>3</sub> – LiBaF <sub>3</sub>
3	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub> X <sub>5</sub> X <sub>6</sub> X <sub>7</sub>	CaF <sub>2</sub> – BaF <sub>2</sub> – KCaF <sub>3</sub> – LiBaF <sub>3</sub>
		X <sub>4</sub> X <sub>6</sub> X <sub>7</sub>	(LiF) <sub>2</sub> – KCaF <sub>3</sub> – LiBaF <sub>3</sub>
4	X <sub>3</sub> X <sub>5</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>4</sub> X <sub>6</sub> X <sub>7</sub>	(LiF) <sub>2</sub> – CaF <sub>2</sub> – KCaF <sub>3</sub> – LiBaF <sub>3</sub>
		X <sub>1</sub> X <sub>6</sub> X <sub>7</sub>	(LiF) <sub>2</sub> – KCaF <sub>3</sub> – LiBaF <sub>3</sub>

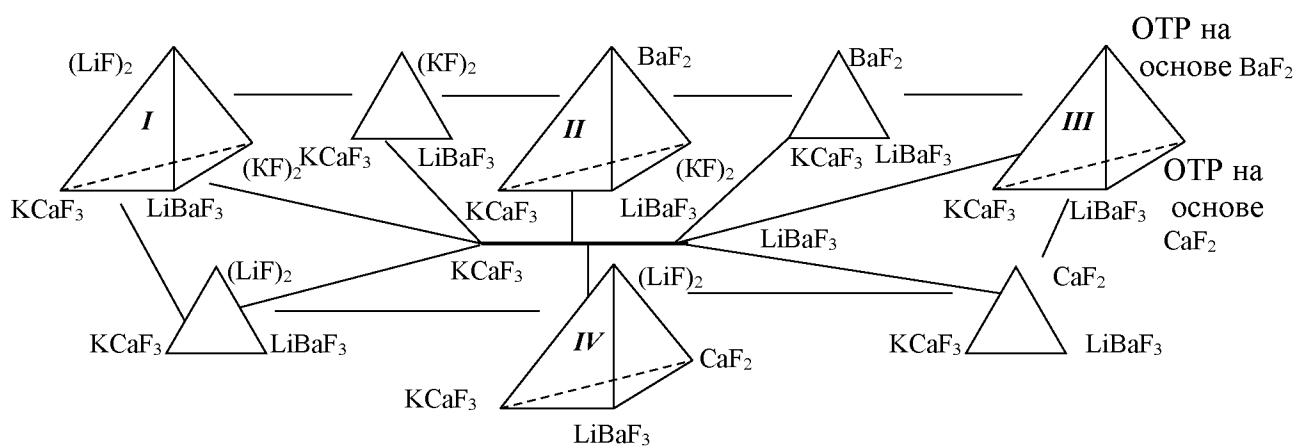


Рисунок 1. Древо фаз системы Li,K,Ca,Ba//F

В соответствии со строением древа фаз системы Li,K,Ca,Ba//F в ней прогнозируется существование четырёх четверных невариантных точек (рисунок 1). Для выявления характера этих точек, определения физико-химических реакций, описывающих невариантные равновесия и положения в пространстве фазовой диаграммы, составлены два возможных варианта схем кристаллизации: 1) в системе две четверные эвтектики и две четверные перитектики; 2) в системе одна четверная эвтектика и три четверные перитектики. Однако моновариантные равновесия  $P_2^{\square*} - E_2^{\square*}$  и  $P_1^{\square*} - E_1^{\square*}$ , соответствующие первому варианту в системе не могут реализоваться, поскольку согласно модели в системе отсутствуют концентрационные области, в которых осуществлялись бы невариантные равновесия по двум этим точкам (рисунок 2). По второму варианту в системе образуются одна четверная эвтектика и три четверные перитектики (рисунок 3). По второму варианту в системе моновариантные равновесия реализуются. Это подтверждается соответствием фазовых равновесий в точках  $P_1^{\square*}$  и  $P_2^{\square*}$ ,  $P_1^{\square*}$  и  $P_3^{\square*}$ ,  $P_2^{\square*}$  и  $E^{\square}$ ,  $P_3^{\square*}$  и  $E^{\square}$ , указывающих на то, что эти точки соединены между собой моновариантными линиями (рисунок 4).



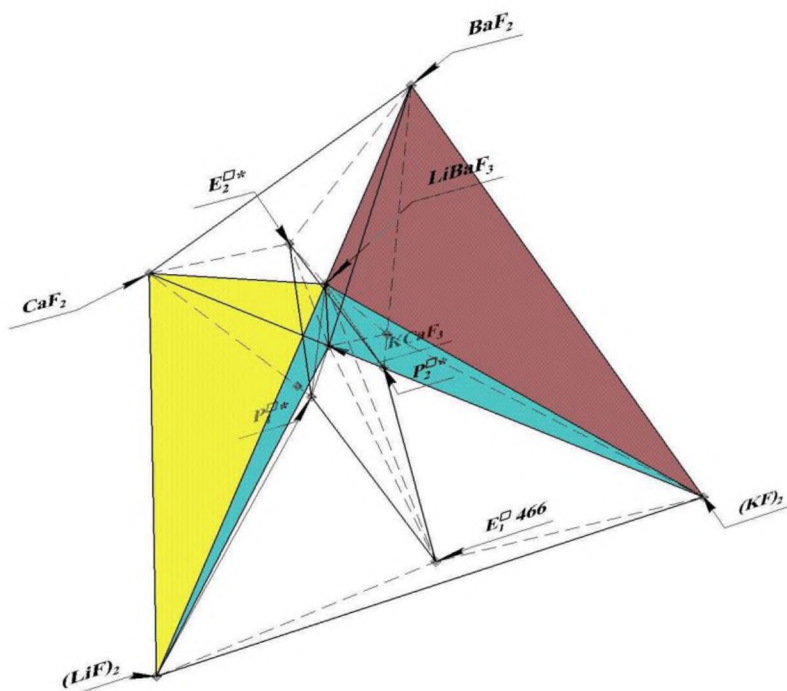


Рисунок 2. Первый вариант модели, описывающий области концентрации компонентов системы LiF-KF-BaF<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>, в которых прогнозируются невариантные равновесия.

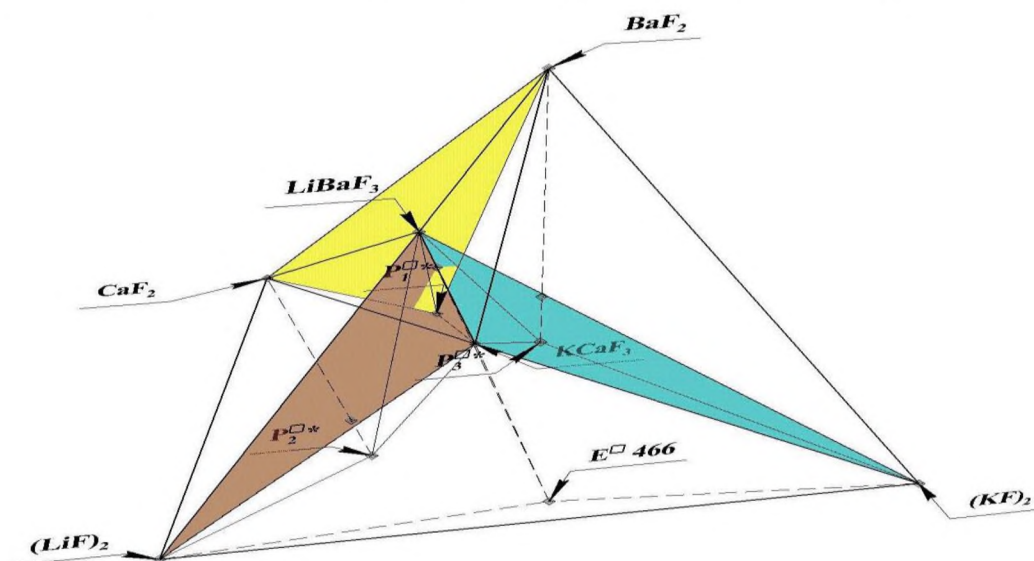


Рисунок 3. Второй вариант модели, описывающий области концентрации компонентов системы LiF-KF-BaF<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>, в которых прогнозируются невариантные равновесия

Таким образом, выявлено строение фазового комплекса четырехкомпонентной системы, с помощью сочетания двух методов: схемы кристаллизации и модели, описывающей области концентрации компонентов системы, в которых прогнозируются невариантные равновесия. Чтобы согласовать прогнозируемые равновесия в системе с данными на элементах ограничения, в работе предлагается воспользоваться 3D моделью фазового комплекса системы в виде концентрационного тетраэдра – рисунок 5.

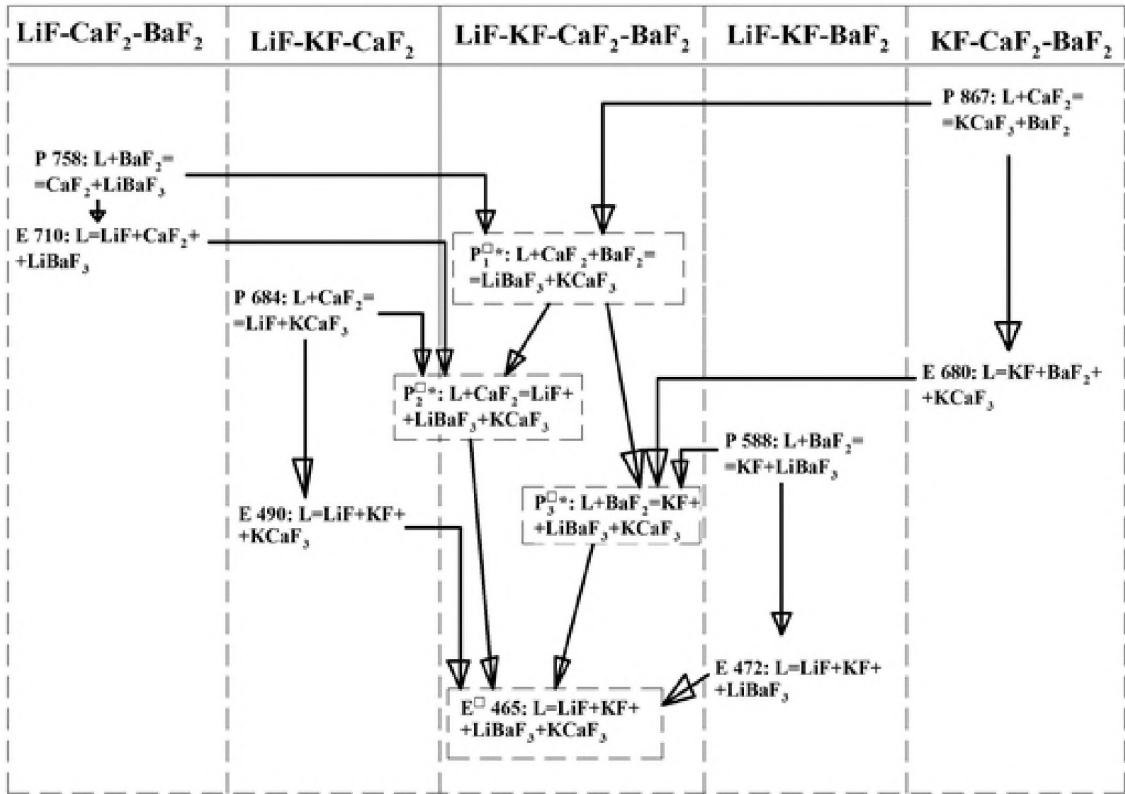


Рисунок. 4. Второй вариант схемы кристаллизации системы  $\text{LiF}-\text{KF}-\text{BaF}_2-\text{CaF}_2$

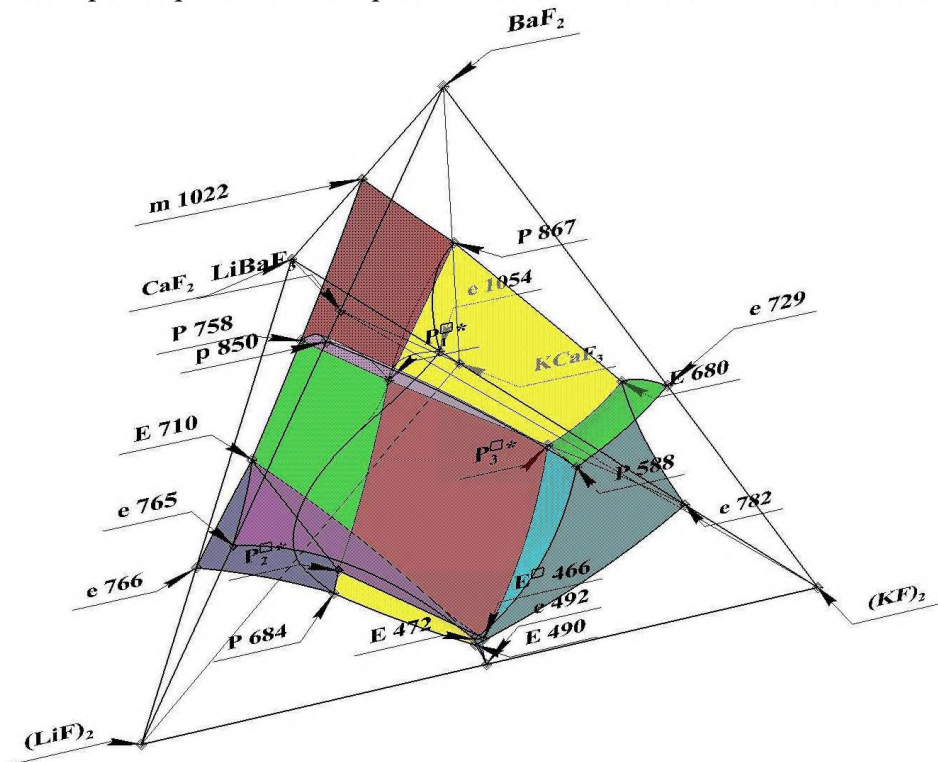


Рисунок. 5. 3D модель системы  $\text{LiF}-\text{KF}-\text{BaF}_2-\text{CaF}_2$

Модель объединяет данные о взаимном расположении невариантных точек, моновариантных линиях, бивариантных поверхностях, тривариантных локальных объемах, спроецированных из четырехмерного пространства концентраций и температуры фазовой диаграммы четверной системы в виртуальное трехмерное пространство для ликвидуса. Согласованность расположения этих элементов подтверждает правильность прогнозирования фазового комплекса четырехкомпонентной системы LiF-KF-BaF<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>.

**Третий раздел второй главы** – Моделирование древа фаз пятикомпонентной системы Li,Na,K,Ca,Ba//F. Для выявления количества и солевого состава пентатопов, с использованием элементов теории графов, произведено разбиение системы на симплексы. Она проведена аналогично четырехкомпонентной системе Li,K,Ca,Ba//F. Фазовое древо имеет циклическую структуру строения (рисунок 6).

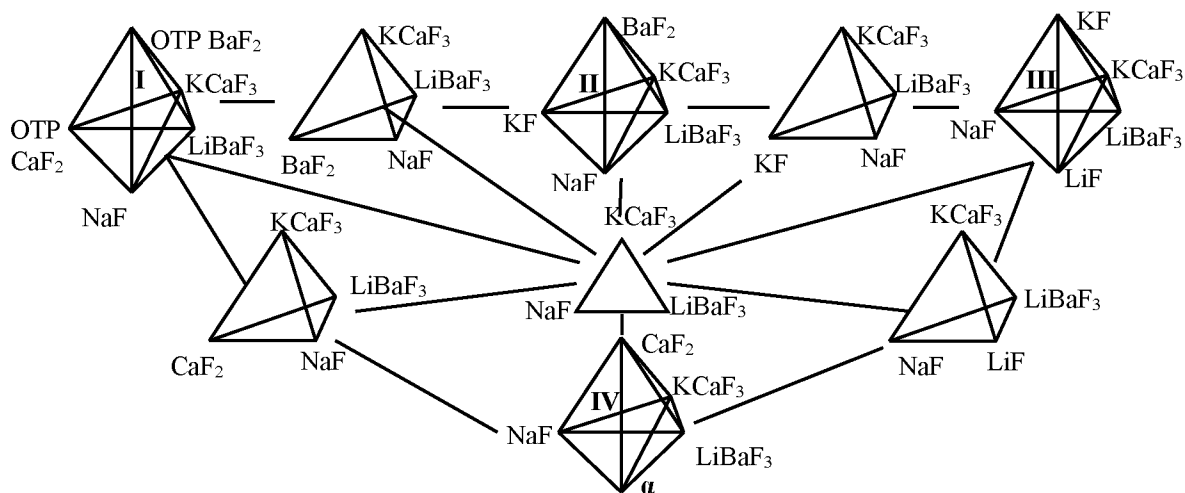


Рисунок 6. Древо фаз и обозначения кристаллизующихся фаз системы Li, Na, K, Ca, Ba // F

**Четвертый раздел второй главы** - приведены результаты определения параметров эвтектических составов двух- и трехкомпонентных систем ограничивающих систему Li,Na,K,Ca,Ba//F расчётными методами.

**Пятый раздел второй главы** - Моделирование систем с участием фторидов ШМ и ШЗМ и компонентов, обладающих высокими значениями теплот фазовых превращений. С использованием теоретических методов прогнозирования, рассчитаны составы и температуры кристаллизаций эвтектик в системах: стабильный секущий треугольник LiF–NaF–KCl четырехкомпонентной взаимной системы Li,Na,K//F,Cl; секущее сечение LiF–NaCl–Na<sub>3</sub>FSO<sub>4</sub> четырехкомпонентной взаимной системы Li,Na,K//F,Cl; трехкомпонентная система LiF–Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Сформированные древа фаз, проведённые расчёты по выявлению примерных температур плавления и областей расположения эвтектических составов, с использованием различных методов и пакетов программ и их анализ

позволили сформировать базу данных, необходимую для проведения дальнейших экспериментальных исследований.

**Третья глава** состоит из пяти разделов.

**В первом разделе третьей главы** приводятся экспериментальные методы исследования, использованные в работе: дифференциальный термический (ДТА), дифференциальный сканирующий калориметрический (ДСК) и рентгенофазовый (РФА) методы физико-химического анализа. ДТА и ДСК проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Phoenix, фирмы Netzsch, предназначенный для работы в интервале температур от комнатной до 1500°C в атмосфере инертных газов (гелий, азот), РФА – на дифрактометре «Empyrean» фирмы «Panalytical», при анализе дифрактограмм использовалась картотека «Panalytical» ICSD Data base. Исследования проводились в платиновых тиглях с использованием платина-платинородиевой термопары. Скорость нагревания и охлаждения образцов составляла 10 град./мин. Точность измерения температур  $\pm 0,3^\circ\text{C}$ , масса навесок 0,1000 – 0,2000 г для ДТА и 0,0010 – 0,0015 для ДСК. Квалификации использованных реактивов: «хч» – LiF, NaF, NaCl, KF, LiCl, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; «чда» – CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. ВПА применялся для проверки температур кристаллизаций эвтектик. В работе использованы расчётные методы.

**Во втором разделе третьей главы** приводятся результаты экспериментальных исследований системы Li,K,Ca,Ba//F. Из проведенного ранее прогноза следует, что эвтектический состав расположен в тетраэдре (LiF)<sub>2</sub>–(KF)<sub>2</sub>–KCaF<sub>3</sub>–LiBaF<sub>3</sub>. Для выявления характеристик эвтектического состава, в тетраэдре (LiF)<sub>2</sub>–(KF)<sub>2</sub>–KCaF<sub>3</sub>–LiBaF<sub>3</sub>, экспериментально ДТА исследован разрез MN, расположенный на двухмерном политермическом разрезе abc (рисунок 7,8). На T – x диаграмме разреза MN одна плавная кривая первичной кристаллизации, а ветви вторичной, третичной кристаллизации пересекаются с эвтектической прямой в точке  $\bar{E}_1^{\square}$ , показывающей постоянное соотношение KF, CaF<sub>2</sub> и BaF<sub>2</sub> в четырёхкомпонентной эвтектике (рисунок 9).

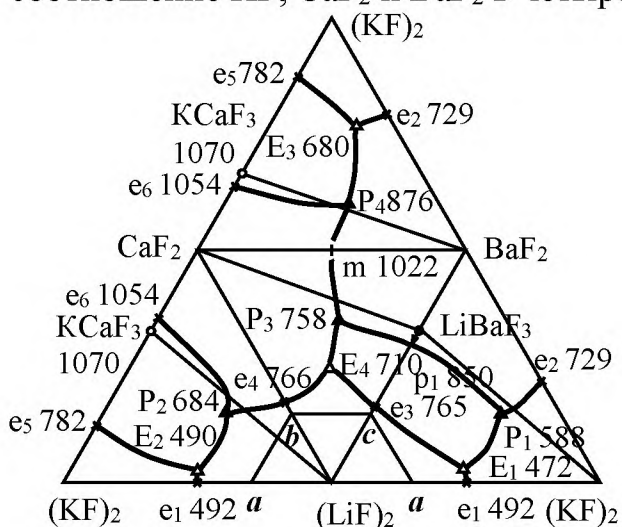


Рисунок 7. Развертка граневых элементов системы Li,K,Ca,Ba//F и расположение сечения abc.

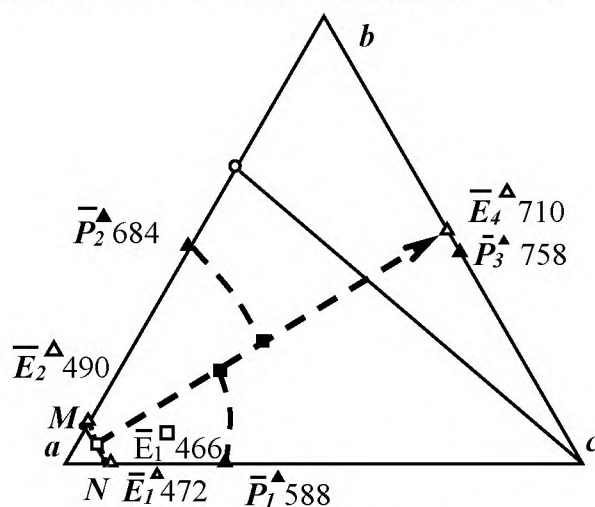


Рисунок 8. Двухмерное политермическое сечение abc

Состав эвтектики  $E_1^{\square}$  кристаллизующийся при 466 °С и содержащий: 47%  $(LiF)_2$ ; 48%  $(KF)_2$ ; 2%  $CaF_2$ ; 3%  $BaF_2$ , определен изучением разреза  $(LiF)_2 - E_1^{\square}$  до слияния термоэффектов первичной и четвертичной кристаллизаций (рисунок 10)

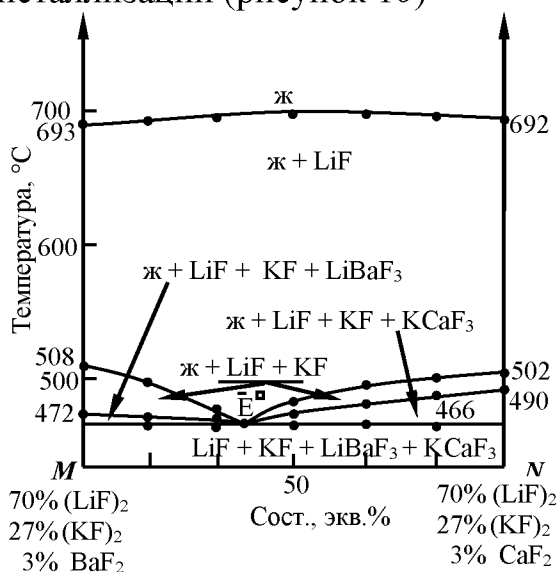


Рисунок 9. Т-х диаграмма системы Li,K,Ca,Ba//F в разрезе MN.

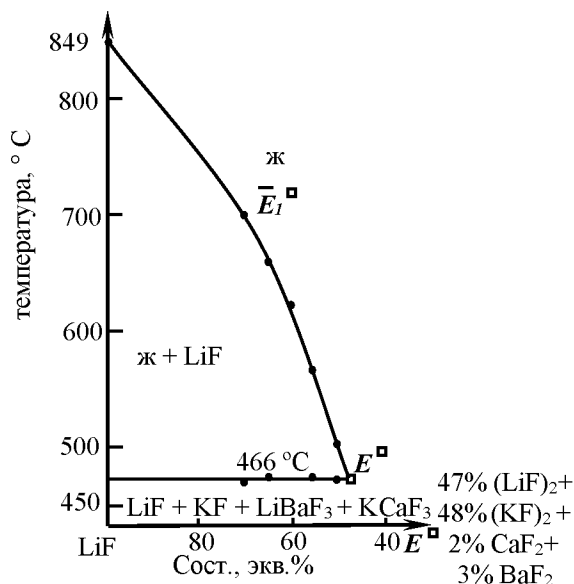


Рисунок 10. Т-х диаграмма системы Li,K,Ca,Ba//F в разрезе  $(LiF)_2 - E_1^{\square}$

На основании проведенных исследований сформирован эскиз объемов кристаллизации системы Li,K,Ca,Ba//F с указанием расположения двумерного политермического сечения  $abc$ , разрезов MN и  $(LiF)_2 - E_1^{\square}$  (рисунок 11).

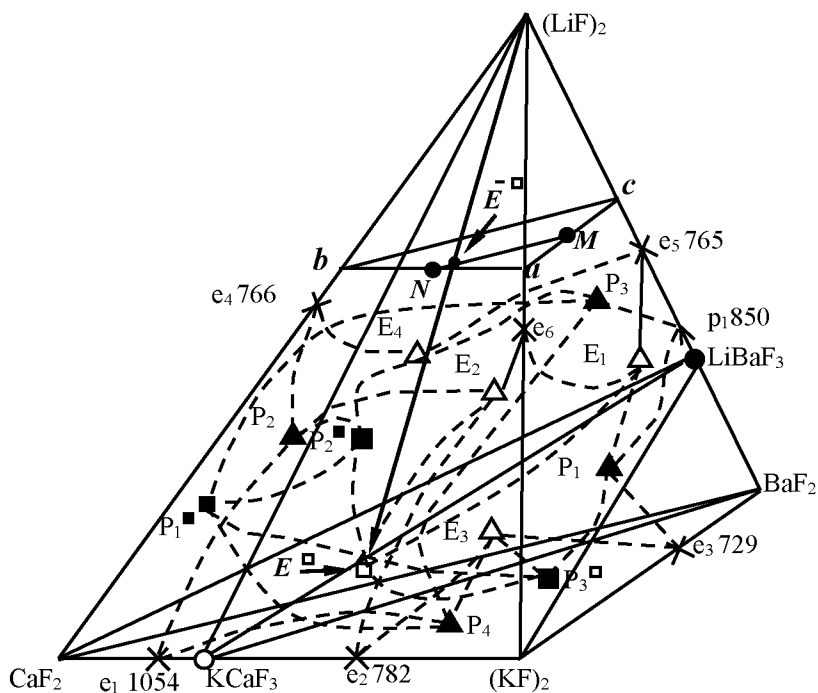


Рисунок 11. Эскиз объемов кристаллизации системы Li,K,Ca,Ba//F и расположение политермических сечений:  $abc$ ; MN;  $(LiF)_2 - E_1^{\square}$ .

Состав исходных солей в четверной эвтектике определен изучением двух политермических разрезов, так как первый разрез пересекает центральную проекцию четырехкомпонентной эвтектики, это позволило значительно сократить число экспериментально исследуемых образцов.

В третьем разделе третьей главы приводятся результаты экспериментальных исследований системы Li,Na,K,Ca,Ba//F. Анализ ограничивающих элементов системы Li,Na,K,Ca,Ba//F показывает, что фторид натрия и оба бинарных соединения ( $\text{KCaF}_3$ ,  $\text{LiBaF}_3$ ) входят в состав всех четырех пентатопов, а преобладающим полем кристаллизации обладает фторид натрия, следовательно, и гиперобъемом (рисунок 12).

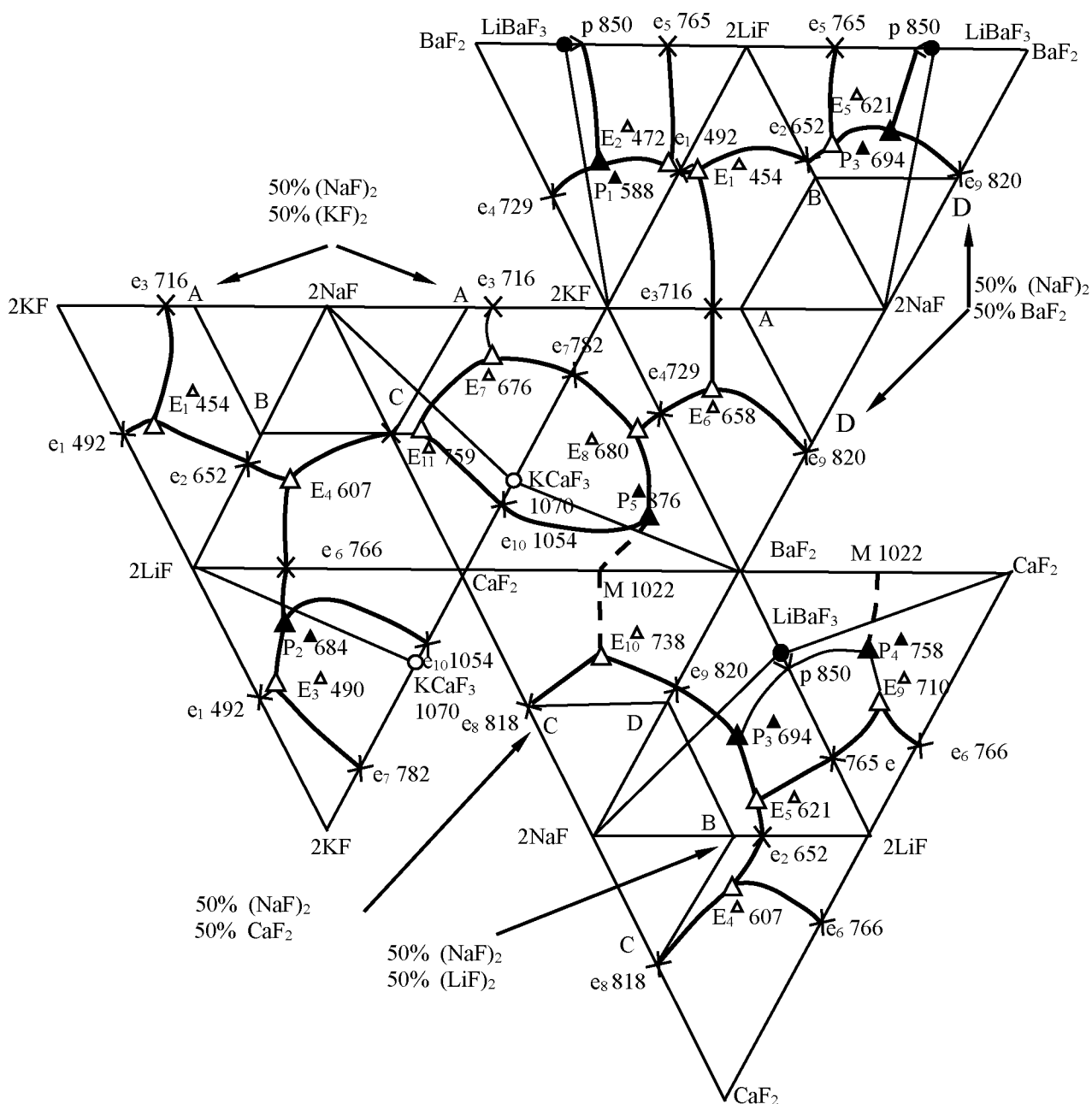


Рисунок 12. Развертка граневых элементов системы Li,Na,K,Ca,Ba//F и расположение сечения *ABCD*.



Полиэтермическое сечение, выбранное в гиперобъеме кристаллизации NaF, даст полную информацию о природе кристаллизующихся фаз во всех пентатопах. Для определения параметров эвтектического состава, в его гиперобъеме кристаллизации выбрано тетраэдрическое сечение *ABCD*, где *A* – 50% (NaF)<sub>2</sub> + 50%(KF)<sub>2</sub>, *B*– 50% (NaF)<sub>2</sub> + 50% (LiF)<sub>2</sub>, *C*–50% (NaF)<sub>2</sub> + 50% CaF<sub>2</sub>, *D*–50% (NaF)<sub>2</sub> + 50% BaF<sub>2</sub> (рисунки 12,13).

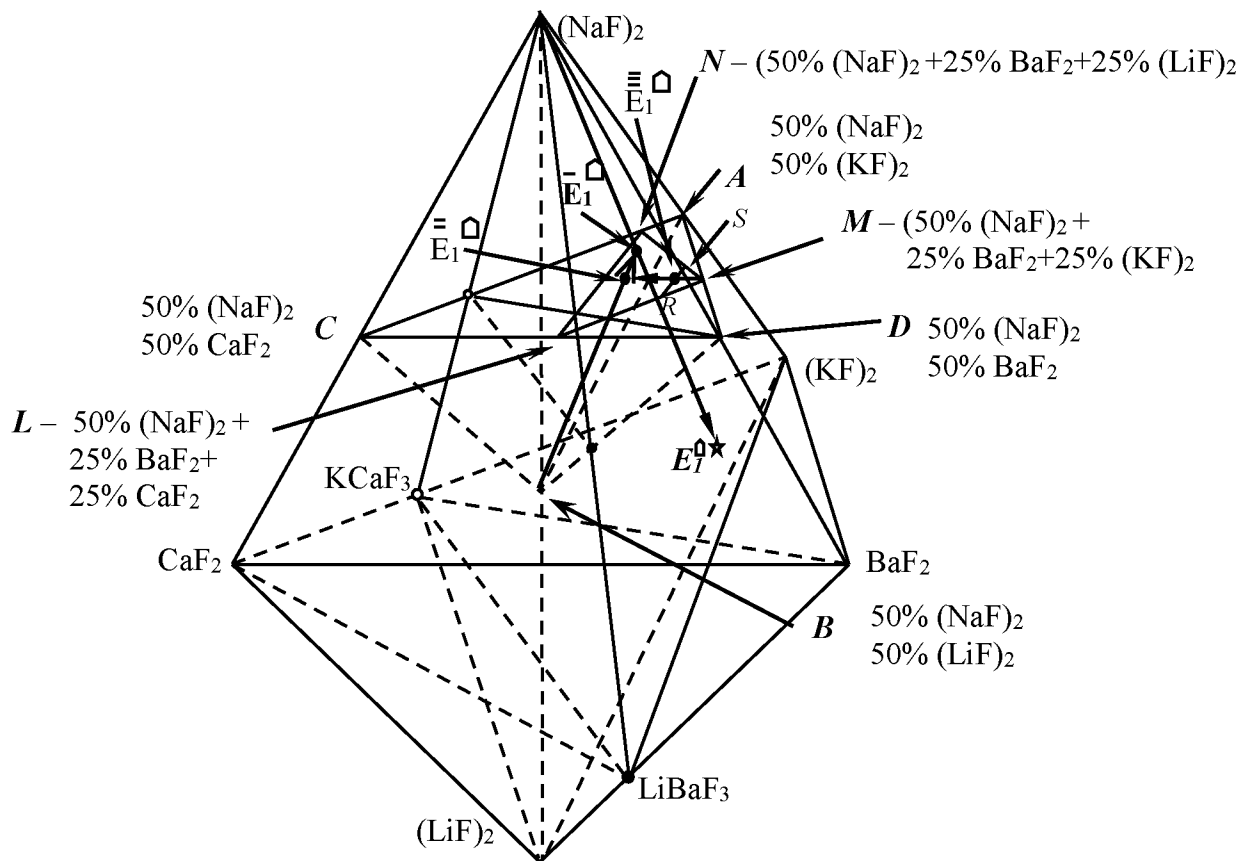


Рисунок 13. Остов составов, полиэтермические сечения *ABCD*, *MNL* системы Li, Na, K, Ca, Ba // F

На стороны сечения *ABCD*, из полюса кристаллизаций NaF, спроектированы трехкомпонентные эвтектики и перитектики, а на плоскость – проекции четырехкомпонентных эвтектик и перитектик (рисунок 14). В сечении *ABCD* выбрано двухмерное полиэтермическое сечение *MNL*, где *M* – 50% (NaF)<sub>2</sub>+25%BaF<sub>2</sub>+25% (LiF)<sub>2</sub>, *N*–50%(NaF)<sub>2</sub>+25% BaF<sub>2</sub>+ 25% (KF)<sub>2</sub>, *L* – 50%(NaF)<sub>2</sub> +25%BaF<sub>2</sub>+25%CaF<sub>2</sub>, на стороны нанесены проекции четверных эвтектик и перитектик из вершины *D* (рисунок 15). ДТА исследован полиэтермический разрез *SR*, где *S* – 50%(NaF)<sub>2</sub> + 25%BaF<sub>2</sub> + 13,75% (LiF)<sub>2</sub> + 11,25%(KF)<sub>2</sub>, *R* – 50%(NaF)<sub>2</sub> + 25%BaF<sub>2</sub> + 13,75%(LiF)<sub>2</sub> + 11,25%CaF<sub>2</sub>, позволивший определить соотношения фторидов калия и кальция в пятерной эвтектике (рисунок 16). Последовательным изучением ДТА полиэтермических разрезов:  $\overline{\overline{E_1}} \square - \overline{\overline{E_1}} \square$ ;  $\overline{\overline{E_1}} \square - \overline{\overline{E_1}} \square$ ;  $\overline{\overline{E_1}} \square - \overline{\overline{E_1}} \square$ ; выявлен эвтектический состав

плавящийся при 436°C и содержащий: 45,3 % (LiF)<sub>2</sub>; 11,6 % (NaF)<sub>2</sub>; 40,9 % (KF)<sub>2</sub>; 1% CaF<sub>2</sub>; 1,2 % BaF<sub>2</sub> (рисунок 13, 17).

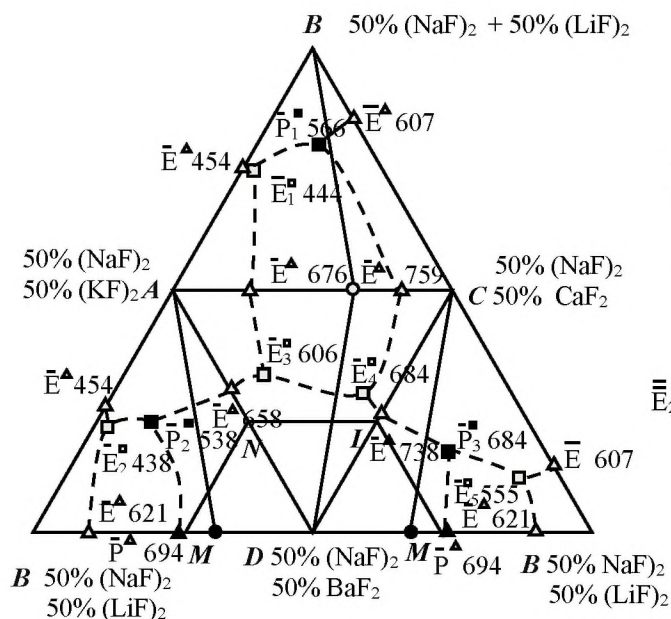


Рисунок 14. Развертка тетраэдрического сечения *ABCD*, проекции неинвариантных точек на грани и плоскость, расположение двумерного политермического разреза *MNL* на плоскости сечения *ABCD* системы Li, Na, K, Ca, Ba//F

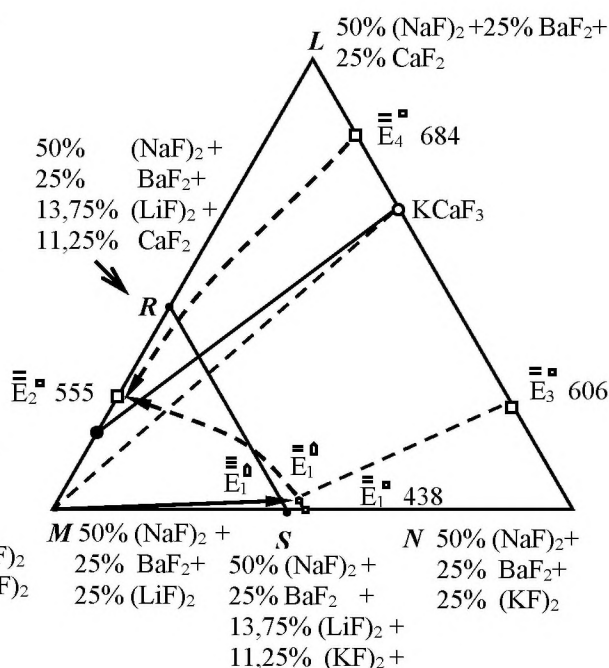


Рисунок 15. Двухмерное сечение *MNL* и расположение одномерных политермических разрезов *ST* и *M* ←  $\bar{E}_1$  —  $\bar{E}_1$

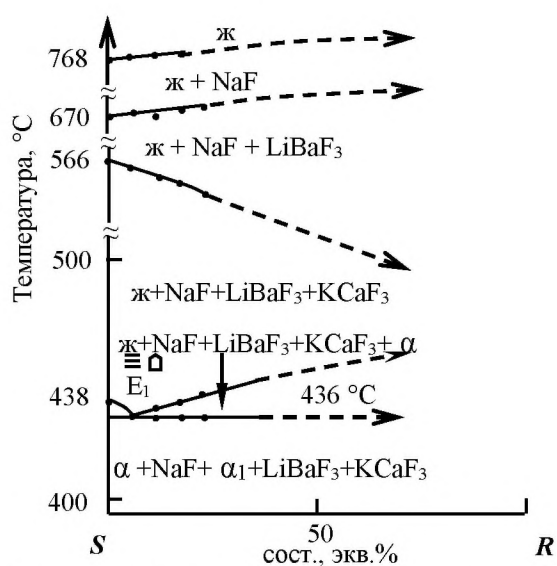


Рисунок 16. Т – х диаграмма системы Li, Na, K, Ca, Ba//F в разрезе *SR*.

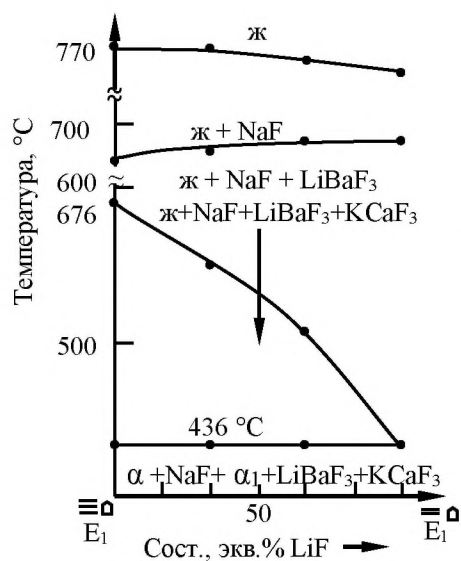


Рисунок 17. Т – х диаграмма системы Li, Na, K, Ca, Ba//F в разрезе  $\bar{E}_1$  —  $\bar{E}_1$



В четвертом разделе третьей главы приведены исследования, предпринятые с целью разработки энергоемких теплоаккумулирующих материалов на базе многокомпонентных солевых систем сформированных из галогенидов, сульфатов, карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов.

Данные по температурам плавлений, составам эвтектических смесей и величинам энтальпии плавления, выявленные ДТА и ДСК, приведены в таблице 2.

**Система LiF – Na<sub>3</sub>FSO<sub>4</sub>.** Ввиду противоречивости справочных данных система исследована повторно ДТА и ДСК. По нашим данным, система эвтектическая, нонвариантный состав кристаллизуется при 590 °С и содержит 41 экв. % LiF. Энтальпия плавления соответствует 650 кДж/кг.

**Система LiF–NaF–KCl.** Стабильное секущее сечение четырехкомпонентной взаимной системы Li,K,Na/F,Cl (рисунок 18).

Характеристики тройной нонвариантной точки определены последовательным изучением ДТА политермических разрезов *AB* и  $\text{NaF} \rightarrow a \rightarrow E^\Delta$ , расположенные в поле кристаллизации фторида натрия (рисунок 18, 19). Энтальпия плавления эвтектики определена ДСК, фазовый состав подтвержден РФА.

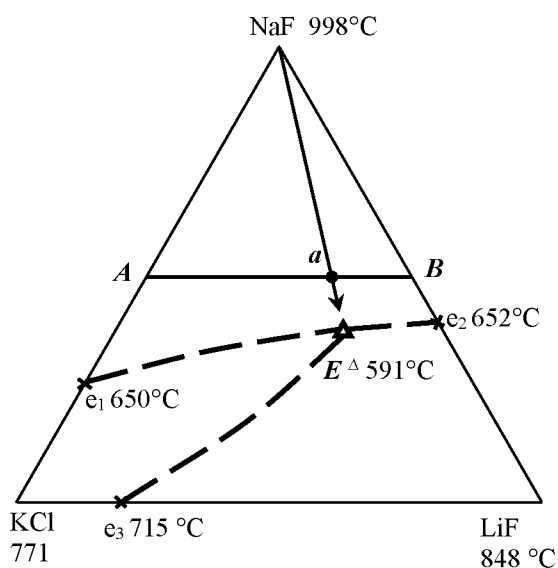


Рисунок 18. Система LiF– NaF– KCl и расположение политермических разрезов *AB* и  $\text{NaF} \rightarrow a \rightarrow E^\Delta$

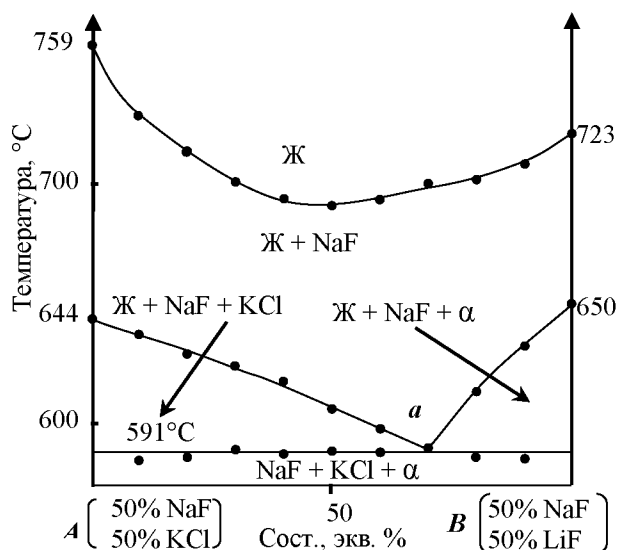


Рисунок 19. Т-х диаграмма системы LiF–NaF–KCl в разрезе *AB*

**Система (LiF)<sub>2</sub>–(NaCl)<sub>2</sub>–Na<sub>3</sub>FSO<sub>4</sub>.** Стабильный секущий треугольник (LiF)<sub>2</sub>–(NaCl)<sub>2</sub>–Na<sub>3</sub>FSO<sub>4</sub>, четырехкомпонентной взаимной системы Li,Na//F,Cl,SO<sub>4</sub> (рисунок 20). Экспериментальным исследованием одномерных политермических разрезов *AB* и  $(\text{LiF})_2 \rightarrow \bar{E} \rightarrow E^\Delta$  выявлен эвтектический состав кристаллизуется при 554°С и содержит экв. %: (LiF)<sub>2</sub> – 26; (NaCl)<sub>2</sub> – 23; Na<sub>3</sub>FSO<sub>4</sub> – 51, энтальпии плавления, определенная ДСК соответствует 411,5 кДж/кг (рисунок 20, 21).

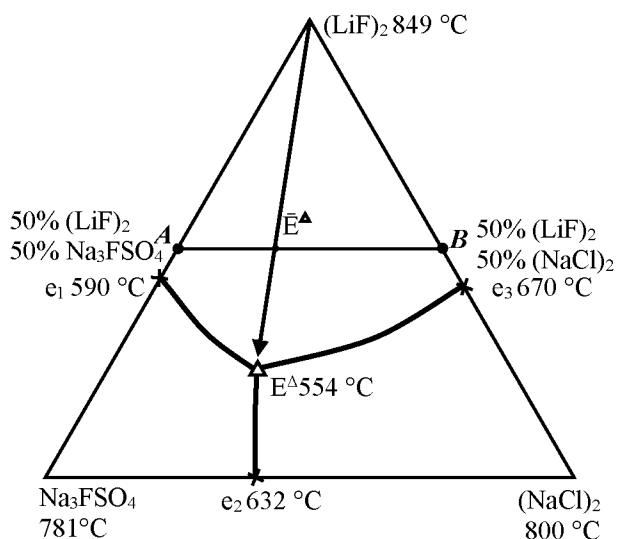


Рисунок 20. Система  $(\text{LiF})_2 - (\text{NaCl})_2 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$  и расположение п сечений  $AB$ ;  $(\text{LiF})_2 \rightarrow \bar{E}^A \rightarrow E^A$ .

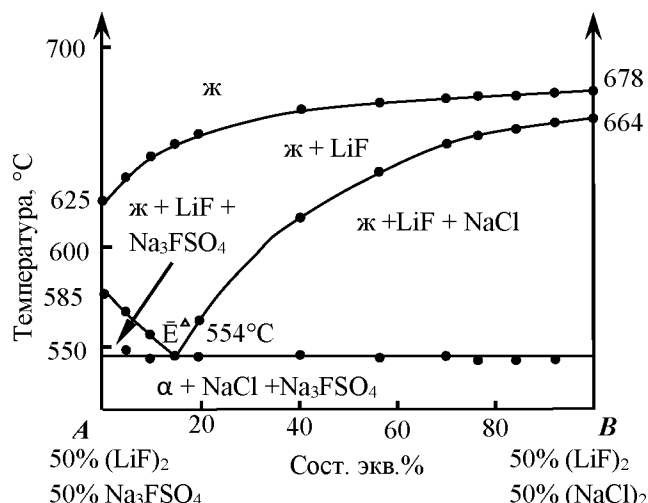


Рисунок 21. Т-х диаграмма системы  $(\text{LiF})_2 - (\text{NaCl})_2 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$  в разрезе  $AB$

**Система  $(\text{LiF})_2 - \text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$ .** Эвтектика при  $476^\circ\text{C}$  и содержит экв. %:  $(\text{LiF})_2 - 20$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - 29$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4 - 51$ . ( $\Delta mH^\circ$ ), определенная ДСК соответствует  $315\text{kJ/kg}$

**В пятом разделе третьей главы** приведены данные по энтальпиям плавления трехкомпонентных систем являющихся элементами ограничения системы  $\text{Li,Na,K,Ca,Ba//F}$ , выявленные методом ДСК.

**В четвертой главе** диссертационной работы приведено обсуждение результатов теоретических и экспериментальных исследований.

Используя данные о древе фаз и схемы кристаллизующихся фаз системы  $\text{Li,K,Ca,Ba//F}$ , сформировано древо кристаллизаций и РФА подтверждена правомерность. Аналогичным образом построено древо кристаллизаций пятерной системы  $\text{Li,Na,K,Ca,Ba//F}$ .

Приведен алгоритм поэтапной реализации прогнозирования фазового комплекса систем, содержащих большее количество компонентов, смоделированная на ее основе схема кристаллизации фаз, моновариантные и невариантные фазовые реакции соответствующие системе  $\text{Li,Na,K,Ca,Ba//F}$ .

Приведена сводная таблица характеристик невариантных составов исследованных систем (таблица 2). Обоснована необходимость изучения теплофизических характеристик исследованных систем так как, теплоаккумулирующие материалы на основе индивидуальных солей или двухкомпонентных систем наиболее просты, и ограничены невозможностью, подобрать необходимый температурный диапазон. Расширить спектр материалов с различающимися температурами плавления возможно за счет увеличения мерности систем от трех до четырех и пяти компонентов. Увеличение компонентности систем дает возможность получения ТАМ с большой насыщенностью по значениям температур фазовых переходов.

Таблица 2.

Составы, температуры и энтальпии плавления эвтектик исследованных систем

№ п/ п	Состав, экв.%										$\Delta S_m$ кДж/ кг/К	$\Delta_m H$ кДж/кг	$\Delta_m H$ кДж/ моль	Темпе- ратура плавления $t_{пл}$ , °С
	(LiF) <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(NaF) <sub>2</sub>	(NaCl) <sub>2</sub>	(KF) <sub>2</sub>	(KCl) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> FSO <sub>4</sub>	CaF <sub>2</sub>	BaF <sub>2</sub>				
1	46,5	-	-	11,5	-	42	-	-	-	-	527,7	383,7	15,8	454
2	46,5	-	-	33,5	-	-	-	-	20	-	487,4	431,9	16,2	613
3	51	-	-	36	-	-	-	-	-	13	603,7	544,3	23,1	630
4	48	-	-	-	-	47,5	-	-	4,5	-	511,8	387,5	22,84	484
5	49	-	-	-	-	46	-	-	-	5	455,8	339,6	15,3	472
6	50,5	-	-	-	-	-	-	-	25,5	24	555,4	546	39,7	710
7	-	-	-	31	-	50	-	-	19	-	239,4	226,7	12,4	674
8	-	-	-	42	-	47	-	-	11	-	499,4	515	26,8	758
9	-	-	-	23	-	45	-	-	-	32	380,2	347,9	26,5	642
10	-	-	-	33	-	-	-	-	34	33	347,1	347,5	29,3	728
11	-	-	-	-	-	36	-	-	19	45	287,5	274	27,3	680
12	41	-	-	-	-	-	-	59	-	-	753,1	650	50,2	590
13	43,5	-	-	38	-	-	18,5	-	-	-	717,5	620	25,4	591
14	26	-	-	-	23	-	-	51	-	-	497,4	411,4	29,9	554
15	20	29	51	-	-	-	-	-	-	-	420,5	420,5	23,1	476

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа посвящена теоретическому анализу и экспериментальному исследованию многокомпонентных систем, сформированных из фторидов, хлоридов, сульфатов щелочных и щёлочноземельных металлов.

Результатом проведенных теоретических и экспериментальных исследований явились:

1. Проведен обзор и анализ по состоянию изученности систем, включающих галогениды, сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов, в результате сформирован объект исследования, включающий фториды, хлориды, сульфаты лития, натрия, калия, кальция и бария. Установлено, что четырехкомпонентная система Li, K, Ca, Ba//F, входящая в элементы огранения исследуемого объекта (Li, Na, K, Ca, Ba//F) не исследована и отсутствуют данные по энтальпиям плавления эвтектических смесей исследованных систем. Дифференциальным термическим методом уточнены температуры кристаллизаций трехкомпонентных эвтектических смесей, дифференциальной сканирующей калориметрией определены величины их энтальпии плавления. В результате создана база данных, необходимая для проведения дальнейших экспериментальных исследований.

2. С применением теории графов произведено разбиение четырех- Li, K, Ca, Ba// и пятикомпонентной Li, Na, K, Ca, Ba//F систем на фазовые ячейки и построены их древа фаз. Установлено, что в обеих системах они циклического строения, из-за наличия внутреннего секущего  $KCaF_3 - LiBaF_3$ . Фазовое древо четырехкомпонентной системы Li, K, Ca, Ba//F образовано из четырех тетраэдров

разделенных четырьмя секущими треугольниками, а – пятикомпонентной из четырех пентатопов пересекающихся четырьмя секущими тетраэдрами. Подтверждена правомерность схем топологического строения систем, установлено, что в четырехкомпонентной системе реализуются одна эвтектика и три перитектики, а в пятикомпонентной две эвтектики и две перитектики.

3. Дифференциальным термическим, дифференциальной сканирующей калориметрией и рентгенофазовым методами физико-химического анализа изучены фазовые равновесные состояния в системах:  $(\text{LiF})_2 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$ ;  $(\text{LiF})_2 - (\text{NaF})_2 - (\text{KCl})_2$ ;  $(\text{LiF})_2 - \text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$ ;  $(\text{LiF})_2 - (\text{NaCl})_2 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$ ; Li, Na, Mg, Sr // F; Li, K, Ca, Ba // F; Li, Na, K, Ca, Ba // F, установлены составы, температуры плавления (436 – 758 °С) и энтальпии плавления (226,7 – 650 кДж/кг) невариантных составов. Результаты исследований представляют ценность как справочный материал.

4. Разработанные энергоёмкие эвтектические составы рекомендованы для практического применения и могут быть использованы в тепловых аккумуляторах в качестве теплонакопителей, теплоносителей, расплавленных электролитов химических источников тока, сред для электролитического извлечения металлов, получения антикоррозионных покрытий, флюсов для сварки цветных металлов. По результатам проведенных исследований получены три патента РФ на изобретения: №2458096, № 2605989, № 2655002 и одно решение о выдаче патента на изобретение №2017146965. Результаты исследований могут быть использованы и как справочный материал.

5. Разработан алгоритм выявления моно- и невариантных фазовых реакций в солевых системах с большим числом компонентов, позволяющий прогнозировать принадлежность невариантного состава к соответствующей фазовой ячейке.

**Основное содержание диссертации опубликовано в работах:**

***Статьи в журналах рекомендованных ВАК:***

1. Verdieva, Z.N. Phase equilibria in system  $(\text{LiF})_2 - (\text{NaCl})_2 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$  / S.M. Omarova, Z.N. Verdieva., A.B. Alkhasov, U.G. Magomedbekov, P.A. Arbukhanova, N.N. Verdiev. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 10. P. 4-8

2. Verdieva Z.N. LiF – NaF – KCl system / N.N. Verdiev, P.A. Arbukhanova, A.B. Alkhasov, U.G. Magomedbekov, Z.N. Verdieva, E.G. Iskenderov *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 5. P. 37-40.

3. Вердиева, З.Н. Обменные реакции в трехкомпонентных взаимных солевых системах с двойными соединениями / З. Н. Вердиева, П. А. Арбуханова, Н. Н. Вердиев // *Изв. вузов. Химия и химическая технология.* – Т. - 53. - №.1. – 2010 – С. 57-59.

4. Вердиева, З.Н. Обменные реакции в четырехкомпонентных взаимных солевых системах с двойными солями / Н.Н. Вердиев, П.А. Арбуханова, З.Н. Вердиева, Э.Г. Искендеров, М.М. Раджабова // *Изв. вузов. Химия и химическая технология.* – Т. 54. – №. 8. – 2011. – С. 17-20.

5. Verdieva, Z.N., Phase equilibrium in system  $(\text{LiF})_2 - \text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$  / Z.N. Verdieva, A.B. Alkhasov, N.N. Verdiev, G.A. Rabadanov, P.A. Arbukhanova, E.G. Iskenderov. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 1. P. 20-25. . DOI: 10.6060/ivkkt.20196201.5727

***Патенты на изобретения:***

6. Пат. 2458096 РФ, С09 К 5/06. Теплоаккумулирующий состав / Н.Н. Вердиев, З.Н. Вердиева, Н.А. Мустафаев, Х.Г. Магомедова (Россия). – №2011108916/05; Заявлено 09.03.2011; Оpubл. 10.08.2012, Бюл. № 22

7. Пат. 2605989 РФ, С09 К 5/06. Теплоаккумулирующий состав / Н.Н. Вердиев, А.Б. Алхасов, У.Г. Магомедбеков, З.Н. Вердиева, П.М. Исаева, П.А. Арбуханова (Россия). – №2015137346; Заявлено 01.09.2015; Оpubл. 10.01.2017, Бюл. №1.

8. Пат. 2655002 РФ, С09 К 5/06. Теплоаккумулирующий состав / Н.Н. Вердиев, З.Н. Вердиева, М.И. Гаджиев, С.М. Омарова, А.Б. Алхасов, У.Г. Магомедбеков, П.А. Мусаева, В.И. Дворянчиков (Россия). – №2017117146; Заявлено 16.05.2017; Оpubл. 23.05.2018, Бюл. № 15.

9. Пат. РФ. №2675566, С09 К 5/06 Теплоаккумулирующий состав / Н.Н. Вердиев, З.Н. Вердиева, А.Б. Алхасов, Г.А. Рабаданов, У.Г. Магомедбеков, Э.Г. Искендеров. (Россия). № 2017146965; заявл. 28.12.2017. Оpubл. 19.12.2018 Бюл. № 35.

***Статьи в сборниках и тезисы докладов:***

10. Вердиева, З.Н. Методы исследования взаимных солевых систем / Вердиев Н.Н., Казанбеков В. Р., Вердиева З.Н. / *Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии* // *Материалы IV Межд. конф. г. Астрахань, 20 – 22.04. 2010.* – Астраханский университет, 2010. С. 226-227.

11. Вердиева, З.Н. Обменные реакции в трехкомпонентных взаимных системах с двойными соединениями / Н.Н. Вердиев, В.Р. Казанбеков, З.Н. Вердиева // *Материалы IX Межд. Курнаковском сов. по физ.-хим. анализу. Тезисы докл. Пермь. – 2010. – С. 34.*

12. Вердиева, З.Н. Теплоаккумулирующие смеси на основе эвтектических смесей солевых систем / Н.Н. Вердиев, М.Ш. Зейналов, Б.А. Алхасов, З.Н. Вердиева, С.К. Саидова // *Материалы IV школы молодых ученых им. Э.Э. Шпильрайна. Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов. Махачкала. 2011. – С. 307.*

13. Вердиева, З.Н. Галогенидно-сульфатные смеси щелочных металлов как теплонакопители / Н.Н. Вердиев, П.А. Арбуханова, З.Н. Вердиева, З.М. Омарова, У.Г. Магомедбеков // *Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы: Материалы IV Межд. конф. Махачкала: ИПГ ДНЦ РАН. – Т.2. 2015. – С. 167-172.*

14. Вердиева, З.Н. Теплоаккумулирующие смеси на основе системы  $\text{Li,Na//F,Cl,SO}_4$  / З.Н. Вердиева, С.М. Омарова, П.А. Арбуханова // *Актуальные проблемы неорганической химии: Перспективные методы синтеза*

веществ и материалов: Материалы XIV конф. молодых ученых. 12.11.2015 – М.: Химфак. МГУ. 2015. – С.182-183.

15. Вердиева, З.Н. Обменные реакции в трехкомпонентных взаимных системах // Актуальные проблемы неорганической химии: Перспективные методы синтеза веществ и материалов: Материалы XIV конф. молодых ученых. 12.11.2015 – М.: Химфак. МГУ. 2015. – С. 48-49.

16. Вердиева, З.Н. Твердофазные реакции в системах Li, K // F, Cl и Na, K // F, Cl / П.М. Исаева, У.Г. Магомедбеков, З.Н. Вердиева, С.А. Ниналалов, П.А. Арбуханова, Н.Н. Вердиев // Актуальные проблемы химической науки и образования: Материалы Рег. науч-практ. конф. Махачкала. 20-21. 04. 2016. – Махачкала, изд-во ДГУ, 2016.– С. 82-84

17. Вердиева, З.Н. Древа фаз и кристаллизаций системы Li, Na, K, Ca, Ba // F / З.Н. Вердиева, У.Г. Магомедбеков, Н.Н. Вердиев // Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы. Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов: Материалы V Межд. конф. Махачкала. В. 6. Т.2. 2017. – С. 107-112.

18. Вердиева, З.Н. Теплоаккумулирующий состав из галогенидов и сульфатов лития и натрия / З.Н. Вердиева, П.А. Арбуханова, С.М. Омарова, М.И. Гаджиев, М.Ш. Абдуллаев, Г.Х. Магомаев, Н.Н. Вердиев // Возобновляемая энергетика: Проблемы и перспективы. Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов: Материалы V Межд. конф. Махачкала. 2017. Т. 2. – С. 113-115.

19. Вердиева, З.Н. Эскиз объемов кристаллизаций системы Li, K, Ca, Ba // F / З.Н. Вердиева, Н.Н. Вердиев // Материалы Международной научно-практической конференции «Химия, химические технологии и экология: наука, производство, образование» Махачкала. 2018. – С. 9-10.

20. Вердиева, З.Н. Анализ граничных элементов системы Li,K,Ca,Ba//F / З.Н. Вердиева, П.А. Арбуханова, У.Г. Магомедбеков // Мат. Межд. науч-практ. конф. «Химия, хим. технология и экология: наука, производство, образование». Махачкала. 2018. – С.56.

21. Вердиева, З.Н., Вердиев Н.Н. Фазовое дерево системы Li,K,Ca,Ba//F / З.Н. Вердиева, Н.Н. Вердиев // Материалы IX Школы молодых ученых им. Э.Э. Шпильрайна. Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов. Махачкала. В.7. 2018. С. 374 - 377.

Автореферат отпечатан с решения диссертационного совета Д 212.263.02 при  
ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет»

(протокол № \_\_\_ от \_\_ декабря 2018 г.)

Заказ № \_\_\_\_\_ Тираж 100 экз.

Форм. лист. 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>

Редакционно-издательское управление

Дагестанского государственного университета.

Адрес: 367015, г. Махачкала, ул. Магомеда Ярагского, 93 е.

Тел. РИУ +7(8722) 56-21-38