

На правах рукописи

ТАДЖИКСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. САДРИДДИНА АЙНИ

НУРИ ВАЛАНТЕНА НУРХАСАН

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И РАСТВОРИМОСТЬ В СИСТЕМЕ
Na,Ca//SO₄,HCO₃,F-H₂O ПРИ 0 И 25 °С**

Специальность: 02.00.01 - неорганическая химия

**Диссертация на соискание учёной
степени кандидата химических наук**

Научный руководитель:
заслуженный деятель науки и техники РТ,
доктор химических наук,
профессор **Солиев Лутфулло**

ДУШАНБЕ-2015

Содержание

	Введение	4
Глава I	Методы изучения многокомпонентных систем и состояние изученности пятикомпонентной системы Na,Ca//SO₄,HCO₃,F-H₂O, составляющих её четырёх- и трехкомпонентных систем (обзор литературы)	8
1.1.	Методы изучения многокомпонентных систем	8
1.2.	Состояние изученности пятикомпонентной системы Na,Ca//SO ₄ ,HCO ₃ , F-H ₂ O при 0 и 25 °С	13
1.2.1	Четырёхкомпонентная система Na ₂ SO ₄ -NaHCO ₃ - NaF-H ₂ O	13
1.2.2	Четырёхкомпонентная система CaSO ₄ -Ca(HCO ₃) ₂ -CaF ₂ -H ₂ O	15
1.2.3	Четырёхкомпонентная система Na,Ca//HCO ₃ ,F-H ₂ O	16
1.2.4	Четырёхкомпонентная система Na,Ca//SO ₄ ,HCO ₃ -H ₂ O	17
1.2.5	Четырёхкомпонентная система Na,Ca//SO ₄ ,F-H ₂ O	18
Глава II	Прогнозирование фазовых равновесий на геометрических образах, построение диаграммы пятикомпонентной системы Na,Ca//SO₄,HCO₃,F-H₂O и составляющих её четырёхкомпонентных систем методом трансляции при 0 °С	21
2.1.	Четырёхкомпонентная система Na ₂ SO ₄ -NaHCO ₃ -NaF-H ₂ O	22
2.2.	Четырёхкомпонентная система CaSO ₄ -Ca(HCO ₃) ₂ -CaF ₂ -H ₂ O	27
2.3.	Четырёхкомпонентная система Na,Ca//HCO ₃ ,F-H ₂ O	30
2.4.	Четырёхкомпонентная система Na,Ca//SO ₄ ,HCO ₃ -H ₂ O	35
2.5.	Четырёхкомпонентная система Na,Ca//SO ₄ ,F -H ₂ O	39
2.6.	Пятикомпонентная система Na,Ca//SO ₄ ,HCO ₃ ,F-H ₂ O	43
Глава III	Прогнозирование фазовых равновесий на геометрических образах, построение диаграммы пятикомпонентной системы Na,Ca//SO₄,HCO₃,F- H₂O и составляющих её	

четырёхкомпонентных систем методом трансляции при 25 °С	52
3.1. Четырёхкомпонентная система $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$	52
3.2. Четырёхкомпонентная система $\text{CaSO}_4\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$	58
3.3. Четырёхкомпонентная система $\text{Na,Ca//HCO}_3\text{,F-H}_2\text{O}$	62
3.4. Четырёхкомпонентная система $\text{Na,Ca//SO}_4\text{,HCO}_3\text{,-H}_2\text{O}$	66
3.5. Четырёхкомпонентная система $\text{Na,Ca//SO}_4\text{,F-H}_2\text{O}$	71
3.6. Пятикомпонентная система $\text{Na,Ca//SO}_4\text{,HCO}_3\text{,F-H}_2\text{O}$	76
Глава IV Определение растворимости в неинвариантных точках	84
4.1. Методика определения растворимости в неинвариантных точках установленных методом трансляции	84
4.2. Растворимость в неинвариантных точках системы $\text{Na,Ca//SO}_4\text{,F-H}_2\text{O}$ при 0 °С	89
4.3. Растворимость в неинвариантных точках системы $\text{CaSO}_4\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 0 °С	98
4.4. Растворимость в неинвариантных точках системы $\text{CaSO}_4\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 25 °С	103
Выводы	
Условные обозначения	
Литература	

Введение

Актуальность работы. Галургическая переработка природного и технического минерального сырья определяется процессами растворения и кристаллизации составляющих данного сырья солей и закономерностями фазовых равновесий регулирующих эти процессы. Особенно это актуально при переработке сложного полиминерального сырья, когда в равновесии могут находиться четыре и более твердые фазы. Увеличение количество твердых фаз в системе усложняет их идентификацию, установлению оптимальных условий их выделения. Галургическая переработка полиминерального сырья, реализуемой в многокомпонентной системе, также требует поиска новых методов отображения состояния фазовых равновесий, т. к. применения классического метода, предполагающий использование геометрических фигур реального трехмерного пространства, в этих случаях не приемлемо. Таким образом, актуальность выполненной диссертационной работы очевидна в связи с необходимостью поиска и применения новых методов исследования многокомпонентных химических систем и разработки оптимальных способов переработки полиминерального природного и технического сырья.

Исследуемая пятикомпонентная система является составной частью более сложной шестикомпонентной водно-солевой системы из сульфатов, карбонатов, гидрокарбонатов, фторидов натрия и кальция, закономерности фазовых равновесий в которой определяют условия комплексной переработки жидких отходов промышленного производства алюминия.

Цель работы – состоит в установлении состояния фазовых равновесий в системе $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$ и составляющих её четырёхкомпонентных системах при 0 и 25 °С, построения их замкнутых фазовых диаграмм методом трансляции и определения растворимости в них.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- анализировано состояние изученности исследуемой пятикомпонентной и составляющих её четырёх- и трёхкомпонентных систем;

- на основании полученных данных методом трансляции прогнозированы состояния фазовых равновесий в составляющих четырёхкомпонентных системах и пятикомпонентной системе, построены соответствующие диаграммы фазовых равновесий;

- построенные диаграммы фазовых равновесий фрагментированы по полям кристаллизации отдельных фаз (на уровне четырёхкомпонентного состава) и совместной кристаллизации двух фаз (на уровне пятикомпонентного состава);

- показаны примеры экспериментального определения растворимости в найденных методом трансляции инвариантных точках.

Научная новизна работы состоит в том что:

- впервые методом трансляции установлены возможные фазовые равновесия на геометрических образах пятикомпонентной системы Na,Ca//SO₄,HCO₃,F - H₂O и составляющих её четырёхкомпонентных системах: Na₂SO₄ - NaHCO₃- NaF- H₂O; CaSO₄- Ca(HCO₃)₂- CaF₂- H₂O; Na, Ca//HCO₃,F-H₂O; Na,Ca//SO₄,HCO₃ -H₂O и Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 0 и 25 °С;

- на основании полученных методом трансляции данных впервые построена замкнутая фазовая диаграмма пятикомпонентной системы Na,Ca//SO₄,HCO₃,F-H₂O и составляющих её четырёхкомпонентных систем: Na₂SO₄ - NaHCO₃- NaF- H₂O; CaSO₄- Ca(HCO₃)₂- CaF₂- H₂O; Na,Ca//HCO₃,F-H₂O; Na,Ca//SO₄,HCO₃ -H₂O и Na,Ca//SO₄,F -H₂O при 0 и 25 °С;

- построенные диаграммы фазовых равновесий фрагментированы по областям кристаллизации отдельных индивидуальных твёрдых фаз (для уровня четырёхкомпонентного состава) и совместной кристаллизации двух фаз (для уровня пятикомпонентного состава);

- на примере системы Na,Ca//SO₄,F - H₂O при 0 °С и CaSO₄-Ca(HCO₃)₂- CaF₂-H₂O при 0 и 25 °С, показана возможность экспериментального определения растворимости в инвариантных точках исследованных систем.

Практическая значимость диссертационной работы состоит в том, что:

– обнаруженные методом трансляции фазовые равновесия на геометрических образах исследованных систем могут служить справочным материалом;

– установленные закономерности фазовых равновесий в исследованных системах могут служить научной основой для разработки оптимальных условий галургической переработки полиминерального природного и технического сырья, содержащих сульфаты, гидрокарбонаты, фториды натрия и кальция.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты прогнозирования фазовых равновесий в четырёхкомпонентных системах: $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaHCO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4 - \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na, Ca} // \text{HCO}_3, \text{F} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na, Ca} // \text{SO}_4, \text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na, Ca} // \text{SO}_4, \text{F} - \text{H}_2\text{O}$ и при 0 и 25 °С, а также строения их диаграммы;

- результаты прогнозирования фазовых равновесий в пятикомпонентной системе $\text{Na, Ca} // \text{SO}_4, \text{HCO}_3, \text{F} - \text{H}_2\text{O}$ при 0 и 25 °С, а также строение её диаграммы;

- результаты исследования растворимости в четырёхкомпонентных системах $\text{Na, Ca} // \text{SO}_4, \text{F} - \text{H}_2\text{O}$ при 0 °С и $\text{CaSO}_4 - \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 0 и 25 °С, а также строения их диаграмм.

Апробация работы. Основное содержание диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: ежегодные научно-практические конференции профессорско-преподавательского состава Таджикского государственного педагогического Университета им. С. Айни (Душанбе-2011-2014годы); республиканской конференции, посвященной «Году образования и технических знаний» (Душанбе, 2010 г.); республиканской научно-практической конференции «Вклад биологии и химии в обеспечение продовольственной безопасности и развитие инновационных технологий в Таджикистане», посвященной 80 – летию ХГУ

им. академика Б.Гафурова и 80 – летию факультета биологии и химии, (Худжанд – 2012); республиканской конференции «Комплексообразование в растворах» (Душанбе – 2012); республиканской научно-методической конференции «Современные проблемы физико-математических наук и методическая подготовка учителей» (Душанбе – 2013); республиканской конференции «Химия, технология и экология воды», (Душанбе – 2013); международной конференции «Современные проблемы физической химии» (г.Донецк – 2013); Международной конференции «Теплофизические исследования и измерения при контроле качества веществ, материалов и изделий» (Душанбе – 2014); Международной конференции «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Уде-2014), Международной научно-практической конференции, посвященной 1150-летию персидско-таджикского ученого-энциклопедиста, врача, алхимика и философа Абу Бакра Мухаммеда ибн Закария Разы (Душанбе – 2015); XII Нумановских чтениях (Душанбе – 2015).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 13 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ и 10 тезисов докладов.

Вклад автора состоит в анализе литературных данных, планировании и проведении теоретических и экспериментальных исследований, обработке, обобщении и анализе полученных результатов, формулировании выводов, подготовке и публикации научных статей.

ГЛАВА I. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ И СОСТОЯНИЕ ИЗУЧЕННОСТИ ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ $\text{Na,Ca//SO}_4, \text{HCO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$, СОСТАВЛЯЮЩИХ ЕЁ ЧЕТЫРЁХ- И ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ (обзор литературы)

1.1. Методы изучения многокомпонентных систем

Закономерности фазовых равновесий в химических системах являются теоретической основой многих технологических процессов, связанных с переработкой природного и технического минерального сырья. Основным методом изучения химических систем является физико-химический анализ, позволяющий устанавливать взаимодействие между их составными частями (компонентами) в гетерогенном и гомогенном состоянии с последующим построением соответствующих диаграмм состояния (растворимости, плавкости) или диаграмм фазовых равновесий (фазовых комплексов). Системы, содержащие от одного до четырёх компонентов, изображаются геометрическими фигурами в пространстве трёх измерений, т.е. фигурами реального пространства [1]. При увеличении числа компонентов более четырёх для их изображения трёхмерные геометрические фигуры реального пространства не приемлемы.

Известно, что с увеличением числа компонентов более трёх практически в экспоненциальной зависимости возрастает число подсистем (частных систем), входящие в состав общей системы. При этом возрастает и число экспериментальных точек для исследования строения системы традиционными методами (растворимости, плавкости). Например, определено, что число экспериментальных точек, необходимых для детального изучения системы из расчета 10 точек на один двойной разрез, составляет: для двухкомпонентных систем - 10 ; для трёхкомпонентных систем - 111; для четырехкомпонентных систем - 1113; для пятикомпонентных систем - $1,1 \cdot 10^5$ и т.д. Для экспериментального исследования шестикомпонентной системы, состоящее из 56 частных двух -,

трёх-, четырёх-, пятикомпонентных систем, требуется изучить около 100000 смесей, что практически невозможно.

Следует отметить, что с увеличением число компонентов растёт также и число геометрических образов (нонвариантных точек, моновариантных кривых, дивариантных полей и др. [82]). Из-за обилия геометрических образов в химической системе уменьшается различие в составе равновесной им жидкой фазе, что усложняет их экспериментальное определение.

Увеличение число компонентов в химических системах также усложняет строение их диаграммы, становится невозможным изображение этих диаграмм в области всего состава на одном чертеже.

Как показано в работе [2] существует ряд основных направлений в методологии физико-химического анализа многокомпонентных систем (МС) [83-84]. Основным направлением в исследование химических систем остаётся изображения их с помощью геометрических фигур [3]. Однако, этот метод имеет ограничение в своём применении, связанное с размерностью геометрических фигур, что не позволяет наглядно изображать состояние систем с числом компонентов 5 и более.

В тоже время в работах [4-12] в качестве геометрических фигур предложено использовать многоугольники, что позволить перейти от барицентрического метода определения положения фигуративной точки системы к массцентрическому методу, который позволить изображать состав многокомпонентной системы на плоскости [77-78].

Исследование химической системы методом сингулярных звёзд, основоположником которого был Н. С. Курнаков, подразумевает разделение процесса исследования многокомпонентных систем на два этапа: теоретический анализ строение фигуры состава и экспериментальное исследование системы. Однако, этот метод не позволяет непосредственно строить диаграммы фазовых равновесий. Он лишь указывает на появление химического взаимодействия и прогнозирует области кристаллизации фаз. Этот метод применим только к взаимным системам. Кроме того, как

отмечается в работе [13], полное исследование систем с числом компонентов более 5 этим методом является не рациональным. Рекомендуется исследовать также многокомпонентные системы по фрагментам.

В работе [14] разработана методология экспериментального изучения многокомпонентных систем, основанная на проведении эксперимента по этапам, что даёт возможность при решении частных задач ограничиться минимумом информации, упрощает экспериментальное исследование системы в результате разбиения её на фазовые единичные блоки (ФЭБ). Последние представляют собой участки состава системы с определенным набором кристаллизующихся фаз.

Детали строения многомерных фигур, при проектировании их на трёхмерное пространство, проявляются с различной наглядностью в зависимости от направления лучей. Используя это свойство в работе [15] разработан метод оптимальных проекций, позволяющий наглядно отображать отдельные участки многокомпонентных систем на их проекциях.

В работе [16] развито перспективное направление физико-химического анализа применительно к исследованию парагенеза минералов. Автор подразделив компоненты на инертные, для которых факторами состояния являются экстенсивные параметры (их массы или концентрации), и вполне подвижные, состояния которых определяют интенсивные параметры он расширил область применения физико-химического анализа. Это дала возможность учитывать влияние на состояния равновесий в многофазных системах изменения температуры, давления и химического потенциала вполне подвижных компонентов, являющихся факторами равновесия [17].

Авторами работ [18-19] для анализа парагенезов в многокомпонентных водно-солевых системах «морского» типа разработан метод термодинамических расчётов, который основан на минимизации термодинамического потенциала. Однако, следует отметить, что достоверность полученных этим методом данных зависит от точности исходных термодинамических величин. Поэтому, применимость метода

ограничивается повышенным требованиям к точности исходных данных, достижения которой проблематично с увеличением компонентности исследуемой системы.

Таким образом, создание методологии физико-химического анализа, пригодной для решения все усложняющихся задач требует углубления теории физико-химического анализа [104]. До недавнего времени общие закономерности строения диаграмм состояния описывались двумя основными принципами физико-химического анализа: принципом непрерывности и принципом соответствия [1]. На основе обобщения строения диаграмм состояния сформулирован третий основной принцип физико-химического анализа – принцип совместимости компонентов в химических системах [12]. Согласно принципу совместимости любой набор компонентов, не зависимо от их число и состава, совместим в одной физико-химической системе, в результате чего элементы строения диаграмм состояния с числом компонентов n транслируются в области состава систем с числом компонентов $n+1$, и свойство систем в области гомогенности проявляется как сумма отдельных составных частей. Практическое применение принципа совместимости для исследования многокомпонентных систем позволило разработать новый метод построения диаграмм фазовых равновесий – построения схематических диаграмм [21], где можно отображать все возможные геометрические образы, характерные для данной системы, их взаимное расположение без увязки с координатным остовом.

Пятикомпонентная система $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F} - \text{H}_2\text{O}$, которая является предметом изучения в данной диссертационной работы, исследована методом трансляции. Метод трансляции вытекает из принципа совместимости [12] и предусматривает, что при переходе от n компонентных систем к $n + 1$ компонентных, элементы строения n компонентных систем увеличивают свою размерность на единицу и транслируясь в трансформированной форме на уровень $n + 1$ компонентного состава системы участвуют в формировании её геометрических образов. Например,

нонвариантные точки превращаются в моновариантные кривые, моновариантные кривые- в дивариантные поля и т. д. Формирование элементов строения системы на уровне $n+1$ компонентного состава происходит в соответствии с их топологическими свойствами и правилом фаз Гиббса.

Применение метода трансляции для прогнозирования фазовых равновесий в многокомпонентных водно-солевых системах более подробно рассмотрено в работах [22-23,86].

Исследование пятикомпонентной системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$ кроме научно-теоретического значения представляет также значительный практический интерес. Она входит в состав более сложной шестикомпонентной системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$, закономерности фазовых равновесий в которой определяют условия оптимальной переработки природного и технического минерального сырья, содержащих сульфаты, карбонаты, гидрокарбонаты, фториды натрия и кальция, примером которых может служить жидкие отходы промышленного производства алюминия, в частности на Турсунзадеевском алюминиевом заводе [24].

Следует отметить, что проблемы переработки жидких отходов производства алюминия на Турсунзадеевском алюминиевом заводе посвящены ряд работ [25-37,99-101]. Большинство выполненных исследований по проблеме утилизации жидких отходов алюминиевого производства носят технологический характер.

Выполненная нами диссертационная работа направлена на разработку научных основ решения данной проблемы путем исследования растворимости и фазовых равновесий в соответствующих химических системах, построения их диаграмм и таким образом установления существующих закономерностей, которые определяют оптимальные условия переработки жидких отходов производства алюминия.

1.2. Состояние изученности пятикомпонентной системы

Na,Ca//SO₄,HCO₃,F-H₂O при 0 и 25 °С

Исследуемая пятикомпонентная система Na,Ca//SO₄,HCO₃,F-H₂O включает следующие четырехкомпонентные системы: Na₂SO₄-NaHCO₃-NaF-H₂O; CaSO₄-Ca(HCO₃)₂-CaF₂-H₂O; Na,Ca//HCO₃,F-H₂O; Na,Ca//SO₄,HCO₃-H₂O и Na,Ca//SO₄,F-H₂O.

К настоящему времени состояние изученности исследуемой пятикомпонентной и составляющих её четырехкомпонентных [95-96] и трехкомпонентных систем следующее.

1.2.1. Четырехкомпонентная система Na₂SO₄-NaHCO₃-NaF-H₂O [40]

Четырехкомпонентная система Na₂SO₄-NaHCO₃-NaF-H₂O включает следующие трехкомпонентные системы: Na₂SO₄-NaF-H₂O, NaHCO₃-NaF-H₂O и Na₂SO₄-NaHCO₃-H₂O. Данные о растворимости и фазовых равновесиях на уровне трехкомпонентного и четырехкомпонентного состава четырехкомпонентной системы Na₂SO₄-NaHCO₃-NaHCO₃-H₂O при 0 и 25 °С хорошо представлены в литературе [38-42,46-47,97-98]. Эти данные скомпонованы в таблице 1.1.

Фазовые равновесия и растворимость в неинвариантных точках
четырёхкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$ и составляющих
её трёхкомпонентных системах при 0 и 25 °С

Изотерма, °С	Состав равновесной жидкой фазы, мас %				Равновесные твёрдые фазы
	Na_2SO_4	NaHCO_3	NaF	H_2O	
Система $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$					
0	2,57	5,61	-	91,82	Мб + Нх
25	20,68	4,16	-	75,16	Мб + Нх
Система $\text{NaF} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$					
0	2,45	-	3,36	94,19	Во + Мб
25	8,67	-	2,35	88,98	Шр + Во
25	21,34	-	0,38	78,28	Шр + Мб
Система $\text{NaF} - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$					
0	-	4,58	2,70	92,72	Во + Нх
25	-	-	-	-	-
Система $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$					
0	-	-	-	-	-
25	9,33	11,07	5,48	74,12	Мб + Нх + Шр
25	7,95	9,39	4,66	78,01	Нх + Шр + Во

Как следует из данных таблицы 1.1. все трёхкомпонентные системы, составляющие четырёхкомпонентную систему $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$, при 0 °С имеют эвтоническую природу, для них не характерно образования соединения двойного и тройного составов.

При 25 °С для трёхкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaF-H}_2\text{O}$ характерно две неинвариантные точки, а для трёхкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ одна неинвариантная точка. Данные о растворимости и фазовых равновесиях для трёхкомпонентной системы $\text{NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$ при 25 °С отсутствуют.

Согласно существующих литературных данных данная четырёхкомпонентная система при 0 и 25 °С не исследована методом трансляции, а при 25 °С изучена растворимость данной системы [46-47].

1.2.2. Четырехкомпонентная система $\text{CaSO}_4\text{-Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$

В литературе отсутствуют данные о растворимости и состояния фазовых равновесий в четырехкомпонентной системе $\text{CaSO}_4\text{-Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$ как при 0 так и при 25 °С. Крайне мала информация о состоянии изученности трехкомпонентных систем: $\text{CaSO}_4\text{-Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$. Существующие данные о растворимости в приведённых трехкомпонентных системах взяты из [38,41] и скомпонованы в таблице 1.2.

Таблица 1.2.

Фазовые равновесия и растворимость в инвариантных точках четырехкомпонентной системы $\text{CaSO}_4\text{-Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$ и составляющих её трехкомпонентных системах при 0 и 25 °С

Изотерма, °С	Состав равновесной жидкой фазы, мас %				Равновесные твёрдые фазы
	CaSO_4	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	CaF_2	H_2O	
Система $\text{CaSO}_4 - \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$					
0	-	-	-	-	-
25	-	-	-	-	-
Система $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$					
0	-	-	-	-	-
25	-	-	-	-	-
Система $\text{CaSO}_4 - \text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$					
0	0,213	-	0,28	99,50	Гп+Фo
25	0,132	-	0,40	99,46	Гп+Фo
Система $\text{CaSO}_4\text{-Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$					
0	-	-	-	-	-
25	-	-	-	-	-

Как следует из данных таблицы 1.2. трехкомпонентные системы $\text{CaSO}_4 - \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 - \text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$ составляющие четырехкомпонентную систему $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{CaSO}_4 - \text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$, на уровне трехкомпонентного состава при 0 и 25 °С имеют эвтоническую природу.

Замкнутая фазовая диаграмма четырехкомпонентной системы не построена. Данные о растворимости и фазовых равновесий системы $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{CaSO}_4 - \text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 0 и 25 °С на уровне четырехкомпонентного состава отсутствуют.

1.2.3. Четырехкомпонентная система $\text{Na,Ca//HCO}_3,\text{F} - \text{H}_2\text{O}$ [58]

Четырехкомпонентная система $\text{Na,Ca//HCO}_3,\text{F} - \text{H}_2\text{O}$ включает следующие трехкомпонентные системы: $\text{NaHCO}_3 - \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{NaF} - \text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{NaHCO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

В таблице 1.3. приведены данные о фазовых равновесиях и растворимости в неинвариантных точках четырехкомпонентной системы $\text{Na,Ca//HCO}_3,\text{F} - \text{H}_2\text{O}$ и составляющих её трехкомпонентных системах, которые заимствованы из [41-42, 58-60, 92].

Таблица 1.3.

Фазовые равновесия и растворимость в неинвариантных точках четырехкомпонентной системы $\text{Na,Ca//HCO}_3,\text{F} - \text{H}_2\text{O}$ и составляющих её трехкомпонентных системах при 0 и 25°С

Изотерма, °С	Состав равновесной жидкой фазы, мас %					Равновесные твёрдые фазы
	NaHCO_3	NaF	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	CaF_2	H_2O	
	Система $\text{NaHCO}_3 - \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$					
0	-	-	-	-	-	-
25	-	-	-	-	-	-
	Система $\text{NaF} - \text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$					
0	-	2,70	-	0,972	96,32	$\text{Bo} + \text{Fo}$
25	-	2,80	-	1,00	96,2	$\text{Bo} + \text{Fo}$
	Система $\text{NaHCO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$					
0	4,58	2,70	-	-	92,72	$\text{Bo} + \text{Hx}$
25	-	-	-	-	-	-
	Система $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$					
0	-	-	-	-	-	-
25	-	-	-	-	-	-
	Система $\text{Na,Ca//HCO}_3, \text{F} - \text{H}_2\text{O}$					
0	-	-	-	-	-	-
25	-	-	-	-	-	-

Как видно из таблицы 1.3. четырехкомпонентная система Na,Ca//SO₄, HCO₃,F -H₂O не исследовано вообще. Из трехкомпонентных систем исследована NaF-CaF₂ – H₂O, а система NaHCO₃- NaF - H₂O исследована только при 0 °С.

1.2.4. Четырехкомпонентная система Na,Ca//SO₄,HCO₃ -H₂O [50-51]

Данные о растворимости и фазовых равновесий на уровне трехкомпонентного состава четырехкомпонентной системы Na,Ca//SO₄,HCO₃-H₂O при 0 и 25 °С взяты из [38,41, 50-53] и скомпонованы в таблице 1.4.

Таблица 1.4.

Фазовые равновесия и растворимость в неинвариантных точках четырехкомпонентной системы Na,Ca//SO₄,HCO₃-H₂O и составляющих её трёхкомпонентных системах при 0 и 25 °С

Изотерма, °С	Состав равновесной жидкой фазы, мас %					Равновесные твёрдые фазы
	Na ₂ SO ₄	CaSO ₄	NaHCO ₃	Ca(HCO ₃) ₂	H ₂ O	
Система Na ₂ SO ₄ - CaSO ₄ - H ₂ O						
0	4,34	0,196	-	-	95,46	Мб + Гп
25	21,75	0,197	-	-	78,05	Мб + Гб
25	25,	0,188	-	-	73,94	Гб +Гп
Система NaHCO ₃ – Ca(HCO ₃) ₂ - H ₂ O						
0	-	-	-	-	-	-
25	-	-	-	-	-	-
Система Na ₂ SO ₄ – NaHCO ₃ - H ₂ O						
0	2,57	-	5,61	-	91,82	Мб+Нх
25	20,68	-	4,16	-	75,16	Мб+Нх
Система CaSO ₄ – Ca(HCO ₃) ₂ - H ₂ O						
0	-	-	-	-	-	-
25	-	-	-	-	-	-
Система Na,Ca//SO ₄ ,HCO ₃ -H ₂ O						
0	-	-	-	-	-	-
25	-	-	-	-	-	-

Как следует из данных таблицы 1.4. трехкомпонентные системы $\text{NaHCO}_3\text{--Ca(HCO}_3)_2\text{ - H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{ - NaHCO}_3\text{ - H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4\text{ - Ca(HCO}_3)_2\text{ - H}_2\text{O}$, относятся к эвтоническим. Для системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{ - CaSO}_4\text{ - H}_2\text{O}$ при температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$ характерно две неинвариантные точки.

Данные о растворимости и фазовых равновесиях системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0 и $25\text{ }^\circ\text{C}$ на уровне четырехкомпонентного состава отсутствуют. Замкнутая фазовая диаграмма системы не построена.

1.2.5. Четырехкомпонентная система $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{F -H}_2\text{O}$ [54-55]

Анализ литературы показывает, что трехкомпонентные системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaF-H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4\text{ -CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{NaF-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$, составляющие четырехкомпонентную систему $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{F-H}_2\text{O}$, при 0 и $25\text{ }^\circ\text{C}$ частично изучены.

Литературные данные [39,41,54-57] показывают, что 3 трехкомпонентные системы: $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaF-H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{NaF-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$, составляющие данную четырехкомпонентную систему, при $0\text{ }^\circ\text{C}$ относятся к эвтоническим и для них характерны по две моноинвариантные кривые и одной неинвариантной точки. Для систем $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaF-H}_2\text{O}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$ характерно образование двойной соли глауберит - $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{CaSO}_4$ и смешанной соли шейерит - $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{NaF}$ [41].

Таблица 1.5.

Фазовые равновесия и растворимость в неинвариантных точках
 четырехкомпонентной системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O и составляющих её
 трехкомпонентных системах при 0 и 25 °С

Изотерма, °С	Состав равновесной жидкой фазы, мас %					Равновесные твёрдые фазы
	Na ₂ SO ₄	NaF	CaSO ₄	CaF ₂	H ₂ O	
	Система Na ₂ SO ₄ -CaSO ₄ - H ₂ O					
0	3,25	-	0,210	-	96,54	Мб+Гп
25	21,75	-	0,210	-	78,04	Мб + Гб
	25,	-	0,188	-	73,94	Гб+ Гп
	Система NaF-CaF ₂ – H ₂ O					
0	-	2,70	-	0,972	96,32	Во +Фо
25	-	2,80	-	1,00	96,2	Во +Фо
	Система Na ₂ SO ₄ -NaF- H ₂ O					
0	2,45	3,36	-	-	94,19	Мб +Во
25	24,34	0,38	-	-	75,28	Мб +Шр
	8,67	2,35	-	-	88,98	Шр +Во
	Система CaSO ₄ -CaF ₂ -H ₂ O					
0	-	-	0,200	1,00	98,8	Гп +Фо
25	-	-	0,210	0,972	98,81	Гп +Фо
	Система Na,Ca//SO ₄ ,F-H ₂ O					
0	-	-	-	-	-	-
25	-	-	-	-	-	-

В литературе отсутствуют данные о растворимости и состоянии фазовых равновесиях в четырехкомпонентной системе Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 0 и 25 °С. Замкнутая фазовая диаграмма четырехкомпонентной системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O, для изотермы 0 и 25 °С, не построена.

Заключение по литературному обзору

Данные о состоянии изученности пятикомпонентной системы Na,Ca//SO₄,HCO₃,F -H₂O и составляющих её четырёх- и трехкомпонентных систем, при 0 и 25 °С, скомпонованы в таблице 1.6.

Таблица 1.6.

Состояние изученности пятикомпонентной системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$ и составляющих её четырёх- и трехкомпонентных систем

№ п/п	Системы	Компонентность	Изотерма	
			0 °С	25 °С
1.	$\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$	5	-	-
2.	$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$	4	-	+
3.	$\text{CaSO}_4\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$	4	-	-
4.	$\text{Na,Ca//HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$	4	-	-
5.	$\text{Na,Ca //SO}_4,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$	4	-	-
6.	$\text{Na,Ca//SO}_4, \text{F-H}_2\text{O}$	4	-	-
7.	$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{- H}_2\text{O}$	3	+	+
8.	$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaF- H}_2\text{O}$	3	+	+
9.	$\text{NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$	3	+	-
10.	$\text{CaSO}_4\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{- H}_2\text{O}$	3	-	-
11.	$\text{Ca(HCO}_3)_2\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$	3	-	-
12.	$\text{CaSO}_4\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$	3	+	+
13.	$\text{NaHCO}_3\text{- Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$	3	-	-
14.	$\text{NaF-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$	3	+	+
15.	$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4\text{- H}_2\text{O}$	3	+	+

Как видно из таблицы 1.6. пятикомпонентная система $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$ не исследована вообще. Из четырехкомпонентных систем методом растворимости исследована только $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$ при 25 °С. Остальные четырехкомпонентные системы не исследованы вообще и их диаграммы растворимости или фазовых равновесий не построены.

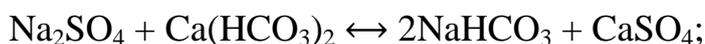
Из трехкомпонентных систем достаточно хорошо, при 0 и 25 °С, исследованы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{- H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaF- H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NaF-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ и только при 0°С $\text{NaF-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Трехкомпонентные системы $\text{CaSO}_4\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{- H}_2\text{O}$, $\text{Ca(HCO}_3)_2\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{NaHCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ при 0 и 25 °С вообще не исследованы.

ГЛАВА II. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ НА ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ОБРАЗАХ, ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ Na,Ca//SO₄,HCO₃,F-H₂O И СОСТАВЛЯЮЩИХ ЕЁ ЧЕТЫРЁХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ ТРАНСЛЯЦИИ ПРИ 0°С

Пятикомпонентная система Na,Ca//SO₄,HCO₃,F-H₂O включает следующие семь составных частей: Na₂SO₄, NaHCO₃, CaSO₄, Ca(HCO₃)₂, NaF, CaF₂ и H₂O. Однако, согласно общепринятым правилам [1], она состоит из пяти компонентнов. Число компонентнов в подобных взаимных системах определяется по числу ионов, могущие образоваться при диссоциации солей. В водных растворах исследуемой системы имеются катионы Na⁺, Ca²⁺ и анионы SO₄²⁻, HCO₃⁻, F⁻, т.е. 5 ионов, следовательно, она является пятикомпонентной.

Исследуемая пятикомпонентная система включает 5 четырёхкомпонентных подсистем: Na₂SO₄-NaHCO₃-NaF-H₂O, CaSO₄-Ca(HCO₃)₂-CaF₂-H₂O, Na,Ca//HCO₃,F-H₂O, Na,Ca//SO₄,HCO₃-H₂O и Na,Ca//SO₄,F-H₂O. Первые две системы включают соли с общим ионом. Между ними не имеет место реакции взаимного обмена. Поэтому, для них число составных частей (три соли и вода) и могут быть компонентами. В трёх остальных системах имеет место реакции взаимного обмена, поэтому они являются взаимными. Например,

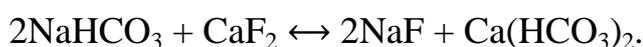
- для системы Na,Ca//SO₄,HCO₃-H₂O



- для системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O



- для системы Na,Ca//HCO₃,F-H₂O



Таким образом, хотя эти системы имеют по 5 составных частей (4 соли и вода), однако число компонентов в каждой из них равно 4, т.к. число составных частей (5) минус число реакций взаимного обмена (1), равно 4. По числу ионов они также являются четырёхкомпонентными (2 катиона и 2 аниона).

Для прогнозирования фазовых равновесий в исследуемой пятикомпонентной системе методом трансляции необходимо знание состояния фазовых равновесий в составляющих её четырёхкомпонентных и трёхкомпонентных подсистемах. Для этой цели нами использованы имеющиеся литературные данные о фазовых равновесиях в составляющих частных четырёхкомпонентных [39,42] и трёхкомпонентных [38,41] системах, полученных методом растворимости, термодинамическими и графоаналитическими расчетами. При отсутствии таковых фазовые равновесия на уровне четырёхкомпонентного состава прогнозированы методом трансляции [21-23], исходя из фазовых равновесий в составляющих четырёхкомпонентную систему трёхкомпонентных системах.

Большое теоретическое и практическое значение имеет генезис фазовых равновесий (фазовых превращений) в исследуемых системах в определённых интервалах.

Анализ литературных данных по исследуемым системам показывает, что они изучены при разных температурах. Поэтому, нами фазовые равновесия методом трансляции исследованы при температурах 0 и 25 °С. Выбор этих температур связан с условиями природного (зимой и летом) испарения бассейна жидких отходов алюминиевого производства.

2.1. Четырёхкомпонентная система $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$ [40]

Данная четырёхкомпонентная система включает следующие трёхкомпонентные системы: $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaF-H}_2\text{O}$ и $\text{NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$. Согласно литературы [38-42,46-47] эти трёхкомпонентные

системы хорошо изучены при 0 °С и характеризуются следующими равновесными твёрдыми фазами в невариантных точках, которые здесь и далее обозначены буквой Е с верхним индексом, указывающим на кратность точки (компонентность системы) и нижним индексом, указывающим на порядковый номер точки (таблица 2.1).

Таблица 2.1.

Невариантные точки системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$
при 0 °С на уровне трехкомпонентного состава

Система	Невариантная Точка	Равновесные твёрдые фазы
$\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	E_1^3	Мб + Нх
$\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$	E_2^3	Мб + Во
$\text{NaHCO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$	E_3^3	Нх + Во

Согласно этим данным на рисунке 2.1. приведена диаграмма фазовых равновесий четырехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaHCO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$ при 0 °С на уровне трехкомпонентного состава в виде развернутой трехгранной призмы. На ней отражены все возможные дивариантные поля однонасыщения и моновариантные кривые двунасыщения, характерные соответствующим трехкомпонентным системам.

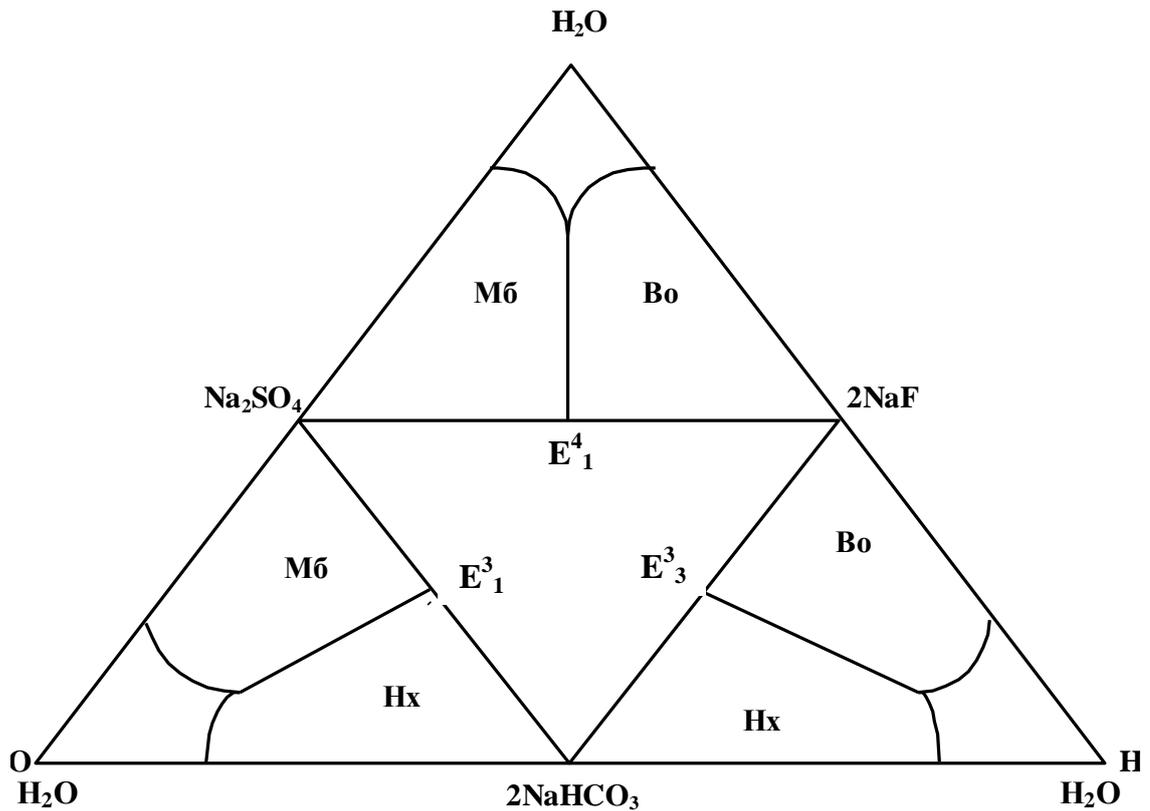


Рисунок 2.1. «Развёртка» диаграммы фазовых равновесий системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaHCO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$ при 0°C на уровне трёхкомпонентного состава

При трансляции на уровень четырёхкомпонентного состава неинвариантные точки переходят (превращаются) в моновариантные кривые и взаимно пересекаясь (с соблюдением правила фаз Гиббса) образуют неинвариантные точки уровня четырёхкомпонентного состава. Математически это можно выразить как сочетание соответствующих неинвариантных точек. Анализ фазового состава приведенных выше тройных неинвариантных точек показывает, что возможно следующее их сочетание:



Схематическая [21] замкнутая диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaHCO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$ на уровне четырёхкомпонентного состава при 0°C , построенная методом трансляции, приведена на рисунке 2.2.

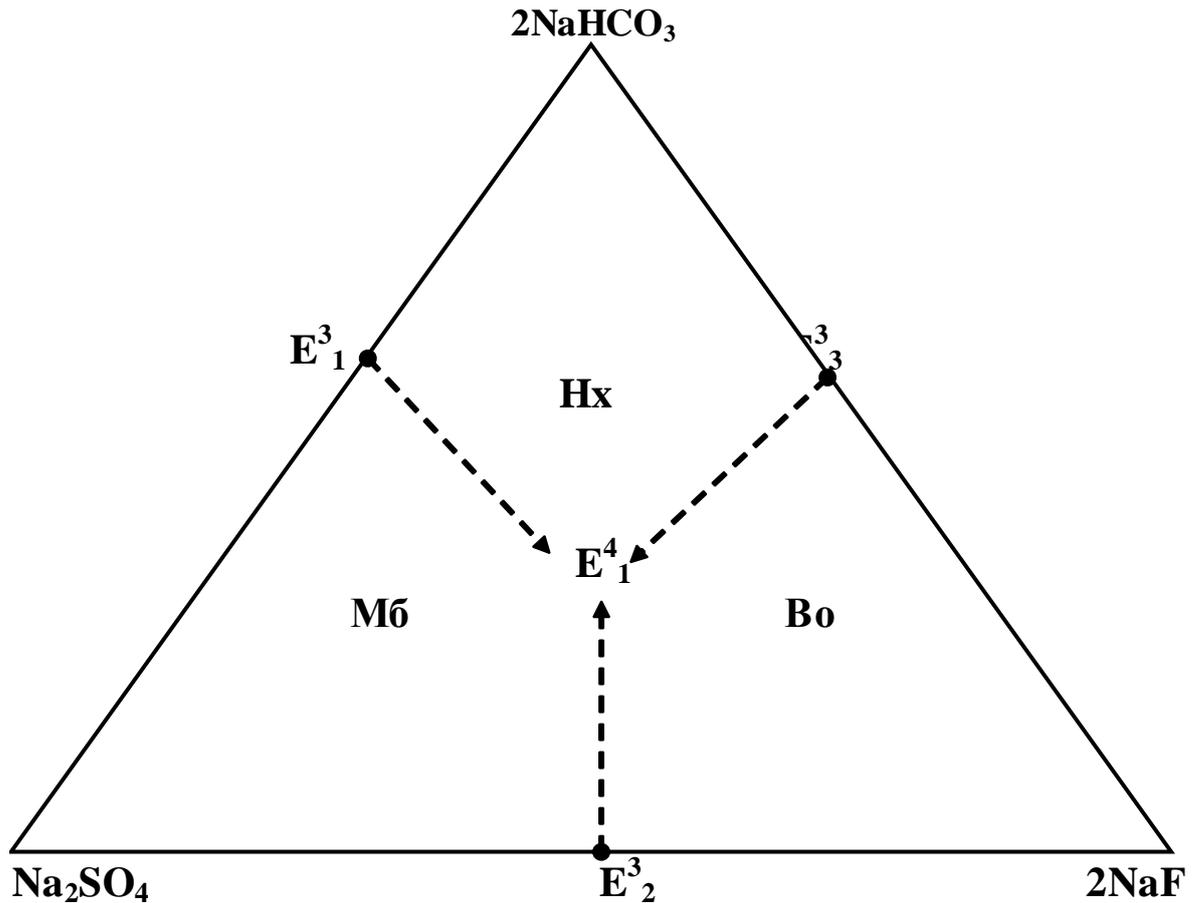


Рисунок 2.2. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$ при 0°C на уровне четырёхкомпонентного состава

Как видно из рисунка в качестве геометрической фигуры при этом использован равносторонний треугольник, стороны которого являются координатными остовами солевой части составляющих трехкомпонентных систем. Поэтому, на стороны треугольника схематично проецированы положения инвариантных точек соответствующих трехкомпонентных систем. Трансляция их на уровень четырехкомпонентного состава, в виде моновариантных кривых, показана пунктирными линиями. Эти моновариантные кривые, согласно методу трансляции и с соблюдением правила фаз [76], взаимно пересекаясь, образуют инвариантные точки уровня четырехкомпонентного состава. Обнаруженная методом трансляции инвариантная точка уровня четырехкомпонентного состава (E_1^4), образована

«сквозной» (трехсторонней) трансляцией [22-23]. Кроме данной неинвариантной точки, исследуемой системе также характерно 3 поля кристаллизации индивидуальных твердых фаз (Мб, Нх, Во). Система характеризуется также 3-мя моновариантными кривыми двунасыщения, которые образованы в результате трансляции неинвариантных точек уровня трехкомпонентного состава на уровень четырехкомпонентного состава. Фазовый состав осадков в них идентичен фазовому составу соответствующих неинвариантных точек уровня трехкомпонентного состава.

Метод трансляция позволяет нам фрагментировать построенную диаграмму по полям кристаллизации отдельных фаз. В таблице 2.2 представлены перечень и контуры дивариантных полей системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaHCO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$ при 0°C .

Таблица 2.2.

Равновесные твердые фазы и контуры дивариантных полей системы
 $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaHCO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$ при 0°C

№ п/п	Равновесные твердые фазы полей	Контур полей на диаграмме (рис.2.2.)
1.	Мб	$\begin{array}{ccc} \text{Na}_2\text{SO}_4 & \text{-----} & \text{E}_1^3 \\ & & \\ \text{E}_2^3 & \text{-----} & \text{E}_1^4 \end{array}$
2.	Нх	$\begin{array}{ccc} \text{E}_1^3 & \text{-----} & 2\text{NaHCO}_3 \\ & & \\ \text{E}_1^4 & \text{-----} & \text{E}_3^3 \end{array}$
3.	Во	$\begin{array}{ccc} \text{E}_2^3 & \text{-----} & \text{E}_1^4 \\ & & \\ 2\text{NaF} & \text{-----} & \text{E}_3^3 \end{array}$

2.2. Четырехкомпонентная система $\text{CaSO}_4 - \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Данная четырехкомпонентная система включает следующие трехкомпонентные системы: $\text{CaSO}_4 - (\text{CaHCO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4 - \text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$; и $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Относительно хорошо изучены методом растворимости система $\text{CaSO}_4 - \text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$, другие две системы согласно [38-41] не исследованы и для них приняты эвтоническое строение. Характерные этим системам невариантные точки представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3.

Невариантные точки системы $\text{CaSO}_4 - \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$
при 0°C на уровне трехкомпонентного состава

Система	Невариантная точка	Равновесные твёрдые фазы
$\text{CaSO}_4 - \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$	E_1^3	$\Gamma_{\text{II}} + \text{Ca}\Gamma$
$\text{CaSO}_4 - \text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$	E_2^3	$\Gamma_{\text{II}} + \Phi_0$
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$	E_3^3	$\text{Ca}\Gamma + \Phi_0$

По этим данным построена диаграмма фазовых равновесий системы $\text{CaSO}_4 - \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 0°C на уровне трехкомпонентного состава в виде развернутой трехгранной призмы (рисунок 2.3.).

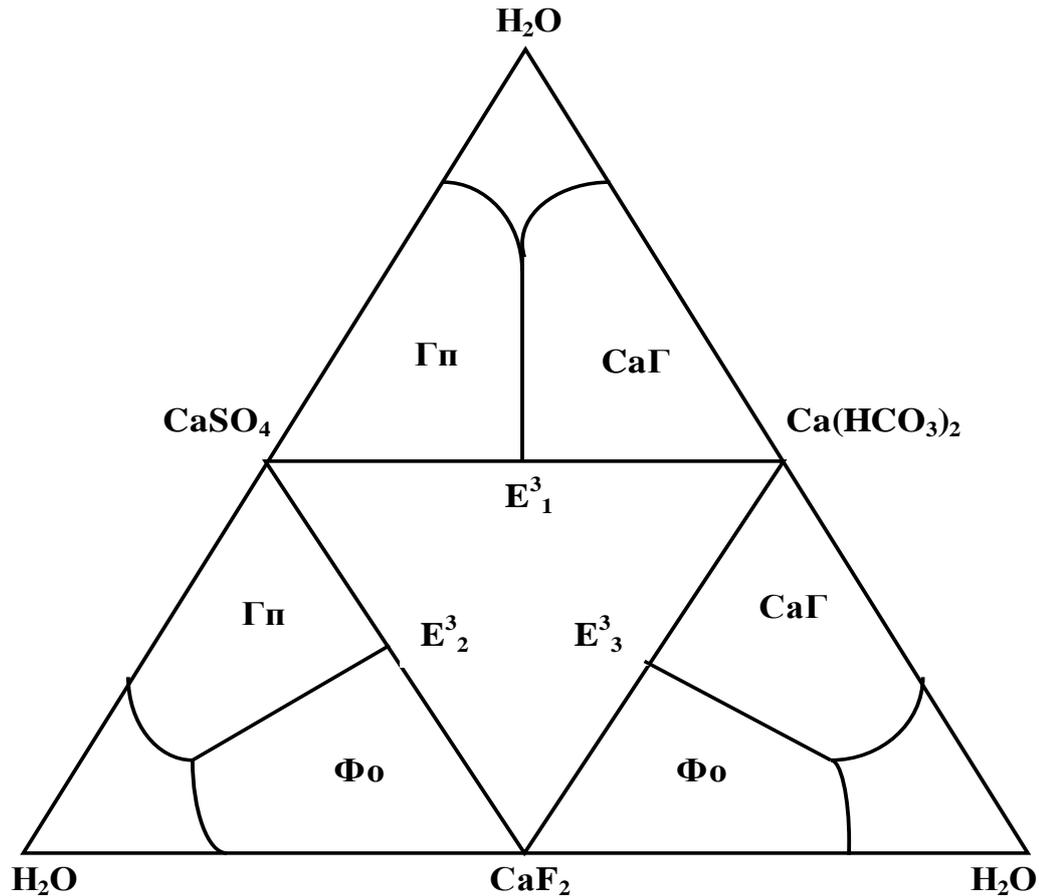


Рисунок 2.3. «Развёртка» диаграммы фазовых равновесий системы $\text{CaSO}_4 - \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 0°C на уровне трёхкомпонентного состава

Для построения диаграммы фазовых равновесий системы $\text{CaSO}_4 - \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 0°C методом трансляции на уровне четырехкомпонентного состава использовали данных уровня трехкомпонентного состава.

На уровень четырехкомпонентного состава моновариантные кривые, образованные при трансляции инвариантных точек уровня трехкомпонентного состава, взаимно пересекаясь образуют инвариантные точки уровня четырехкомпонентного состава. Реализация этого процесса схематически показана на рисунке 2.4.

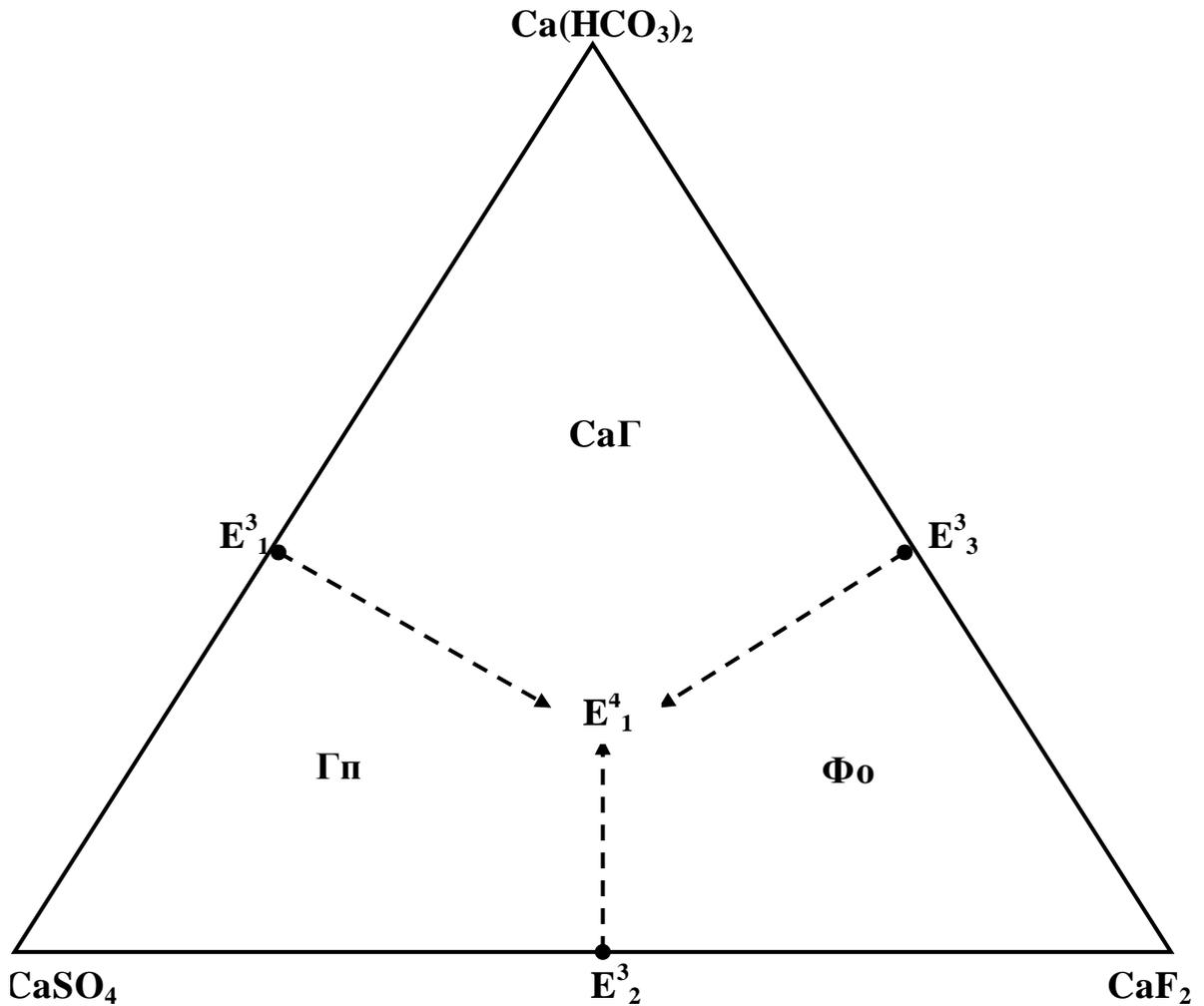


Рисунок 2.4. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы $\text{CaSO}_4\text{--Ca(HCO}_3)_2\text{--CaF}_2\text{--H}_2\text{O}$ при $0\text{ }^\circ\text{C}$ на уровне четырёхкомпонентного состава

Трансляция невариантных точек уровня трехкомпонентного состава на уровень четырехкомпонентного состава отражена в виде пунктирной линии во внутрь треугольника. На уровень четырехкомпонентного состава моновариантные кривые, образованные в результате трансляции невариантных точек уровня трехкомпонентного состава, взаимно пересекаясь (согласно законам топологии и с соблюдением правило фаз) образуют соответствующие невариантные точки уровня четырехкомпонентного состава. Математически это можно выразить так:



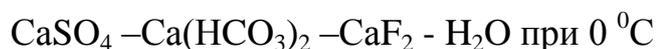
Обнаруженная невариантная точка уровня четырёхкомпонентного состава образуется путем «сквозной» трансляции.

Системе также характерно наличие 3 моновариантных кривых двунасыщения. Фазовый состав осадков в них идентичен фазовому составу соответствующих невариантных точек уровня трехкомпонентного состава.

На диаграмме также отражены контуры полей кристаллизации отдельных фаз (дивариантные поля), которые имеют следующий вид (таблица 2.4.)

Таблица 2.4.

Равновесные твёрдые фазы и контуры дивариантных полей системы



№ п/п	Равновесные твёрдые фазы полей	Контуры полей на диаграмме (рис.2.4.)
1.	Гп	
2.	CaГ	
3.	Фo	

2.3. Четырёхкомпонентная система Na,Ca//HCO₃,F–H₂O [58]

Данная четырёхкомпонентная система включает следующие трехкомпонентные системы: NaHCO₃ –Ca(HCO₃)₂ –H₂O; NaHCO₃ –NaF –H₂O; Ca(HCO₃)₂ –CaF₂ –H₂O и NaF – CaF₂ –H₂O. На уровне трехкомпонентного состава она характеризуется наличием следующих невариантных точек с равновесными твёрдыми фазами [41,58] (таблица 2.5.).

Таблица 2.5.

Нонвариантные точки системы $\text{Na,Ca//HCO}_3\text{,F-H}_2\text{O}$ при 0°C
на уровне трехкомпонентного состава

Система	Нонвариантная точка	Равновесные твёрдые фазы
$\text{NaHCO}_3 - \text{Ca(HCO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$	E_1^3	Нх+СаГ
$\text{NaF} - \text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$	E_2^3	Во + Фо
$\text{NaHCO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$	E_3^3	Нх + Во
$\text{Ca(HCO}_3)_2 - \text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O}$	E_4^3	СаГ + Фо

При переходе системы на уровень четырехкомпонентного состава (например, при добавлении недостающего четвертого компонента в любой из приведенных в таблицы 2.5 трехкомпонентных систем) геометрические образы трехкомпонентных систем трансформируются (увеличивают свою размерность на единицу) и транслируясь в область четырехкомпонентного состава формируют её геометрические образы.

По данным таблицы 2.5 построена диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Na,Ca//HCO}_3\text{,F-H}_2\text{O}$ при 0°C для уровня трехкомпонентного состава в виде развернутой призмы (рисунок 2.5.).

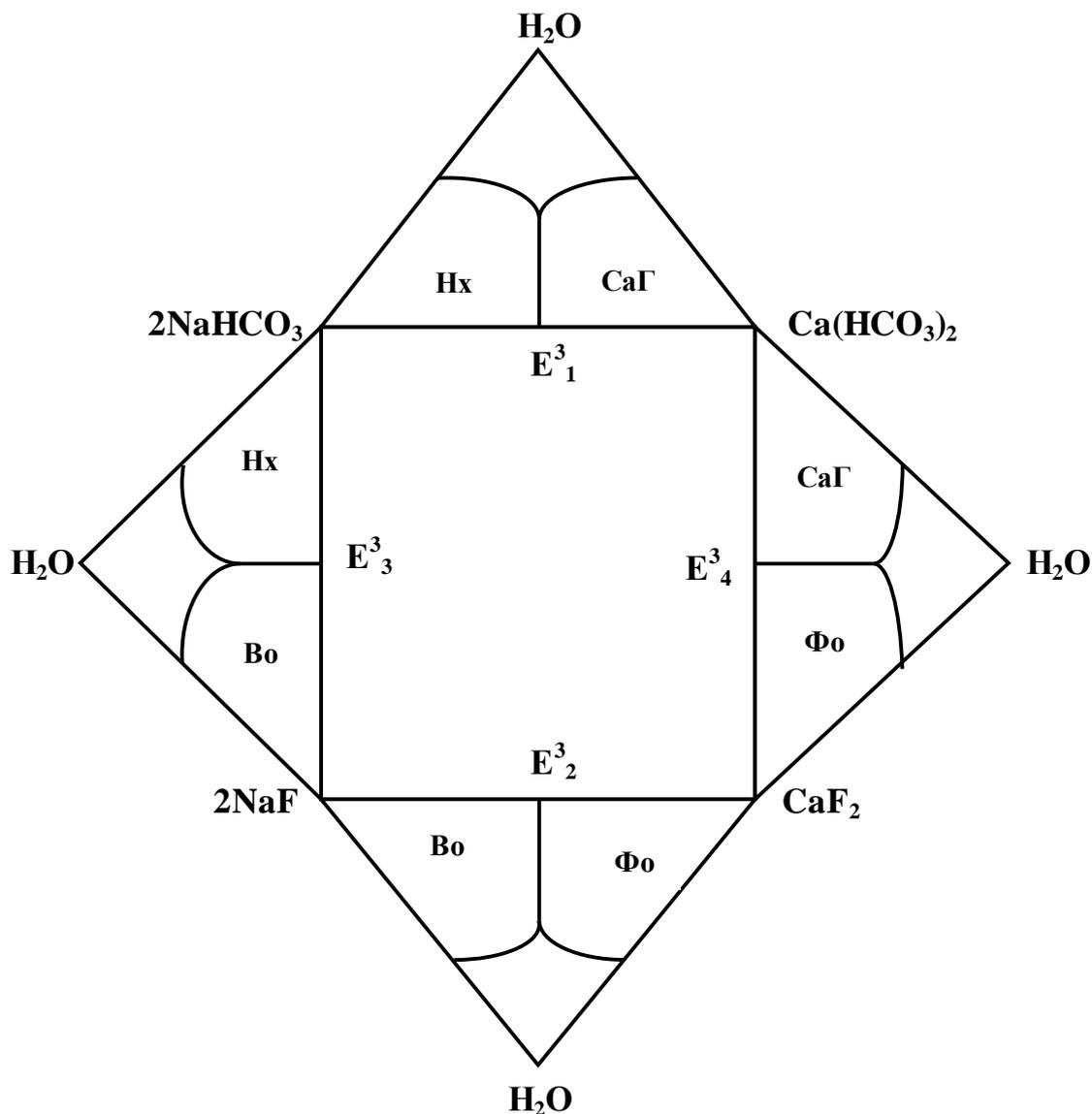
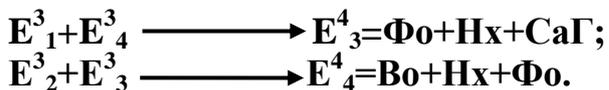


Рисунок 2.5. «Развёртка» диаграммы фазовых равновесий системы Na,Ca//HCO₃,F–H₂O при 0 °С на уровне трехкомпонентного состава

На рисунок 2.5. приведена диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//HCO₃,F –H₂O на уровне трехкомпонентного состава при 0 °С, в виде четырехгранной развернутой призмы. На этом уровне компонентности она характеризуется 4 невариантными точками.

При трансляции тройных невариантных точек на уровень четверного состава, образуются следующие четверные невариантные точки с равновесными твердыми фазами:



Солевая часть схематической диаграммы [21] фазовых равновесий системы $\text{Na,Ca//HCO}_3\text{,F} - \text{H}_2\text{O}$ при 0°C на уровне четырехкомпонентного состава, построенная методом трансляции, представлена на рисунке 2.6. Из рисунка 2.6. видно, что две четверные неинвариантные точки (E_3^4 и E_4^4) образованы по типу «сквозной» трансляции.

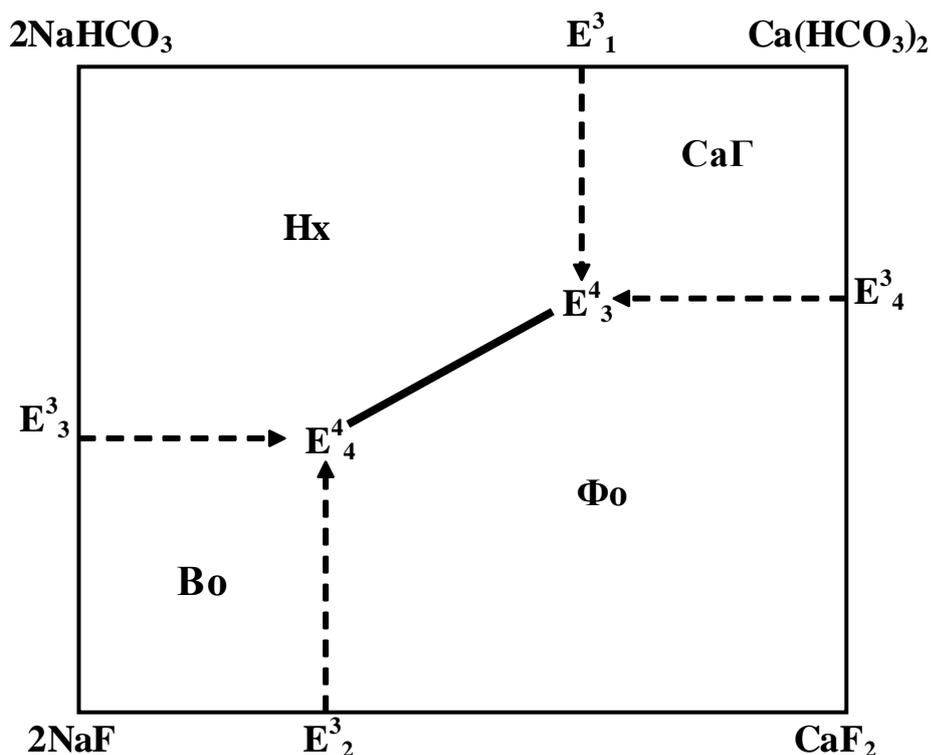


Рисунок 2.6. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Na,Ca//HCO}_3\text{,F-H}_2\text{O}$ при 0°C на уровне четырехкомпонентного состава

Как видно из рисунка 2.6 для исследуемой системы при 0°C кроме 4 дивариантных полей однонасыщения (равновесные твёрдые фазы приведены на рисунке 2.6.) и 2 неинвариантных точек тринасыщения (фазовый состав осадков приведен выше), характерно также наличие 5 моновариантных кривых двунасыщения. Из пяти моновариантных кривых четыре образованы в результате трансляции тройных неинвариантных точек на уровень четырехкомпонентного состава и их фазовый состав осадков идентичен фазовому составу соответствующих тройных точек. Они

отмечены пунктирными линиями со стрелкой, указывающая на направления трансляции. Одна моновариантная кривая проходит между инвариантными точками уровня четырёхкомпонентного состава (она отмечена полужирной сплошной линией) и имеет следующий фазовый состав осадков:



Перечень равновесных твёрдых фаз дивариантных полей и их контуры приведены в таблице 2.6.

Таблица 2.6.

Равновесные твёрдые фазы и контуры дивариантных полей системы
Na,Ca//HCO₃,F–H₂O при 0 °С

№ п/п	Равновесные твёрдые фазы полей	Контур полей на диаграмме (рис.2.6.)
1.	Нх	
2.	Во	
3.	CaГ	
4.	Фo	

2.4. Четырехкомпонентная система Na,Ca//SO₄,HCO₃–H₂O [50]

Данная четырехкомпонентная взаимная система включает следующие трехкомпонентные системы: Na₂SO₄–CaSO₄–H₂O; NaHCO₃–Ca(HCO₃)₂–H₂O; Na₂SO₄–NaHCO₃–H₂O; CaSO₄–Ca(HCO₃)₂–H₂O. Характерные для них невариантные точки с соответствующими равновесными твёрдыми фазами взяты из [38-41,50] и представлены в таблице 2.7.

Таблица 2.7.

Невариантные точки системы Na,Ca//SO₄,HCO₃–H₂O
при 0 °С на уровне трехкомпонентного состава

Невариантные точки	Равновесные твёрдые фазы	Невариантные точки	Равновесные твёрдые фазы
Система Na ₂ SO ₄ -CaSO ₄ -H ₂ O		Система NaHCO ₃ -Ca(HCO ₃) ₂ -H ₂ O	
E ₁ ³	Мб+Гп	E ₃ ³	Нх+СаГ
Система Na ₂ SO ₄ -NaHCO ₃ -H ₂ O		Система CaSO ₄ -Ca(HCO ₃) ₂ -H ₂ O	
E ₂ ³	Мб+Нх	E ₄ ³	СаГ+Гп

По этим данным построена диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,HCO₃–H₂O при 0 °С для уровня трехкомпонентного состава в виде развернутой трехгранной призмы (рисунок 2.7.).

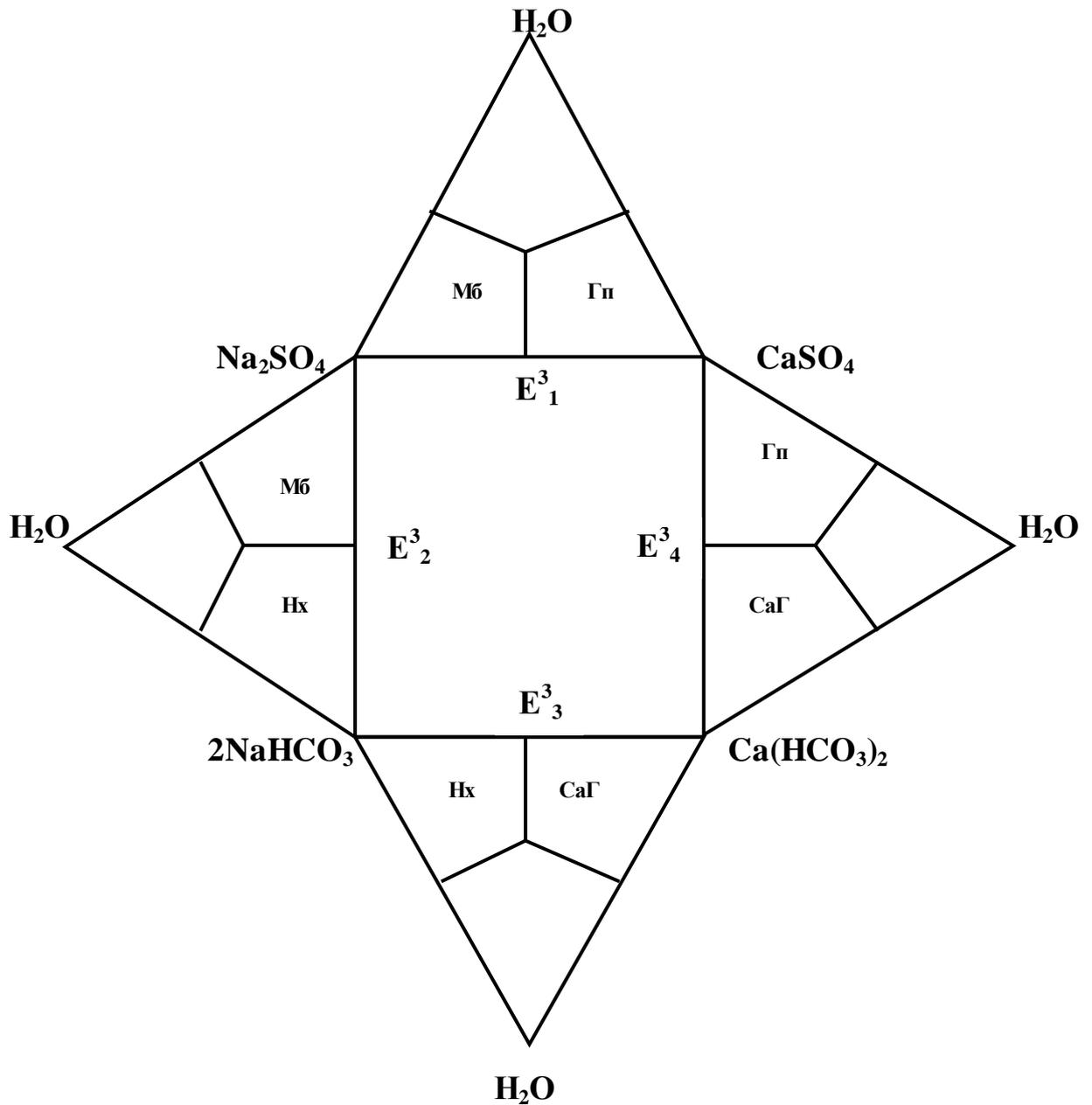


Рисунок 2.7. «Развёртка» диаграммы фазовых равновесий системы $\text{Na, Ca//SO}_4, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при $0\text{ }^\circ\text{C}$ на уровне трехкомпонентного состава

На рисунке 2.8. приведена схематическая [21] замкнутая диаграмма фазовых равновесий четырехкомпонентной системы $\text{Na, Ca//SO}_4, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при $0\text{ }^\circ\text{C}$ на уровне четырехкомпонентного состава на основе литературных данных и с применением метода трансляции. Она проецирована на основе четырехгранной призмы, которая была использована для изображения

схематической диаграммы фазовых равновесий исследуемой системы на уровне трехкомпонентного состава (рисунок 2.7.). На ней отражены все возможные геометрические образы: 2 нонвариантных точек, 4 дивариантных полей и 5 моновариантных кривых, которые имеют различную природу образования [22-23,50]. Нонвариантные точки данной системы на уровне четырехкомпонентного состава имеют следующий состав равновесных твёрдых фаз:

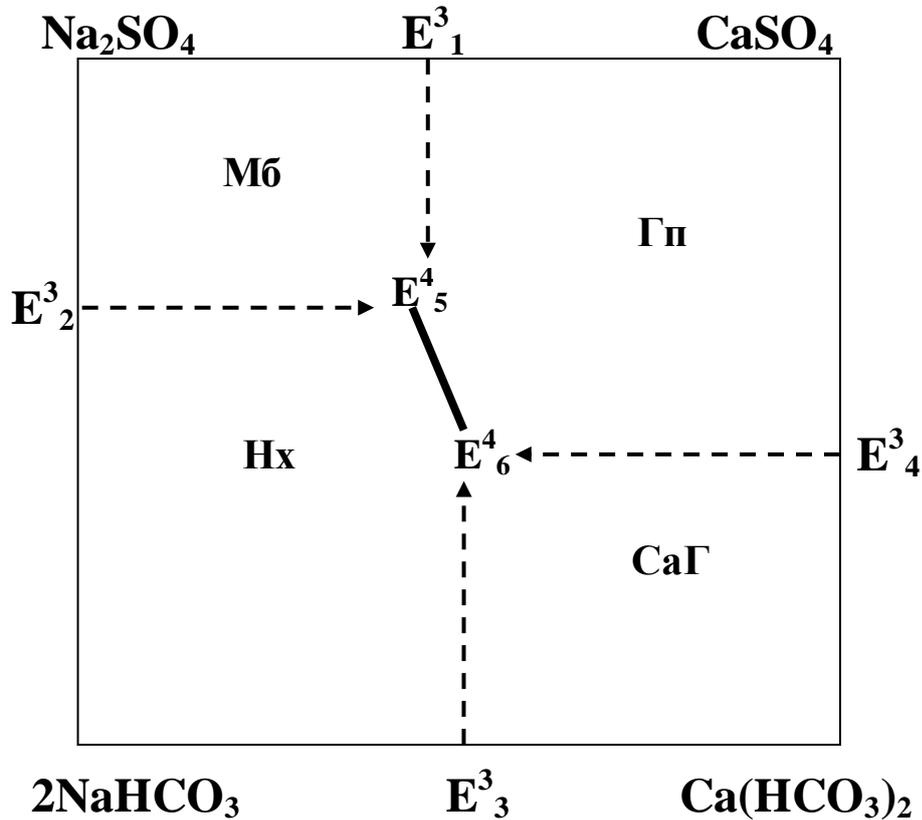
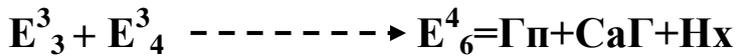
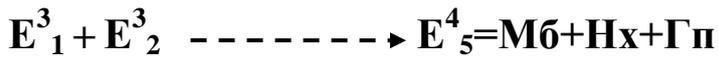


Рисунок 2.8. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,HCO₃-H₂O при 0⁰C на уровне четырехкомпонентного состава

Фазовый состав моновариантных кривых, образованных в результате трансляции инвариантных точек уровня трехкомпонентного состава, идентичен фазовому составу соответствующих инвариантных точек из которых они транслированы. Фазовый состав равновесных твёрдых фаз моновариантной кривой, проходящая между четверными инвариантными точками, таков:



Контур дивариантных полей кристаллизующихся индивидуальных твёрдых фаз таковы (таблица 2.8.):

Таблица 2.8.

Равновесные твёрдые фазы и контуры дивариантных полей
системы Na,Ca//SO₄,HCO₃ –H₂O при 0 °С

Равновесные твёрдые фазы полей	Контур полей на диаграмме (рис.2.8.)	Равновесные твёрдые фазы полей	Контур полей на диаграмме (рис.2.8.)
Мб	$\begin{array}{c} \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ ————— } E_1^3 \\ \\ E_2^3 \text{ - - - - - } \rightarrow E_5^4 \\ \\ 2\text{NaHCO}_3 \text{ ————— } E_3^3 \end{array}$	Гп	$\begin{array}{c} E_1^3 \text{ ————— } \text{CaSO}_4 \\ \\ E_5^4 \text{ ————— } E_6^4 \leftarrow \text{ - - - - } E_4^3 \\ \\ E_3^3 \text{ ————— } \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \end{array}$
Нх	$\begin{array}{c} E_2^3 \text{ - - - - } \rightarrow E_5^4 \text{ ————— } E_6^4 \\ \\ 2\text{NaHCO}_3 \text{ ————— } E_3^3 \end{array}$	СаГ	$\begin{array}{c} E_6^4 \leftarrow \text{ - - - - } \text{ - - - - } E_4^3 \\ \\ E_3^3 \text{ ————— } \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \end{array}$

2.5. Четырехкомпонентная система Na,Ca//SO₄,F–H₂O [54]

Данная четырехкомпонентная система включает следующие трехкомпонентные системы: Na₂SO₄–CaSO₄–H₂O; Na₂SO₄–NaF–H₂O; CaSO₄–CaF₂–H₂O и NaF–CaF₂–H₂O. Характерные для них неинвариантные точки с соответствующими равновесными твердыми фазами взяты из [38-41,54-55] и скомпонованы в таблица 2.9.

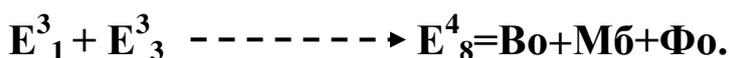
Таблица 2.9.

Неинвариантные точки системы Na,Ca//SO₄,F–H₂O при 0 °С на уровне трехкомпонентного состава

Система	Неинвариантная точка	Равновесные твердые фазы
NaF – Na ₂ SO ₄ – H ₂ O	E ₁ ³	Во + Мб
CaF ₂ – CaSO ₄ – H ₂ O	E ₂ ³	Фо + Гп
NaF – CaF ₂ – H ₂ O	E ₃ ³	Во + Фо
Na ₂ SO ₄ – CaSO ₄ – H ₂ O	E ₄ ³	Мб + Гп

По этим данным построена схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,F – H₂O при 0 °С для уровня трехкомпонентного состава в виде развернутой трехгранной призмы (рисунок 2.9.).

Трансляция тройных неинвариантных точек даёт следующие четверные точки:



На основании этих данных построена схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,F – H₂O при 0 °С для уровня четырехкомпонентного состава (Рисунок 2.10).

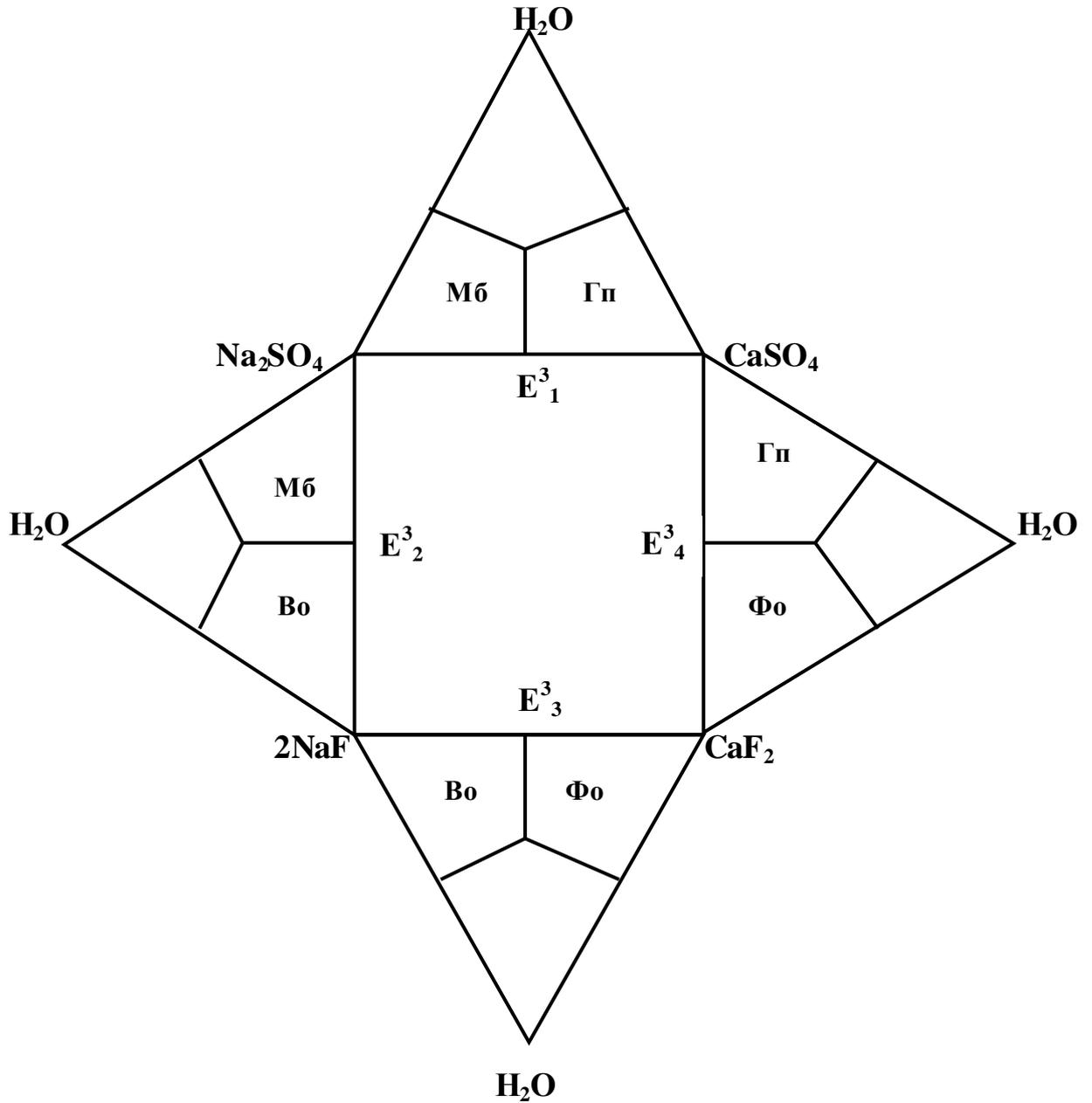


Рисунок 2.9. «Развёртка» диаграммы фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄, F-H₂O при 0 °C на уровне трехкомпонентного состава

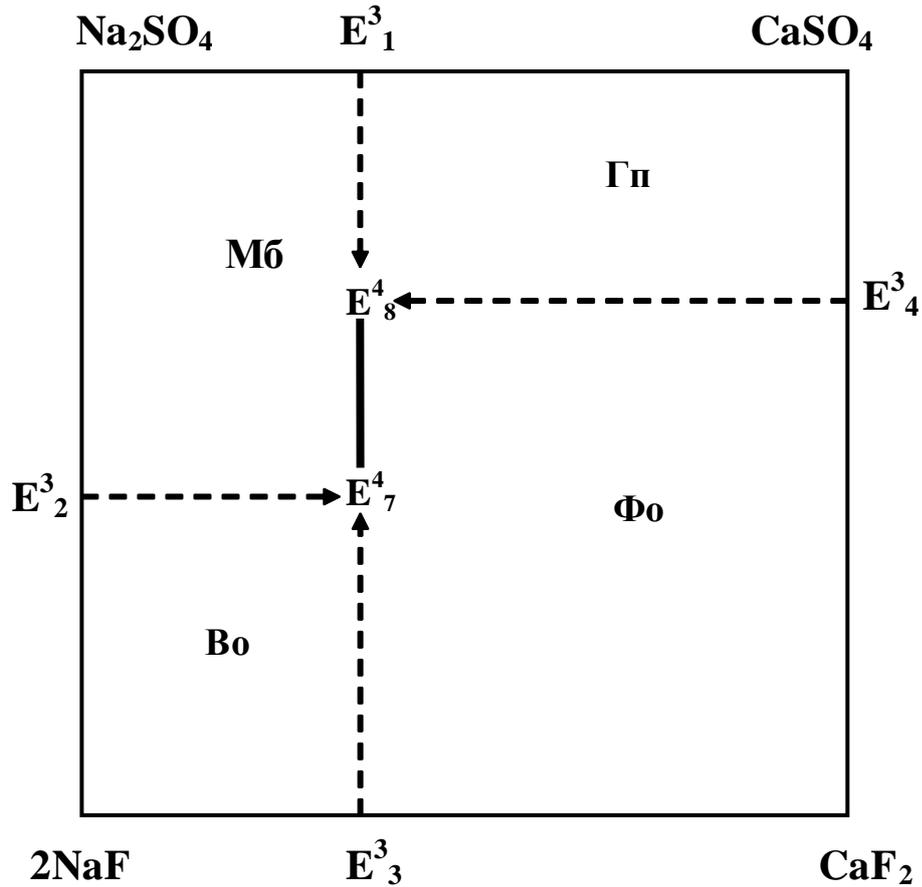
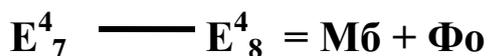


Рисунок 2.10. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,F–H₂O при 0 °С на уровне четырёхкомпонентного состава

Как видно из рисунка 2.10. система Na,Ca//SO₄,F–H₂O при 0 °С характерно наличие 5 моновариантных кривых, 4 из которых образовано при трансляции тройных неинвариантных точек. Их фазовый состав осадков идентичен фазовому составу транслированных тройных точек. Одна кривая проходит между четверными точками и характеризуется следующим фазовым составом осадков:



Контуры дивариантных полей кристаллизации индивидуальных твердых фаз системы Na,Ca//SO₄,F–H₂O при 0 °С на диаграмме выглядит так (таблица 2.10.):

Равновесные твёрдые фазы и контуры дивариантных полей
системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 0 °С

Равновесные твёрдые фазы полей	Контур полей на диаграмме (рис.2.10.)	Равновесные твёрдые фазы полей	Контур полей на диаграмме (рис.2.10.)
Мб		Гп	
Во		Фo	

2.6. Пятикомпонентная система Na,Ca//SO₄,HCO₃,F–H₂O [89]

Согласно полученных нами данных методом трансляции система Na,Ca//SO₄,HCO₃,F–H₂O на уровне четырехкомпонентного состава характеризуется следующими нонвариантными точками с соответствующим фазовым составом осадков (таблица 2.11).

Таблица 2.11.

Нонвариантные точки системы Na,Ca//SO₄,HCO₃,F–H₂O при 0 °С
на уровне четырёхкомпонентного состава

Система	Нонвариантная точка	Равновесные твёрдые фазы
Na ₂ SO ₄ – NaHCO ₃ – NaF – H ₂ O	E ₁ ⁴	Мб + Нх + Во
CaSO ₄ – Ca(HCO ₃) ₂ – CaF ₂ – H ₂ O	E ₂ ⁴	Гп + СаГ + Фо
Na,Ca //HCO ₃ ,F–H ₂ O	E ₃ ⁴	Фо + СаГ + Нх
	E ₄ ⁴	Во+ Фо + Нх
Na,Ca//SO ₄ ,HCO ₃ – H ₂ O	E ₅ ⁴	Нх+ Мб + Гп
	E ₆ ⁴	Нх +СаГ + Гп
Na,Ca //SO ₄ ,F – H ₂ O	E ₇ ⁴	Во + Мб +Фо
	E ₈ ⁴	Мб+ Фо + Гп

Одна из существенных проблем, при исследовании многокомпонентных систем, является поиск или выбор способа изображения их диаграммы состояния. Специалисты в области исследования многокомпонентных систем решают эту проблему по разному. Наиболее распространенным является способ, когда для этой цели используют призму (рисунок 2.11.), но при этом изображают только солевую часть пятикомпонентной системы.

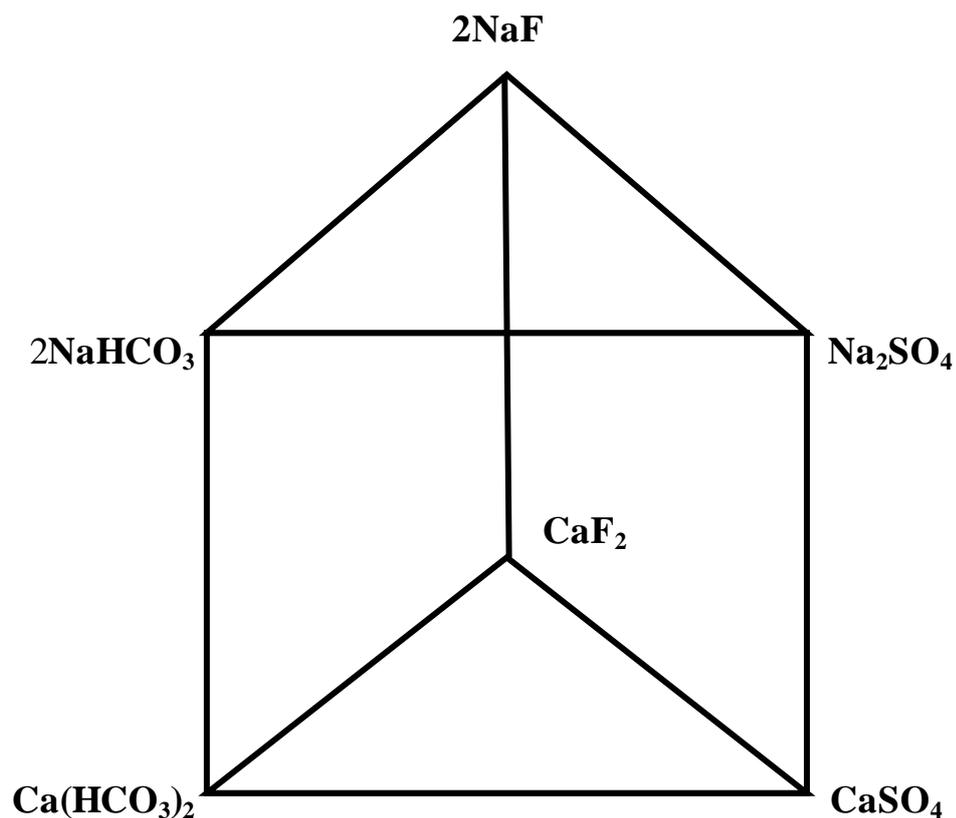


Рисунок 2.11. Геометрическая фигура (призма) для изображения солевой части пятикомпонентной взаимной системы
 $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$

Однако при нанесении на ней соответствующие геометрические образы происходит наложение последних друг на друга, что затрудняет их чтение.

Нами для достижения наглядности рисунка и облегчение её чтения, предложено использовать для изображения фазовых равновесий в пятикомпонентных взаимных системах «развёртку» пятигранной призмы (рисунок 2.12.)

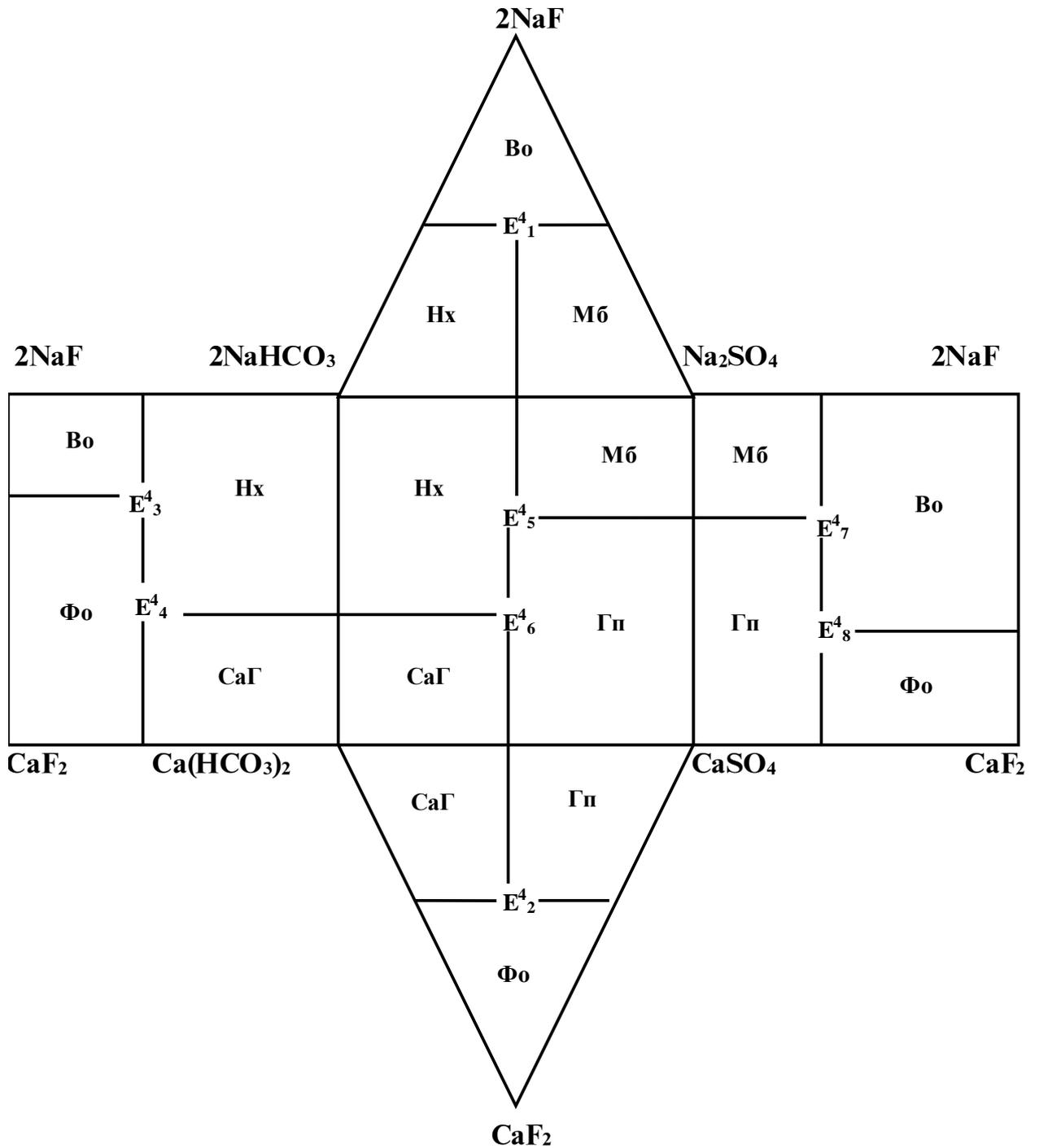


Рисунок 2.12. Диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,HCO₃,F-H₂O при 0 °С на уровне четырёхкомпонентного состава, в виде «развертки» пятигранной призмы

Как видно на «развёртке» удаётся изображать все геометрические образы системы, на данном уровне компонентности, их взаимные расположение и характерные для них фазовые равновесия.

С целью дальнейшей унификации (упрощения) приведенной диаграммы, например объединения идентичных полей кристаллизации равновесных твёрдых фаз, её можно представлять в виде схемы [21]. На схематической диаграмме (рисунок 2.13.) сохраняется полная её информативность: наличие всех геометрических образов, их взаимное расположение и состав равновесных твёрдых фаз.

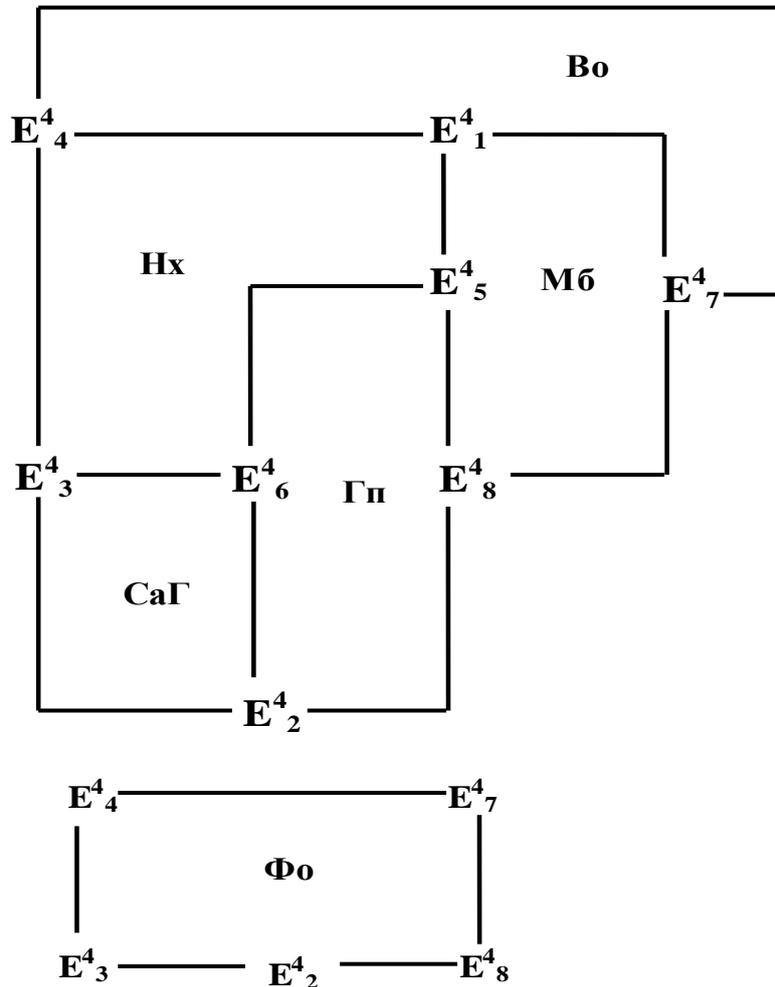


Рисунок 2.13. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,HCO₃,F-H₂O при 0 °C на уровне четырёхкомпонентного состава

Такие схематические диаграммы могут служить основой для изображения исследуемой системы на более высоком уровне компонентности методом трансляции, т.е. применение принципа совместимости элементов строения частных составляющих и общей системы в одной диаграмме [12].

Как видно из таблицы 2.11. в пятикомпонентной системе Na,Ca//SO₄,HCO₃,F-H₂O при 0 °С на уровне четырехкомпонентного состава, характерно наличие 6 дивариантных полей (поля кристаллизации индивидуиальных твёрдых фаз), 16 моновариантных кривых (кривые совместной кристаллизации двух фаз) и 8 нонвариантных точек (точки совместной кристаллизации трех фаз).

Трансляция четверных нонвариантных точек на уровень пятикомпонентного состава приводит к образованию следующих пятерных нонвариантных точек с равновесными твёрдыми фазами:



На рис. 2.14. приведена схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,HCO₃,F-H₂O при 0 °С на уровне пятерного состава, с учетом всех обнаруженных нонвариантных точек.

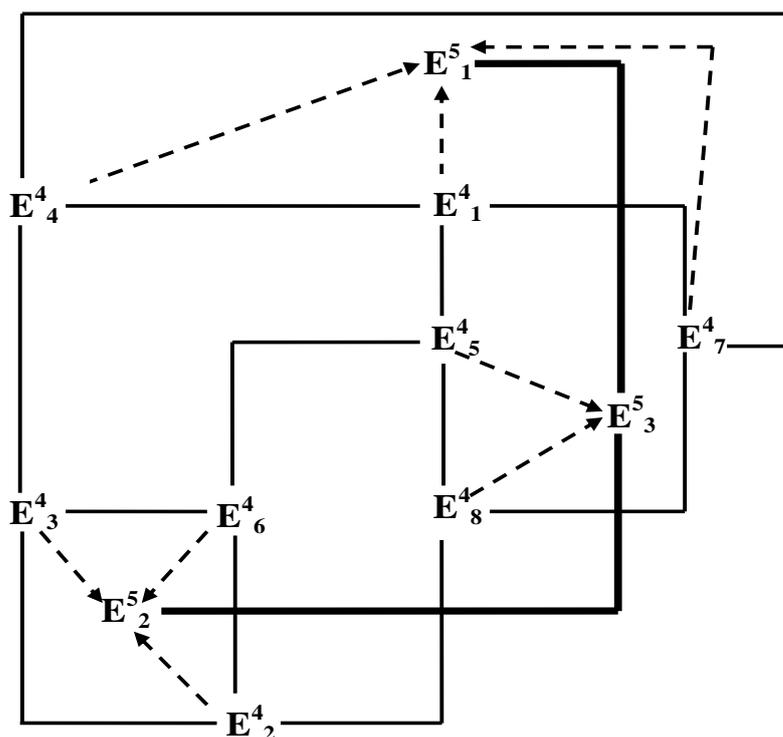


Рисунок 2.14. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$ при $0\text{ }^\circ\text{C}$ на уровне пятикомпонентного состава

Как видно на ней совмещены элементы строения пяти частных составляющих четырехкомпонентных систем и элементы строения общей пятикомпонентной системы (дивариантные поля, моновариантные кривые, нонвариантные точки).

Как видно, исследуемой системе на уровне пятикомпонентного состава при $0\text{ }^\circ\text{C}$ характерно наличие 12 дивариантных полей, 10 моновариантных кривых и 3 нонвариантные точки.

Для удобства чтения построенной методом трансляции схематической диаграммы системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$ при $0\text{ }^\circ\text{C}$, в таблице 2.12. приведены перечень и контуры её дивариантных полей.

Равновесные твёрдые фазы и контуры дивариантных полей системы Na,Ca//SO₄,HCO₃,F– H₂O при 0 °C

Равновесные твёрдые фазы полей	Контуры полей на диаграмме (рис.2.14)	Равновесные твёрдые фазы полей	Контуры полей на диаграмме (рис.2.14)
Во+Нх		Во+Фo	
Мб+Нх		Нх+Фo	
Во+Мб		Нх+CaГ	
CaГ+Фo		Нх+Гп	
CaГ+Гп		Мб+Гп	
Фo+Гп		Фo+Мб	

Анализ дивариантных полей исследуемой системы показывает, что наибольшее число таких полей с другими фазами образуют нахколит (Нх), Флюорит (Фо) гипс (Гп). Это указывает на то, что поля кристаллизации этих соединений занимают значительную часть исследуемой системы при 0 °С.

При решении конкретных практических задач построенная методом трансляции схематическая диаграмма фазовых равновесий исследуемой пятикомпонентной система может быть фрагментирована по областям кристаллизации отдельных индивидуальных соединений на всех уровнях вариантности системы.

На рисунке 2.15. приведён фрагмент изотермы 0 °С фазовых равновесий системы $\text{Na, Ca} // \text{SO}_4, \text{HCO}_3, \text{F}-\text{H}_2\text{O}$ в области парагенеза (совместной кристаллизации) гипса с другими солями.

Фрагментация схематических диаграмм фазовых равновесий, построенных методом трансляции, позволит проанализировать и предсказать пути кристаллизации солей в многокомпонентных смесях на основе состава последних и первоначально выделившихся твёрдых фаз.

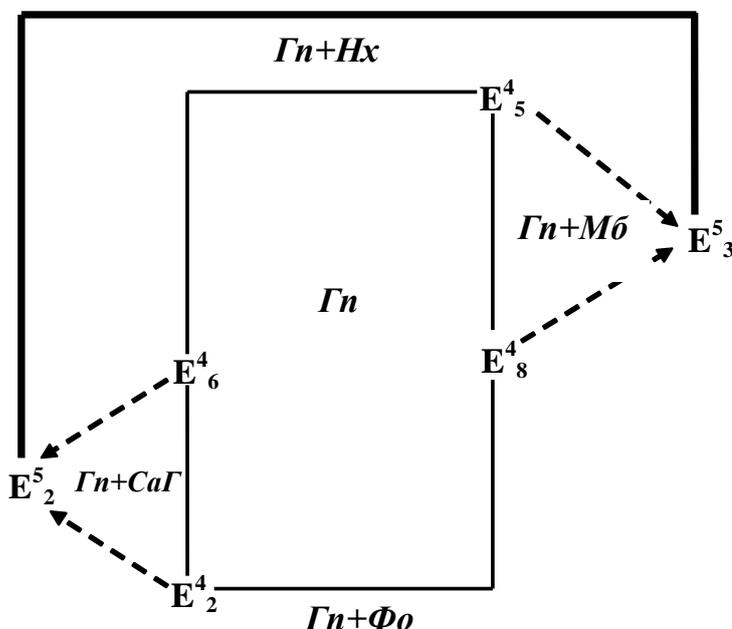


Рисунок 2.15. Фрагмент схематическая диаграммы фазовых равновесий системы $\text{Na, Ca} // \text{SO}_4, \text{HCO}_3, \text{F}-\text{H}_2\text{O}$ при 0 °С на уровне парагенеза гипса с другими солями

В целом, для системы Na,Ca //SO₄,HCO₃,F–H₂O при 0 °С характерно следующее количество дивариантных полей, моновариантных кривых и нонвариантных точек на уровнях четырёхкомпонентного (А) и пятикомпонентного (В) состава:

Уровень компонентности	А	В
Нонвариантные точки	8	3
Моновариантные кривые	12	10
Дивариантные поля	6	12

ГЛАВА III. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ НА ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ОБРАЗАХ, ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ Na,Ca//SO₄,HCO₃,F-H₂O И СОСТАВЛЯЮЩИХ ЕЁ ЧЕТЫРЁХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ ТРАНСЛЯЦИИ ПРИ 25 °С [64,110]

Исследование фазовых равновесий приведённой системы при 25 °С и сопоставление полученных результатов с изотермой 0 °С представляет интерес. Согласно основным принципам физико-химического анализа с повышением температуры возможна полная или частичная дегидратация кристаллогидратов, а также образование новых смешанных или двойных солей, что могут существенно изменить строение диаграммы фазовых равновесий исследуемой системы. Ниже будут приведены результаты исследования фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,HCO₃,F-H₂O и её составляющих четырёхкомпонентных подсистем методом трансляции при 25 °С.

3.1. Четырёхкомпонентная система Na₂SO₄-NaHCO₃-NaF-H₂O [40]

Данная четырёхкомпонентная система включает следующие трехкомпонентные системы: Na₂SO₄ – NaHCO₃– H₂O; Na₂SO₄ –NaF– H₂O и NaHCO₃– NaF– H₂O. Согласно [39-42,47] трехкомпонентные системы Na₂SO₄– NaHCO₃– H₂O, NaHCO₃ – NaF– H₂O при 25 °С, также как при 0 °С, имеют по одной нонвариантной точки, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия между компонентами с образованием новых фаз. В системе Na₂SO₄ –NaF– H₂O с повышением температуры до 25 °С появляется новая фаза - смешанная соль сульфата и фторида натрия NaF·Na₂SO₄, которая известна под названием шейерит (Шр). Это приводит к образованию дополнительных геометрических образов в системе Na₂SO₄ – NaF – H₂O, в частности к появлению второй нонвариантной точки [47]. Таким образом,

фазовый состав неинвариантных точек системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaHCO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$ на уровне трехкомпонентного состава, показана в таблице 3.1.:

Таблица 3.1.

Неинвариантные точки системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaHCO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$
при 25°C на уровне трехкомпонентного состава

Система	Неинвариантная точка	Равновесные твердые фазы
$\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	E_1^3	Мб + Нх
$\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$	E_2^3 E_3^3	Мб + Шр Шр + Во
$\text{NaHCO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$	E_4^3	Нх + Во

Как видно из таблицы, число неинвариантных точек в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$, в связи с образованием новой равновесной фазы Шр, увеличилось.

По показанием таблицы 3.1. построена «развёртка» диаграммы фазовых равновесий четырехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaHCO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C на уровне трёхкомпонентного состава (рисунок 3.1.)

Фазовый состав осадков неинвариантных точек на уровне трехкомпонентного состава исследуемой системы показывает, что в результате их трансляции на уровень четырехкомпонентного состава образуются следующие четверные неинвариантные точки:



Согласно [47] эти неинвариантные точки экспериментально обнаружены методом растворимости, что подтверждает полученных нами данных методом трансляции.

Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaHCO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$ на уровне четырёхкомпонентного состава при 25°C , построенная методом трансляции, приведена на рисунке 3.2. и также рассмотрена в работах [40,47].

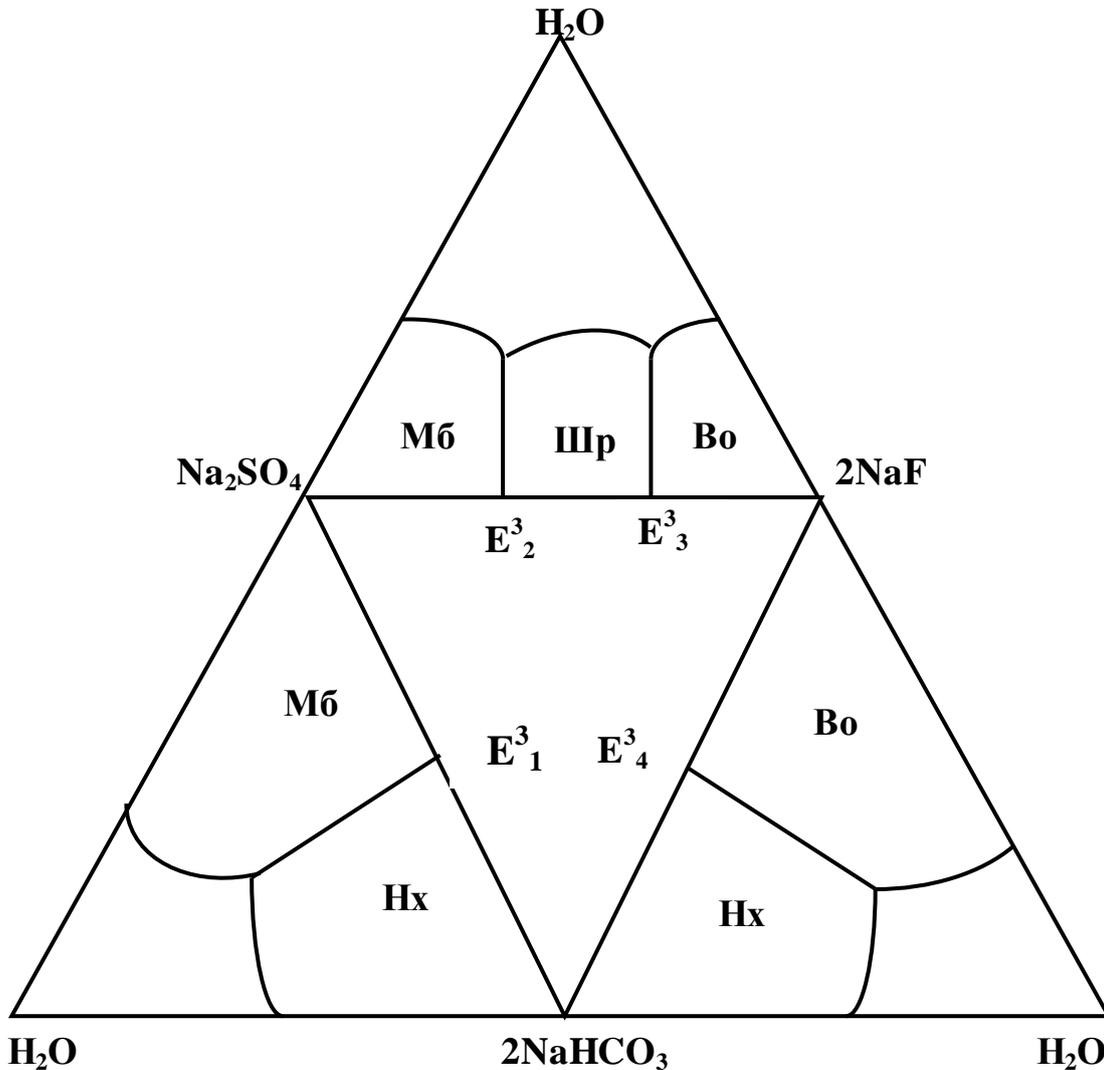


Рисунок 3.1. «Развёртка» диаграммы фазовых равновесий системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaHCO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C на уровне трехкомпонентного состава

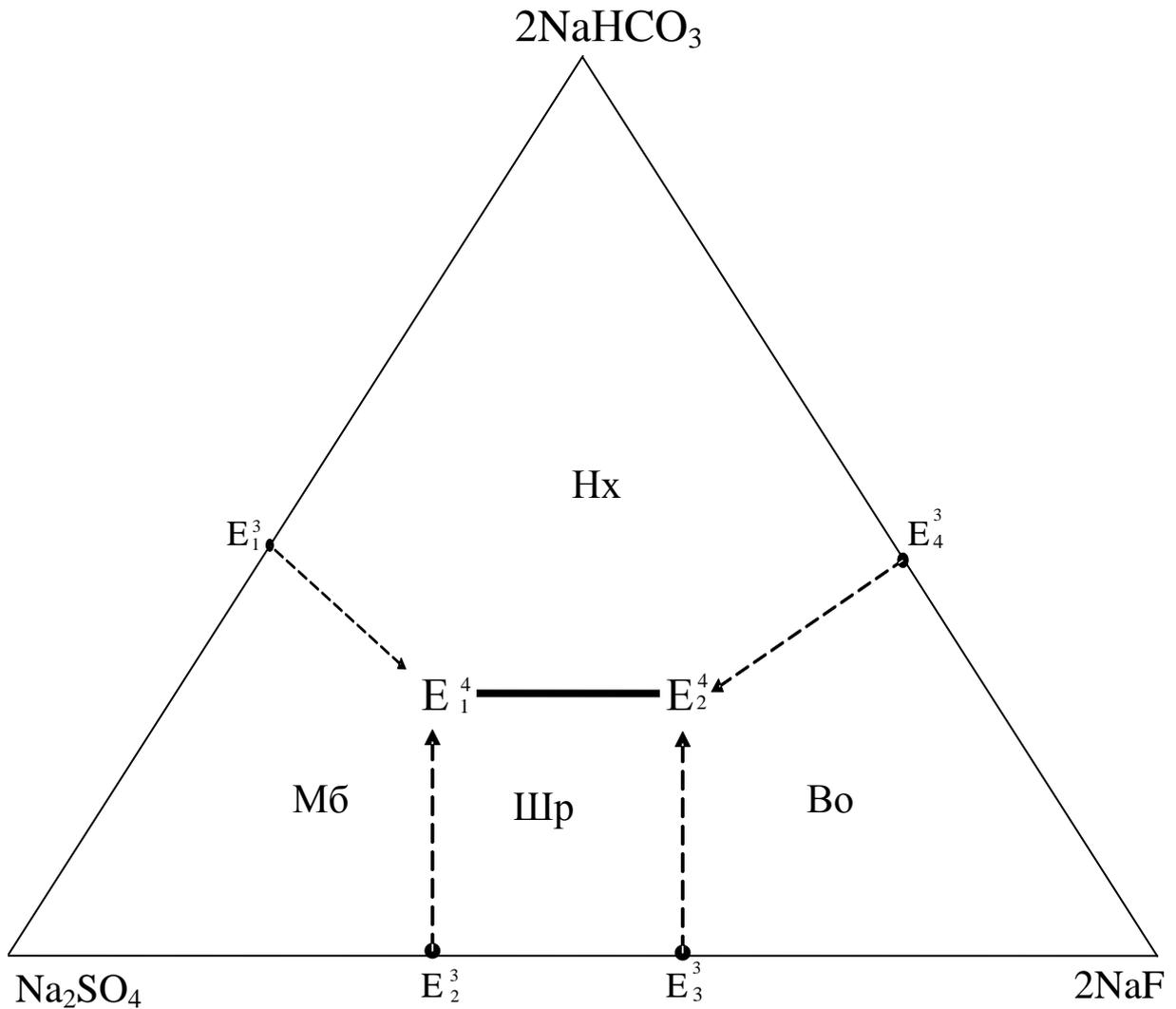


Рисунок 3.2. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaHCO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C на уровне четырёхкомпонентного состава

На диаграмме (рис.3.2.) кроме вышеизложенных неинвариантных точек, отражены также дивариантные поля однонасыщения твёрдыми фазами Mb, Hx, Shp и Bo, а также 5 моновариантных кривых двунасыщения, 4 из которых образованы в результате трансляции неинвариантных точек уровня трёхкомпонентного состава на уровень четырёхкомпонентного состава. Фазовый состав осадков в них идентичен фазовому составу соответствующих

нонвариантных точек уровня трехкомпонентного состава. Одна моновариантная кривая, проходящая между нонвариантными точками уровня четырехкомпонентного состава, характеризуется следующим фазовым составом осадка:



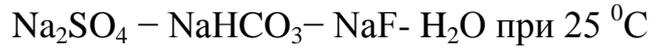
Обнаруженные нами нонвариантные точки (E_1^4 и E_2^4) образованы в результате «сквозной» трансляции [22-23].

Увеличение числа геометрических образов при 25 °С связано с образованием смешанной соли шейрерита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaF}$) от взаимодействия мирабилита с фторидом натрия.

Как видно из построенной диаграммы фазовых равновесий (рисунок 3.2), поля кристаллизации шейрерита и нахколита граничат с полями кристаллизации остальных равновесных фаз, характерных для исследуемой системы при 25 °С. Это свидетельствует о том, что эти поля кристаллизации занимают значительную часть исследуемой системы в приведенных условиях.

Фрагментация построенной методом трансляции схематической диаграммы фазовых равновесий системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaHCO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$ для изотермы 25 °С показывает на следующие контуры дивариантных полей равновесных твердых фаз (таблица 3.2.):

Равновесные твёрдые фазы и контуры дивариантных полей системы



№ п/п	Равновесные твёрдые фазы полей	Контур полей на диаграмме (рис.3.2.)
1.	<i>Мб</i>	
2.	<i>Нх</i>	
3.	<i>Во</i>	
4.	<i>Шр</i>	

Сопоставление количества геометрических образов исследуемой системы при температурах 0 и 25 °С [47] показывает следующее:

	Изотерма 0 °С	изотерма 25 °С
Дивариантные поля	3	4
Моновариантные кривые	3	5
Нонвариантные точки	1	2

3.2. Четырёхкомпонентная система $\text{CaSO}_4 - \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Данная четырехкомпонентная система включает следующие трехкомпонентные системы: $\text{CaSO}_4 - \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4 - \text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$; и $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Согласно [38-39,41-42] Их строение нами принято как простое эвтоническое и, поэтому, имеющие по одной нонвариантной точке (таблица 3.3.).

Таблица 3.3.

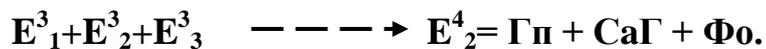
Нонвариантные точки системы $\text{CaSO}_4 - \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$

при 25°C на уровне трехкомпонентного состава

Система	Нонвариантная точка	Равновесные твёрдые фазы
$\text{CaSO}_4 - \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$	E_1^3	$\Gamma_{\text{п}} + \text{Ca}\Gamma$
$\text{CaSO}_4 - \text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$	E_2^3	$\Gamma_{\text{п}} + \Phi_{\text{о}}$
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$	E_3^3	$\Phi_{\text{о}} + \text{Ca}\Gamma$

По этим данным построена диаграмма фазовых равновесий системы $\text{CaSO}_4 - \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C на уровне трехкомпонентного состава в виде развернутой трехгранной призмы (рисунок 3.3.).

В результате трехсторонней сквозной трансляции [22 - 23] тройных нонвариантных точек образуется одна четверная нонвариантная точка с равновесными твердыми фазами.



Графически это показана на рисунок 3.4.

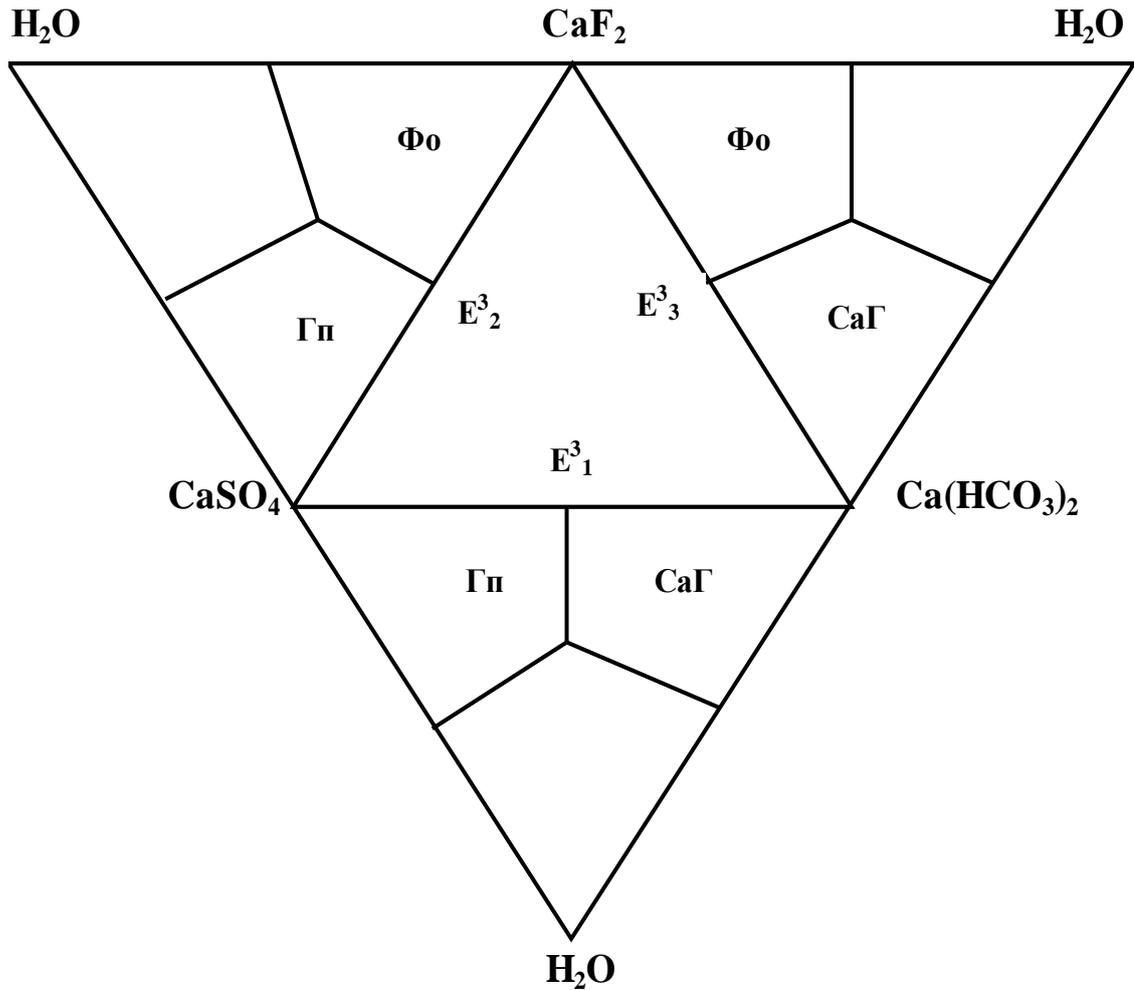


Рисунок 3.3. «Развёртка» диаграммы фазовых равновесий системы $\text{CaSO}_4 - \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C на уровне трёхкомпонентного состава

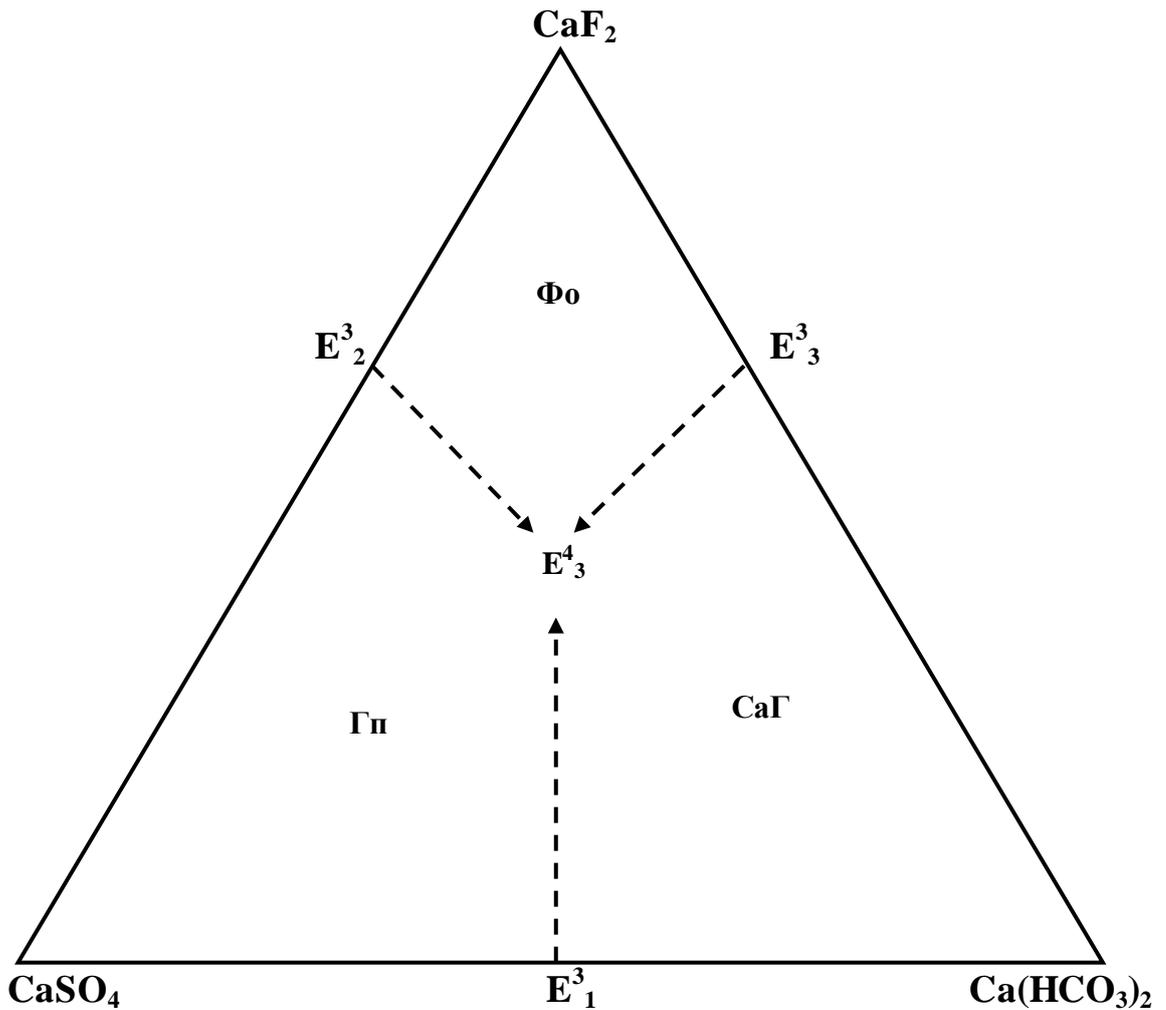
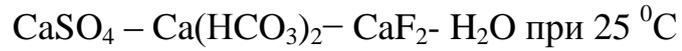


Рисунок 3.4. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы $\text{CaSO}_4 - \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C на уровне четырёхкомпонентного состава

На диаграмме (рисунок 3.4) также отражены контуры полей кристаллизации отдельных фаз (дивариантные поля), которые имеют следующий вид (таблицы 3.4.)

Равновесные твёрдые фазы и контуры дивариантных полей системы



№ п/п	Равновесные твёрдые фазы полей	Контур полей на диаграмме (рис.3.4.)
1	Ф ₀	
2	Г _п	
3	CaГ	

Сопоставление количества геометрических образов исследуемой системы при температурах 0 и 25 °С [47] показывает следующее:

	Изотерма 0 °С	изотерма 25 °С
Дивариантные поля	3	3
Моновариантные кривые	3	3
Нонвариантные точки	1	1

3.3. Четырёхкомпонентная система Na,Ca//HCO₃,F-H₂O [59,88]

Данная четырёхкомпонентная система включает следующие трёхкомпонентные системы: NaHCO₃ – Ca(HCO₃)₂ – H₂O; NaF – CaF₂ – H₂O; NaHCO₃ – NaF – H₂O и Ca(HCO₃)₂ – CaF₂ – H₂O. Согласно [59-60] они хорошо изучены методом трансляции и обнаружены следующие неинвариантные точки с характерными для них равновесными твёрдыми фазами (таблицы 3.5).

Таблица 3.5.

Неинвариантные точки системы Na,Ca//HCO₃,F - H₂O
при 25 °С на уровне трёхкомпонентного состава

Система	Неинвариантная точка	Равновесные твёрдые фазы
NaHCO ₃ – NaF – H ₂ O	E ₁ ³	Hx+Bo
Ca(HCO ₃) ₂ – CaF ₂ – H ₂ O	E ₂ ³	CaГ + Фо
NaHCO ₃ – Ca(HCO ₃) ₂ – H ₂ O	E ₃ ³	Hx + CaГ
NaF – CaF ₂ – H ₂ O	E ₄ ³	Bo+ Фо

По этим данным построена диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//HCO₃,F-H₂O на уровне трёхкомпонентного состава, которая представлена в виде развернутой призмы на рисунке 3.5.

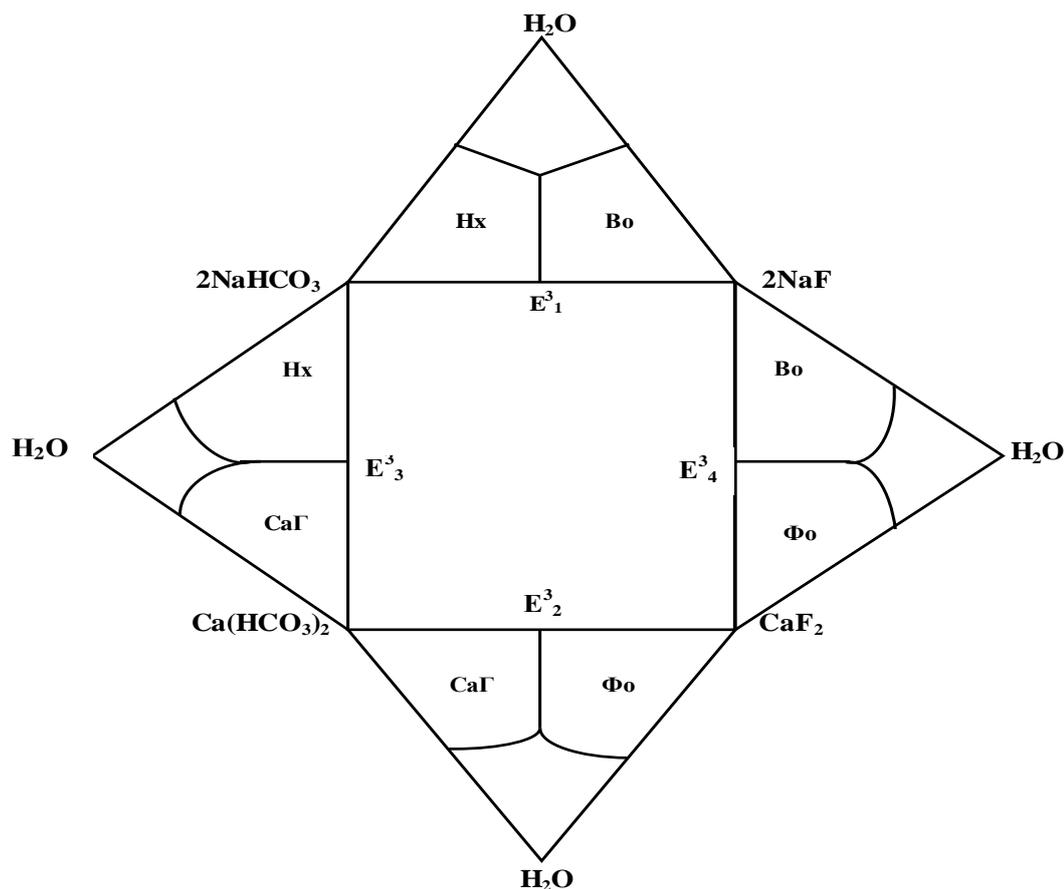


Рисунок 3.5. «Развёртка» диаграммы фазовых равновесий системы Na,Ca//HCO₃,F-H₂O при 25 °С на уровне трехкомпонентного состава

Трансляция невариантных точек уровня трёхкомпонентного состава на уровень четырёхкомпонентного состава, по данным таблицы 3.5, даёт следующие четверные невариантные точки:



Солевая часть схематической диаграммы [21] фазовых равновесий системы Na,Ca//HCO₃, F – H₂O при 25 °С на уровне четырехкомпонентного состава, построенная методом трансляции, представлена на рис. 3.6.

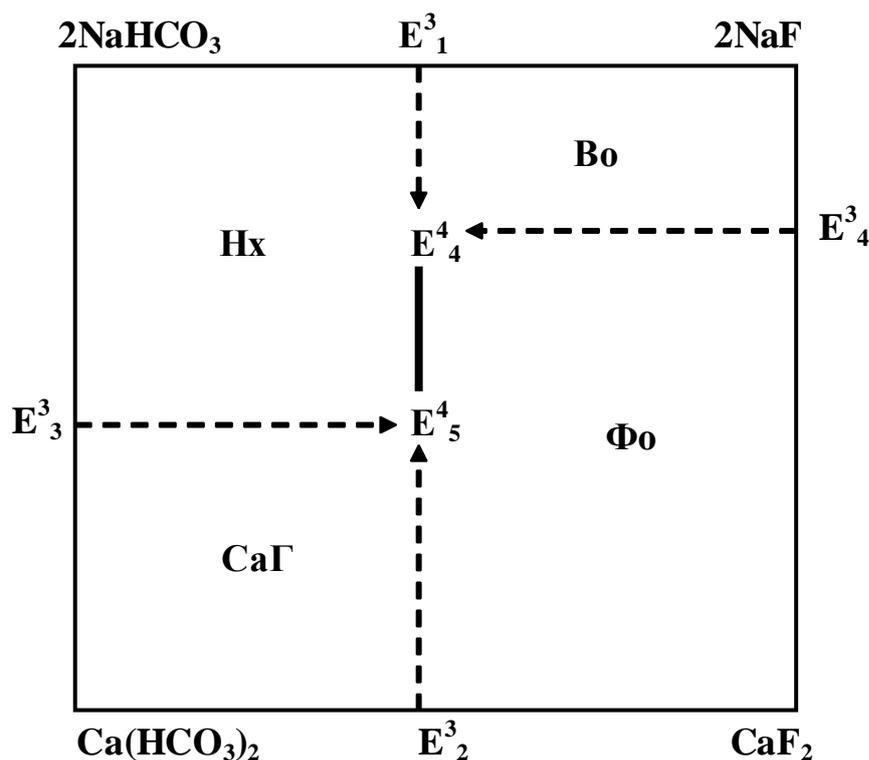


Рисунок 3.6. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//HCO₃,F-H₂O при 25 °С на уровне четырёхкомпонентного состава, построенная методом трансляции

Как видно из рисунка 3.6. исследуемой системе при 25 °С кроме 4 дивариантных полей однонасыщения (равновесные твёрдые фазы приведены на рис.) и 2 нонвариантных точек тринасыщения (фазовый состав осадков приведен выше), характерно также наличие 5 моновариантных кривых двунасыщения. Из пяти моновариантных кривых 4 образованы в результате трансляции тройных нонвариантных точек на уровень четырехкомпонентного состава и их фазовый состав осадков идентичен фазовому составу соответствующих тройных точек. Они отмечены пунктирными линиями со стрелкой, указывающей направления трансляции. Одна моновариантная кривая проходит между нонвариантными точками уровня четырехкомпонентного состава. Она отмечена полужирной сплошной линией и имеет следующий фазовый состав осадков:



В таблице 3.6 представлены перечень равновесных фаз исследуемой системы при 25 °С и контуры полей их кристаллизации.

Таблица 3.6.

Равновесные твёрдые фазы и контуры дивариантных полей системы
Na,Ca//HCO₃,F-H₂O при 25 °С

№ п/п	Равновесные твёрдые фазы полей	Контуры полей на диаграмме (рис.3.6.)
1.	Hx	
2.	CaГ	
3.	Φo	
4.	Bo	

Сопоставление количества геометрических образов исследуемой системы при температурах 0 и 25 °С [47] показывает следующее:

	Изотерма 0 °С	изотерма 25 °С
Дивариантные поля	4	4
Моновариантные кривые	5	5
Нонвариантные точки	2	2

3.4. Четырехкомпонентная система Na,Ca//SO₄,HCO₃–H₂O [51-53]

Данная четырехкомпонентная взаимная система включает следующие трехкомпонентные системы: Na₂SO₄ –CaSO₄ –H₂O; NaHCO₃ –Ca(HCO₃)₂ –H₂O; Na₂SO₄ –NaHCO₃ –H₂O; CaSO₄ – Ca(HCO₃)₂ –H₂O. Характерные для них неинвариантные точки приведены в таблице 3.7. и заимствованы из [51-53].

Таблица 3.7.

Неинвариантные точки системы Na,Ca//SO₄,HCO₃ –H₂O
при 25 °С на уровне трехкомпонентного состава

Система	Неинвариантная точка	Равновесные твёрдые фазы
Na ₂ SO ₄ – CaSO ₄ – H ₂ O	E ₁ ³	Мб + Гб
	E ₂ ³	Гб + Гп
NaHCO ₃ – Ca(HCO ₃) ₂ – H ₂ O	E ₃ ³	СаГ + Нх
Na ₂ SO ₄ – NaHCO ₃ – H ₂ O	E ₄ ³	Мб + Нх
CaSO ₄ – Ca(HCO ₃) ₂ – H ₂ O	E ₅ ³	Гп + СаГ

На основании данных таблицы 3.7 построена диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,HCO₃–H₂O при 25 °С на уровне трехкомпонентного состава, которая в “развёртке” призмы представлена на рисунке 3.7.

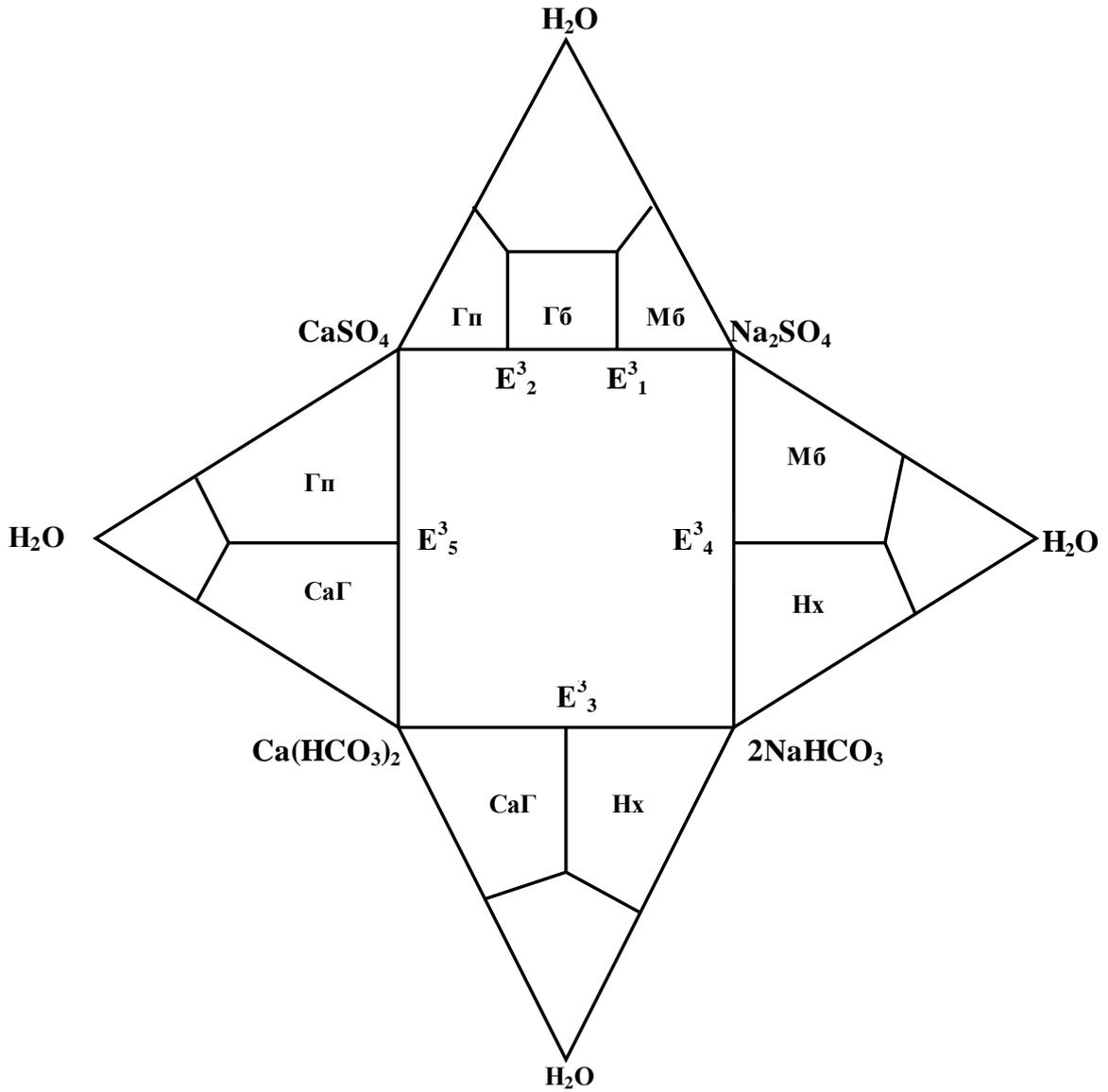
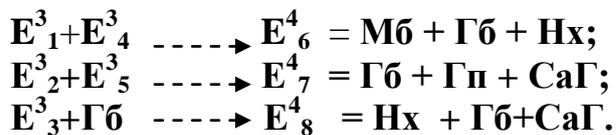


Рисунок 3.7 «Развёртка» диаграммы фазовых равновесий системы
 $\text{Na, Ca//SO}_4, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C на уровне трёхкомпонентного
 состава

При трансляции этих точек на уровень четырехкомпонентного состава, в виде моновариантных кривых и взаимном пересечении последних, согласно [22-23] образуются следующие невариантные точки уровня четырехкомпонентного состава с равновесными твердыми фазами:



На рисунке 3.8. приведена схематическая [21] диаграмма фазовых равновесий четырехкомпонентной системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C , построенная методом трансляции на основе полученных данных. Она проецирована на основании четырехгранной призмы, которая была использована для изображения диаграммы фазовых равновесий исследуемой системы на уровне трехкомпонентного состава (рис. 3.7). На ней отражены все возможные геометрические образы: 3 невариантных точек, 5 дивариантных полей и 7 моновариантных кривых, которые имеют различную природу образования [22-23].

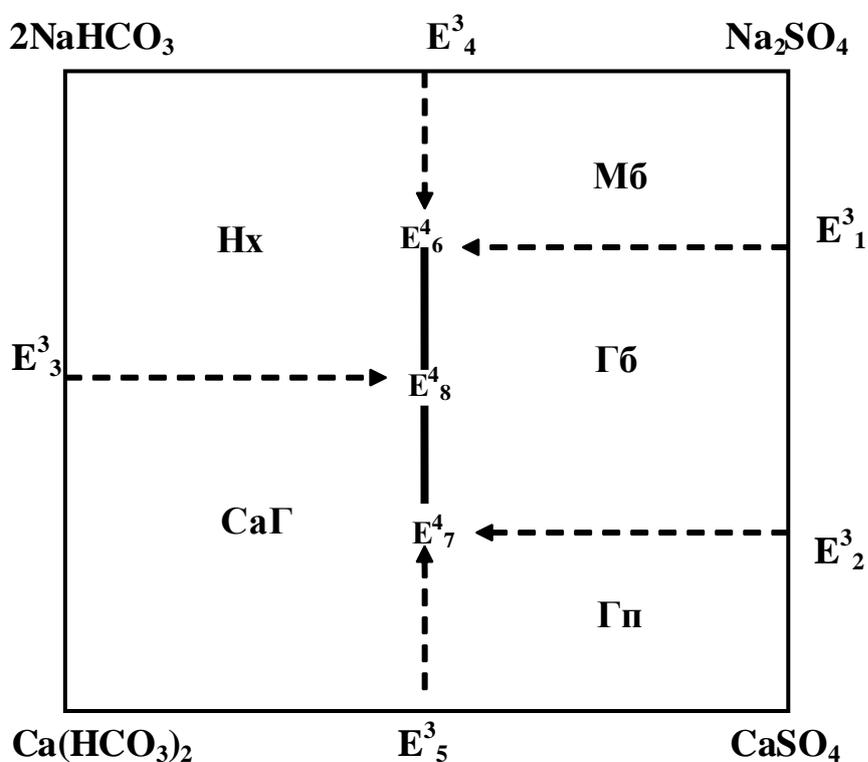


Рисунок 3.8. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, изотермы 25°C построенная методом трансляции

Равновесные твердые фазы дивариантных полей указаны на рисунке 3.8. Равновесные твердые фазы невариантных точек приведены выше. Моновариантные кривые образуются двумя путями. Одни из них образуются

в результате трансляции тройных невариантных точек на уровень четырёхкомпонентного состава. Они отмечены прерывистыми линиями со стрелкой, указывающая на направления трансляции. Их фазовый состав осадков идентичен фазовому составу соответствующих тройных невариантных точек (таблица 3.7.). Другие моновариантные кривые проходят между четверными невариантными точками и характеризуются следующим фазовым составом осадков:



Как показывает строение диаграммы поле кристаллизации глауберита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$) занимает её значительную часть и граничит с 4 других полей. Это свидетельствует о малой растворимости данной фазы в приведенных условиях.

Контуры дивариантных полей кристаллизующихся индивидуальных твёрдых фаз таковы (таблица 3.8.):

Равновесные твёрдые фазы и контуры дивариантных полей
системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

№ п/п	Равновесные твёрдые фазы полей	Контуры полей на диаграмме (рис.3.8.)
1.	Нх	
2.	СаГ	
3.	Мб	
4.	Гб	
5.	Гп	

Сопоставление количества геометрических образов исследуемой системы при температурах 0 и 25°C [47] показывает следующие:

	Изотерма 0°C	изотерма 25°C
Дивариантные поля	4	5
Моновариантные кривые	5	7
Нонвариантные точки	2	3

3.5. Четырехкомпонентная система Na,Ca//SO₄,F-H₂O [43-44]

Данная четырехкомпонентная взаимная система включает следующие трехкомпонентные системы: Na₂SO₄ – CaSO₄ – H₂O, NaF – CaF₂ – H₂O, NaF – Na₂SO₄ – H₂O и CaF₂ – CaSO₄ – H₂O. Характерные для них неинвариантные точки, с соответствующими равновесными твердыми фазами, взяты из [38-39,41-45] и представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9.

Неинвариантные точки системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O
при 25 °С на уровне трехкомпонентного состава

Система	Неинвариантная точка	Равновесные твердые фазы
Na ₂ SO ₄ -CaSO ₄ -H ₂ O	E ₁ ³	Мб + Гб
	E ₂ ³	Гб+Гп
NaF -CaF ₂ -H ₂ O	E ₃ ³	Во+Фо
NaF -Na ₂ SO ₄ -H ₂ O	E ₄ ³	Во+Шр
	E ₅ ³	Шр+Мб
CaF ₂ -CaSO ₄ - H ₂ O	E ₆ ³	Фо+Гп

По этим данным построена диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 25⁰С для уровня трехкомпонентного состава в виде развернутой призмы (рисунок 3.9). Она также рассмотрена в работах [43-45].

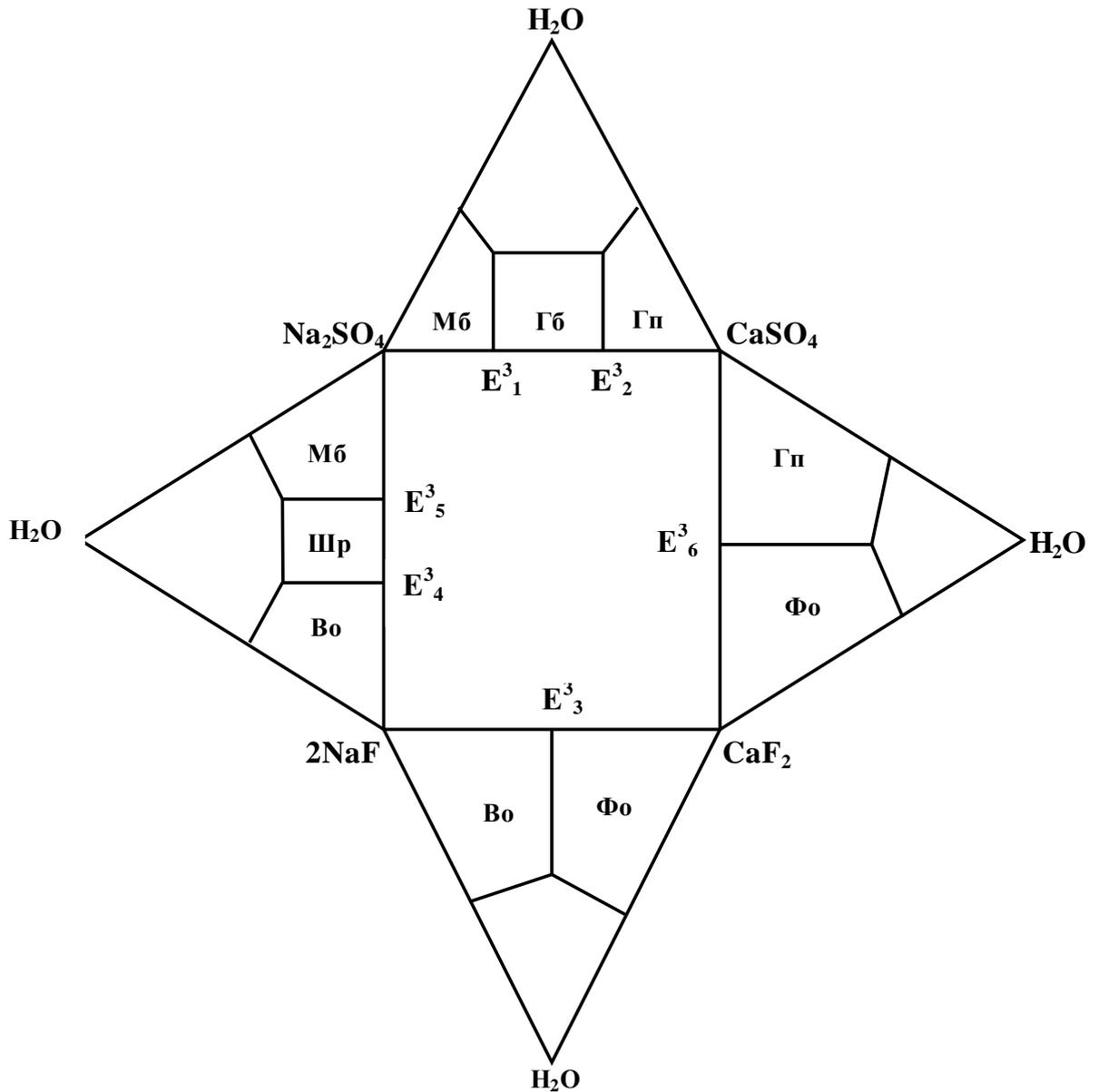


Рисунок 3.9. «Развёртка» диаграммы фазовых равновесий системы $\text{Na, Ca//SO}_4, \text{F-H}_2\text{O}$ при 25°C на уровне трехкомпонентного состава

Трансляция тройных невариантных точек, их трансформация в моновариантные кривые и пересечения последних с образованием четверных невариантных точек в данном случае можно отобразить математически так:



Анализ строения диаграммы, построенная по этим данным показывает, что поля кристаллизации Гб, Шр, Фо не замкнуты. Для их замыкания, методом «промежуточной» трансляции [22 - 23] была найдена четвертная невариантная точка $E^4_{12} = \text{Гб} + \text{Шр} + \text{Фо}$.

Таким образом, из 4 невариантных точек, характерных для системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 25 °С, три ($E^4_9, E^4_{10}, E^4_{11}$) образованы по типу «сквозной» трансляции, одна невариантная точка (E^4_{12}) по типу «промежуточной» трансляции.

На рисунке 3.10. приведена схематическая [21] замкнутая диаграмма фазовых равновесий четырехкомпонентной системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 25 °С на уровне четырехкомпонентного состава, методом трансляции.

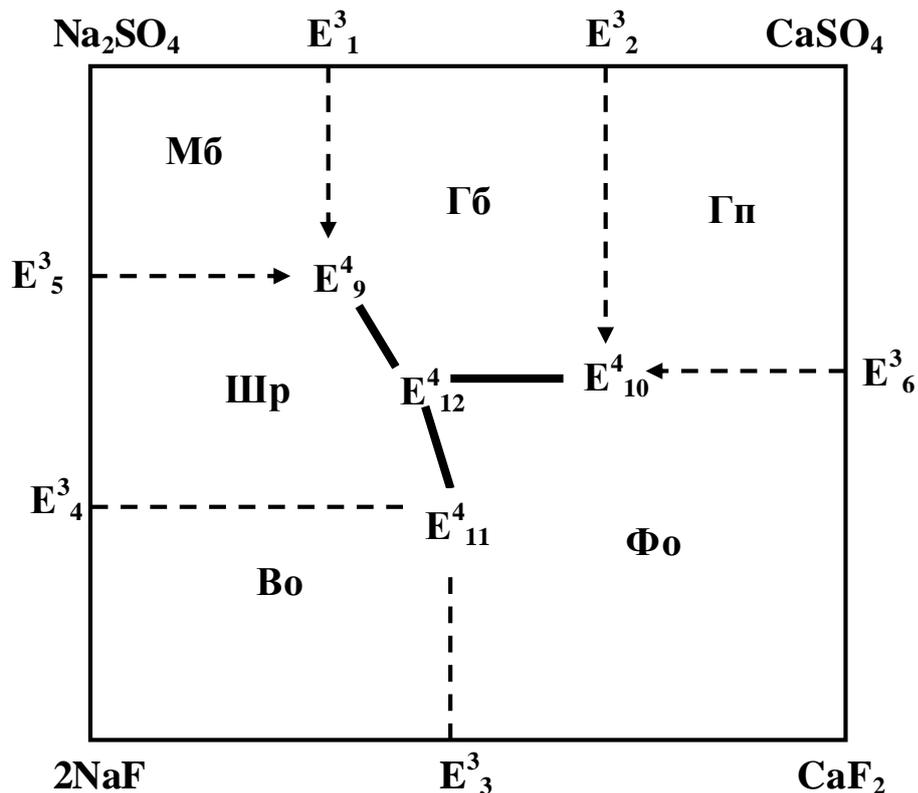
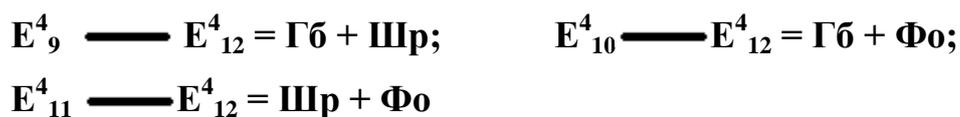


Рисунок 3.10. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 25 °С на уровне четырёхкомпонентного состава, построенная методом трансляции

Она проецирована на основании призмы, которая была использована для изображения диаграммы фазовых равновесий исследуемой системы на уровне трехкомпонентного состава (рисунок 3.9). На ней отражены все возможные геометрические образы: 4 инвариантных точек, 6 дивариантных полей и 9 моновариантных кривых, которые имеют различную природу образования [22-23].

На представленной диаграмме совмещены элементы строения системы на уровнях трёх- и четырёхкомпонентного составов. В частности, стороны диаграммы являются координатными остовами диаграммы трёхкомпонентных систем, составляющих данную четырёхкомпонентную систему. На них схематически нанесены (проецированы) положения соответствующих тройных инвариантных точек. При трансляции на уровень четырёхкомпонентного состава они превращаются в моновариантные кривые (на рисунке эти моновариантные кривые отмечены в виде пунктирных линий, а стрелка указывает на направления трансляции). Фазовый состав осадков этих кривых идентичен фазовому составу транслированных тройных инвариантных точек. Образовавшиеся при трансляции тройных инвариантных точек моновариантные кривые, на уровень четырёхкомпонентного состава, взаимно пересекаясь (с соблюдением правила фаз Гиббса) образуют четверные инвариантные точки, фазовый состав осадков которых приведён выше.

Между инвариантными точками уровня четырёхкомпонентного состава проходят моновариантные кривые, которые характеризуются следующим фазовым составом осадков:



Контуры дивариантных полей кристаллизующихся индивидуальных твёрдых фаз таковы (таблица 3.10.):

Равновесные твёрдые фазы и контуры дивариантных полей
системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 25 °С

№ п/п	Равновесные твёрдые фазы полей	Контуры полей на диаграмме (рис.3.10.)
1.	Мб	
2.	Шр	
3.	Во	
4.	Гб	
5.	Гп	
6.	Фo	

Строение исследуемой системы при 25 °С показывает, что поля кристаллизации флюорита, шейрерита и глауберита граничат с 4 из 5 полей кристаллизации других фаз. Это свидетельствует о том, что в силу своей

малой растворимости, эти соли занимают значительную часть исследуемой системы в приведенных условиях.

3.6. Пятикомпонентная система Na,Ca//SO₄,HCO₃,F - H₂O [64,87,109,112]

Приведенные выше данные о состоянии фазовых равновесий исследуемой системы показывает, что она на уровне четырехкомпонентного состава характеризуется следующими невариантными точками с соответствующим фазовым составом осадков (таблица 3.11).

Таблица 3.11.

Невариантные точки системы Na,Ca//SO₄,HCO₃,F - H₂O при 25 °С

на уровне четырехкомпонентного состава

Невариантные точки	Равновесные твёрдые фазы	Невариантные точки	Равновесные твёрдые фазы
Система Na ₂ SO ₄ – NaHCO ₃ – NaF – H ₂ O		Система Na,Ca//SO ₄ ,HCO ₃ –H ₂ O	
E_1^4	Мб + Шр + Нх	E_6^4	Гб + Нх + Мб
E_2^4	Во + Шр + Нх	E_7^4	Гп + Гб + СаГ
Система CaSO ₄ – Ca(HCO ₃) ₂ – CaF ₂ – H ₂ O		E_8^4	СаГ + Гб + Нх
E_3^4	Гп + СаГ + Фо	Система Na,Ca//SO ₄ ,F – H ₂ O	
Система Na,Ca//HCO ₃ ,F – H ₂ O		E_9^4	Мб + Шр + Гб
E_4^4	Во + Фо + Нх	E_{10}^4	Фо + Гб + Гп
E_5^4	Фо + Нх + СаГ	E_{11}^4	Во + Фо + Шр
		E_{12}^4	Фо + Шр + Гб

Как видно из таблицы 3.11. в пятикомпонентной системе Na,Ca//SO₄,HCO₃,F - H₂O при 25 °С на уровне четырехкомпонентного состава реализуется 12 невариантных точек.

На рисунке 3.11. приведена диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,HCO₃,F - H₂O на уровне четырехкомпонентного состава. Для изображения системы использована «развёртка» пятигранной призмы, где

удаётся совместить элементы строения исследуемой системы на уровнях 4-х и 5-и компонентного составов.

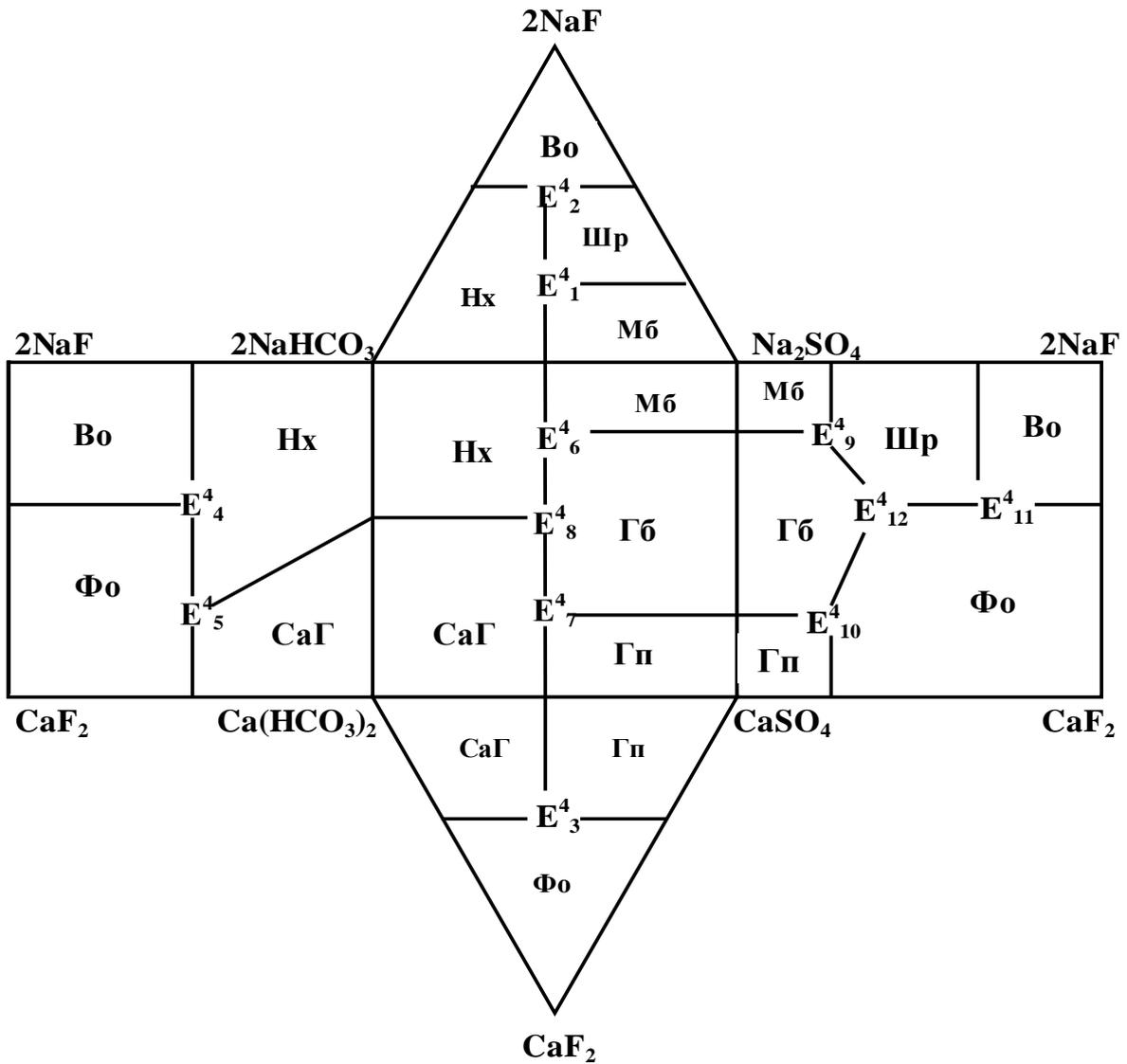


Рисунок 3.11. Диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,HCO₃,F - H₂O при 25 °С на уровне четырёхкомпонентного состава в виде «развертки» четырехгранной призмы

Так как некоторые равновесные твёрдые фазы исследуемой системы кристаллизуются более чем в одной четырехкомпонентной системе то объединения их полей намного упрощает строения диаграммы и при этом не снижает её информативность. Такая схематическая диаграмма фазовых равновесий исследуемой системы при 25 °С приведена на рисунок 3.12.

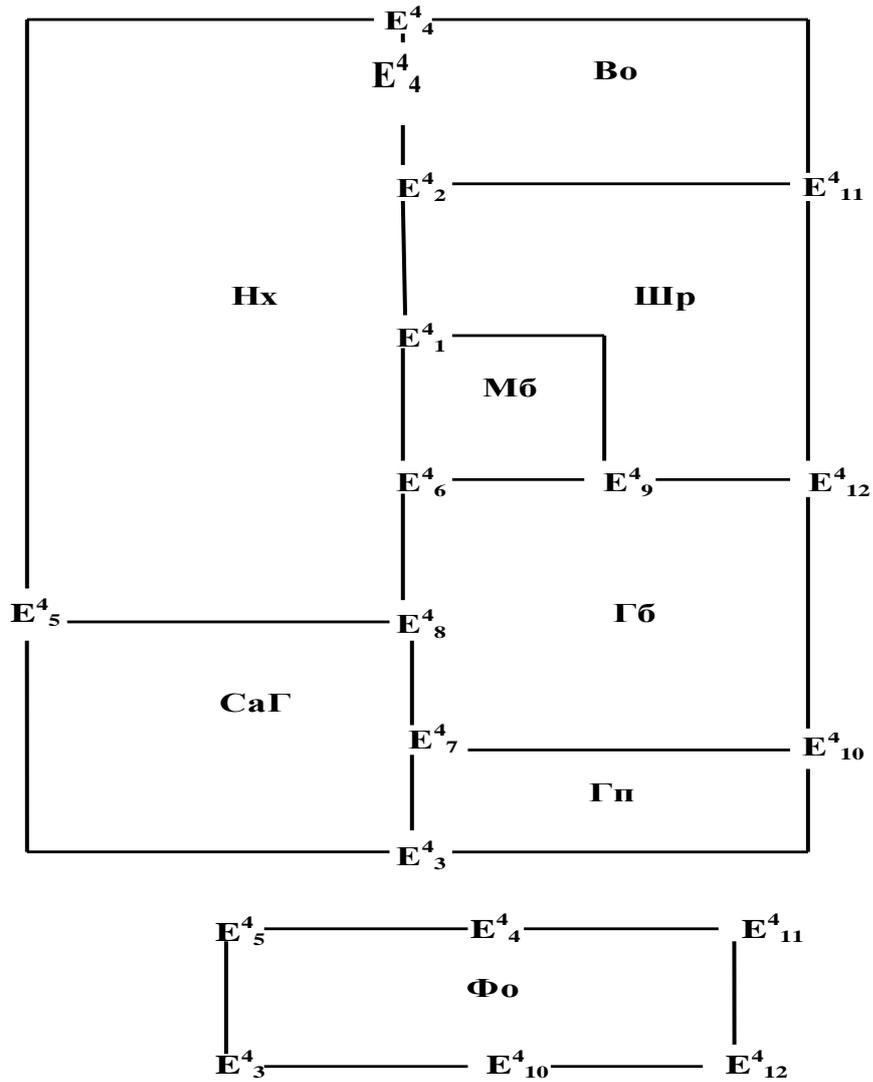


Рисунок 3.12. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Na, Ca//SO}_4, \text{HCO}_3, \text{F} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C на уровне четырёхкомпонентного состава

"Сквозная" [22-23] трансляция неинвариантных точек уровня четырёхкомпонентного состава на уровень пятикомпонентного состава, даёт следующие неинвариантные точки этого уровня компонентности с равновесными твёрдыми фазами:





Как видно, трансляция четверных неинвариантных точек на уровень пятикомпонентного состава исследуемой системы приводит к образованию пяти пятерных неинвариантных точек. Из них четыре неинвариантных точек образованы по типу «сквозной» и одна неинвариантная точка по типу «односторонней» трансляции [22,23].

На рисунке 3.13. приведена схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,HCO₃,F-H₂O при 25 °С, построенной методом трансляции на уровне пятерного состава, с учетом всех обнаруженных неинвариантных точек, которая также рассмотрена в [64].

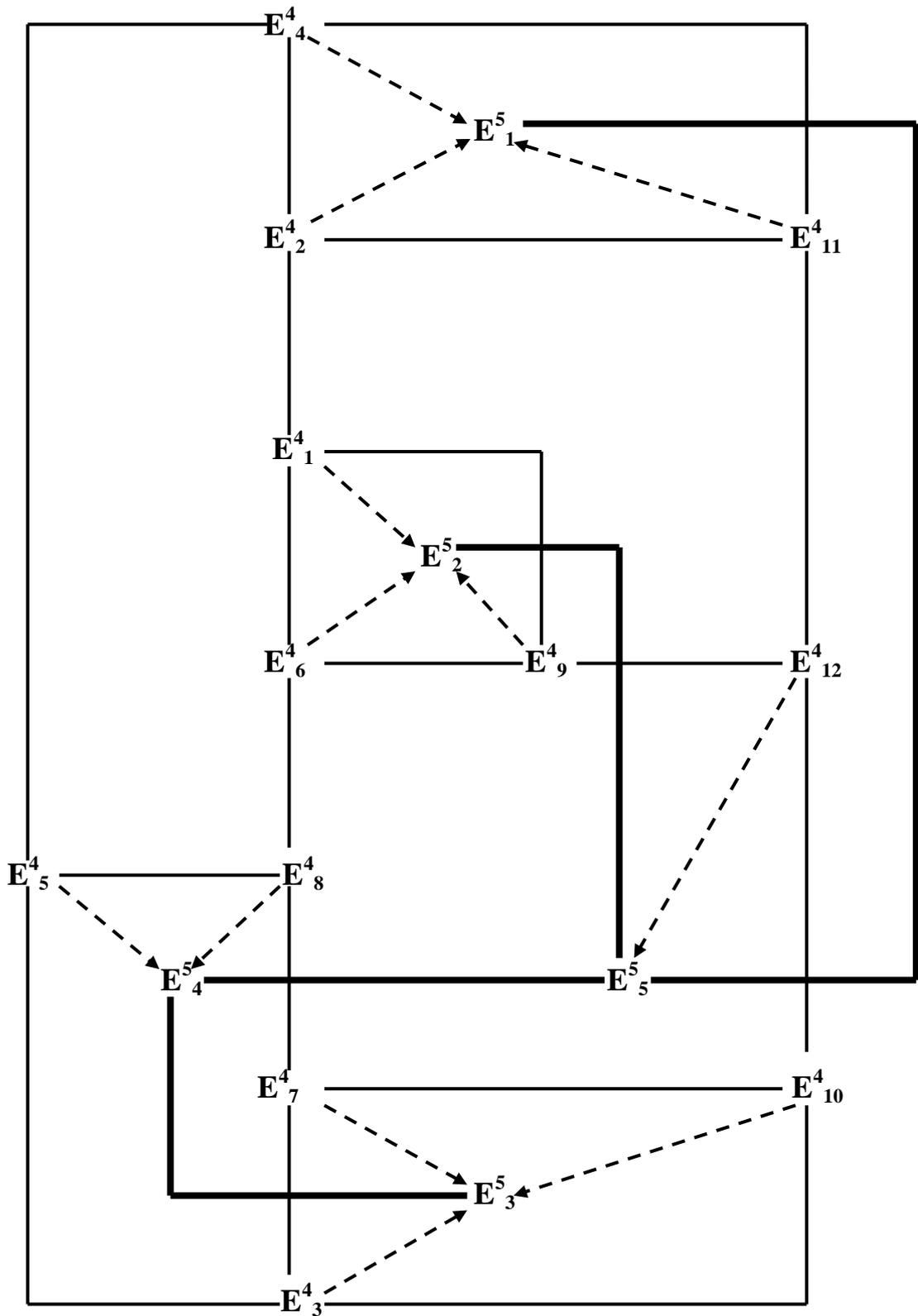
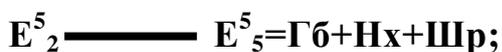
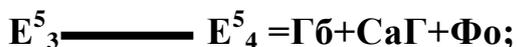
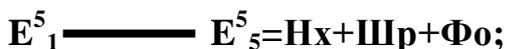


Рисунок 3.13. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,HCO₃,F - H₂O при 25 °C на уровне пятикомпонентного состава, построенной методом трансляции

Таким образом, анализ построенной диаграммы показывает, что для исследуемой системы при 25 °С на уровне пятикомпонентного состава кроме 5 нонвариантных точек характерно также наличие 16 моновариантных кривых и 18 дивариантных полей.

Прерывистые (пунктирные) линии со стрелками обозначают моновариантные кривые уровня пятикомпонентного состава. Они образованы в результате трансляции четверных нонвариантных точек (стрелка указывает на направления трансляции). Фазовый состав осадков, соответствующих этим кривым, идентичен фазовому составу осадков, отвечающих транслированным точкам (таблица 3.11.). Толстые сплошные линии также обозначают моновариантные кривые уровня пятикомпонентного состава. Они проходят между пятерными нонвариантными точками и характеризуются следующими равновесными твёрдыми фазами:



В таблице 3.12 приведены перечень и контуры дивариантных полей изотермы 25 °С системы Na,Ca//SO₄,HCO₃,F - H₂O, обнаруженные методом трансляции.

Равновесные твёрдые фазы и контуры дивариантных полей

системы Na,Ca//SO₄,HCO₃,F - H₂O при 25 °С

Равновесные твёрдые фазы полей	Контуры полей на диаграмме (рис.3.13)	Равновесные твёрдые фазы полей	Контуры полей на диаграмме (рис.3.13)
Нх+ Шр		СаГ+ Гп	
Во + Нх		Гп + Фо	
Во + Шр		Фо + Нх	
Мб + Нх		Нх+СаГ	
Мб + Шр		Во + Фо	
Фо+ СаГ		Гб + Нх	
Гб + Мб		Гб + Шр	
Гб+ СаГ		Фо + Шр	
Гб+Гп		Гб + Фо	

Таким образом установлено, что для системы Na,Ca//SO₄,HCO₃, F– H₂O при 25 °С на уровнях четырёхкомпонентного (А) и пятикомпонентного (В) составов характерно наличие следующего количество геометрических образов:

Уровень компонентности	А	В
Нонвариантные точки	12	5
Моновариантные кривые	18	16
Дивариантные поля	8	18

ГЛАВА IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В НОНВАРИАНТНЫХ ТОЧКАХ

Прогнозирование фазовых равновесий в многокомпонентных системах методом трансляции значительно облегчает их экспериментальное исследование, как в временном, так и в экономии материалов, необходимых для проведения эксперимента. Кроме того, предварительное прогнозирование фазовых равновесий на геометрических образах позволит установить возможные концентрационные условия (параметры) реализации последних, что крайне важно при идентификации парагенезов (сосуществование) равновесных твёрдых фаз в многокомпонентных системах.

4.1. Методика определения растворимости в неинвариантных точках, установленных методом трансляции.

Экспериментальное определение положения неинвариантных точек, установленных методом трансляции, осуществляется несколькими путями. Один из таких путей, названных «методом донасыщения», рассмотрен в работе [65]. Сущность метода заключается в том, что раствор, отвечающий неинвариантной точке n – компонентной системе, постепенно донасыщается последующей твёрдой фазой, характерной для $n + 1$ компонентной системы. Для примера рассмотрим четырехкомпонентную систему эвтонического типа $A - B - C - D$ (где D растворитель, например, H_2O), схематическая диаграмма фазовых равновесий солевой части которой представлена на рисунке 4.1.

В данном случае существуют следующие варианты экспериментального установления положения неинвариантной точки E методом донасыщения .

Первый вариант. Если исходная n компонентная (в данном случае трехкомпонентная) система является $A - B - D$ (H_2O), то для установлении положения E в данную систему, содержащую две равновесные твёрдые фазы

(А и В) постепенно добавляют твёрдую фазу С (указанно стрелкой e_3E) до выпадения её в осадок совместно с А и В, затем определяют состав насыщенного раствора, отвечающего условиям совместной кристаллизации всех равновесных твёрдых фаз (А + В + С).

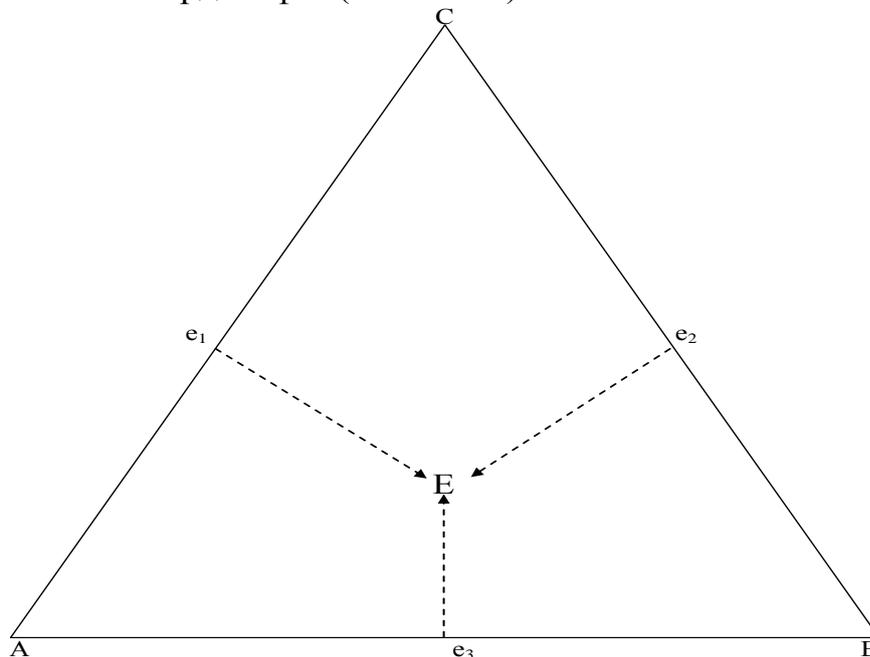


Рисунок 4.1. Солевая часть диаграммы фазовых равновесий системы А – В – С – Д (где Д - растворитель), когда между компонентами отсутствует взаимодействия

Второй вариант. Если исходная n компонентная система является А – С – Д (H_2O), то для установления положения невариантной точки Е в данную систему, содержащую равновесные твёрдые фазы А и С, постепенно добавляют твёрдую фазу В (указано стрелкой e_1E) до выпадения её в осадок совместно с В и С и затем определяют состав насыщенного раствора, отвечающего условиям совместной кристаллизации А, В и С, который должен быть идентичным или близким составу, найденного по первому варианту.

Третий вариант. Если исходная n компонентная система является В – С – Д (H_2O), то для установления положения невариантной точки Е в данную систему, содержащую равновесные фазы В и С, постепенно добавляют твёрдую фазу А (указанно стрелкой e_2E) до выпадения её в осадок в качестве третьей равновесной фазой и затем определяют состав

насыщенного всеми тремя твёрдыми фазами раствора. И в данном случае найденный состав должен быть идентичным или близким составам, найденными для 1-го и 2-го вариантов.

Четвёртый вариант. Готовят отдельно насыщенные растворы, содержащие равновесные твёрдые фазы А, В и С, а затем их смешивают и при заданной температуре систему приводят в равновесии. После достижения состояния равновесия, где в равновесии с насыщенным раствором находятся все три твёрдые фазы, устанавливают состав насыщенного раствора. Этот состав должен быть идентичным или близким к составу найденного раствора, установленного по первым, вторым и третьим вариантам.

Если между компонентами системы имеет место химическое взаимодействие с образованием новых фаз (сольваты, гидраты, двойных или смешанных солей), то строение диаграммы усложняется, хотя варианты экспериментального определения положения инвариантных точек не претерпевает существенных изменений. Это рассмотрим на примере четырехкомпонентной системы А – В – С – Д (H_2O), когда в результате химического взаимодействия между компонентами А и В возможно образование соединения S. Схематическое строение солевой части диаграммы фазовых равновесий такой системы представлено на рис. 4.2.

Как видно из рисунка 4.2. такая система характеризуется двумя инвариантными точками (E_1 и E_2) положения которых на диаграмме устанавливаются следующим образом.

а) Для инвариантной точки E_1

Первый вариант. Если исходная система является А – С – Д (H_2O), то для установления положения инвариантной точки E_1 , в данную систему с равновесными твёрдыми фазами А и С постепенно добавляются соединения S (указано стрелкой e_1E_1), пока оно совместно с соединениями А и С не выпадает в осадок, а затем определяют равновесную концентрацию насыщенного этими тремя твёрдыми фазами раствора.

Второй вариант. Если исходная система является $A - B - D$ (H_2O), то для установления положения инвариантной точки E_1 , в раствор, насыщенного компонентом A и соединении S , постепенно (указанно стрелкой e_3E_1) добавляют компонент C , пока он не выпадает в осадок совместно с фазами A и S . После достижения равновесия в системе с твёрдыми фазами $A + S + C$, определяют состав насыщенного раствора, характерного для этих трех фаз. Он должен быть идентичным или близким к составу насыщенного раствора, установленного по первому варианту.

Третий вариант. Готовят отдельно насыщенные растворы, содержащие соответственно, равновесные фазы $A + C$ (точка e_1) и $C + S$ (точка e_2), их смешивают, достигают равновесного состояния и устанавливают состав полученного раствора, который является равновесным для конгломерата фаз $A + S + C$. Найденный состав насыщенного раствора должен быть идентичным или близким к составу насыщенных растворов, установленных по первому и второму вариантам.

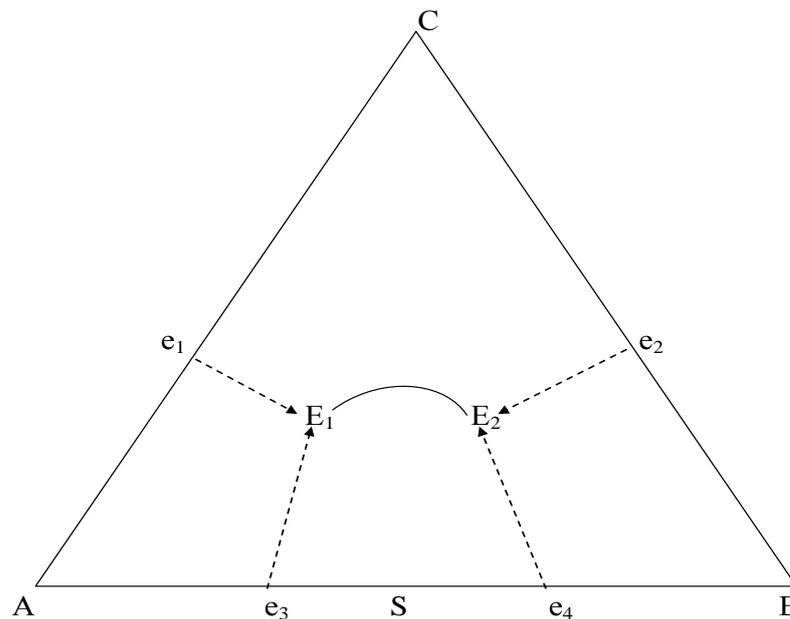


Рисунок 4.2. Солевая часть диаграммы фазовых равновесий системы $A - B - C - D$ (где D - растворитель), когда между компонентами A и B имеет место химическое взаимодействие с образованием соединения S

б) Для неинвариантной точки E_2

Первый вариант. Если исходная система является В – С – Д (H_2O), то для установления положения неинвариантной точки E_2 , в данную систему с равновесными твёрдыми фазами В и С постепенно добавляют соединение S (указано стрелкой e_2E_2), пока она совместно с твёрдыми фазами В и С не выпадает в осадок. Затем систему приводят в равновесии и определяют состав насыщенного раствора, который соответствует равновесию с твёрдыми фазами В, С и S.

Второй вариант. Если исходная система являются А – В – Д (H_2O), то для установления положения неинвариантной точки E_2 , в данную систему с равновесными фазами В и S постепенно добавляют компонент С (указано стрелкой e_4E_2), пока наряду с фазами В и S в осадок не выпадает твёрдая фаза С. Затем систему приводят в равновесия и устанавливает состав насыщенного этими тремя фазами раствора. Этот состав должен быть идентичным или близким к составу раствора, найденного по первому варианту.

Третий вариант. Готовят отдельно насыщенные растворы, содержащие соответственно равновесные твёрдые фазы В + С (точки e_2) и В + S (точки e_4), их смешивают, достигают равновесного состояния и определяют состав полученного насыщенного раствора, который является равновесным для конгломерата фаз В + С + S. Найденный состав насыщенного раствора должен быть идентичным или близким к составу насыщенных растворов, найденных по первому и второму вариантам.

4.2. Растворимость в неинвариантных точках системы

$\text{Na,Ca//SO}_4\text{,F-H}_2\text{O}$ при 0°C [63,111]

Как было отмечено в главе 1 в литературе относительно данной системе при 0°C отсутствуют сведения о растворимости и фазовых равновесиях. В тоже время она в ряду четверных систем, составляющих исследуемую пятикомпонентную систему $\text{Na,Ca//SO}_4\text{,F-H}_2\text{O}$, занимает особое место т. к. сведения о растворимости и фазовых равновесиях в ней представляют кроме теоретического интереса также и значительный практический интерес в связи с утилизацией жидких отходов алюминиевого производства.

В главе 2. рассмотрены фазовые равновесия системы $\text{Na,Ca//SO}_4\text{,F-H}_2\text{O}$ при 0°C установленные методом трансляции. В связи с исключительным практическим значением системы в данной главе обсуждены результаты выполненных исследований по экспериментальному изучению растворимости в неинвариантных точках, характеризующих её и установленных методом трансляции.

В настоящем разделе рассмотрены результаты исследования системы $\text{Na,Ca//SO}_4\text{,F-H}_2\text{O}$ при 0°C методом растворимости с целью установления концентрационных параметров положения геометрических образов системы и соотношения полей кристаллизации индивидуальных равновесных твёрдых фаз.

Равновесными твёрдыми фазами исследуемой системы при 0°C являются: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - мирабилит (Мб); $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Гипс (Гп); NaF – вильомит (Во); и CaF_2 - флюорит(Фо) [41-42].

Для опытов были использованы следующие реактивы: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (х.ч); $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч); NaF (ч); CaF_2 (ч) [65]. Опыты проводили по следующей схеме согласно методу донасыщения [65].

Исходя из данных литературы [41-42] нами предварительно были приготовлены смеси осадков с насыщенными растворами,

соответствующими инвариантными точкам составляющих исследуемую четырехкомпонентную систему трехкомпонентных систем: $\text{NaF} - \text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{NaF} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaF}_2 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 0°C . Затем, исходя из схемы трансляции инвариантных точек уровня трехкомпонентного состава на уровень четырехкомпонентного состава [54]. Приготовленные насыщенные растворы, с соответствующими равновесными твердыми фазами, перемешивая термостатировали при 0°C до достижения равновесия.

Термостатирование проводили в ультратермостате U-8, заполненный тающим льдом. Перемешивание смеси осуществляли с помощью магнитной мешалки PD – 09 в течении 50-100 часов. Температура поддерживалась с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$ с помощью контактного термометра. За кристаллизацией твердых фаз наблюдали с помощью микроскопа «ПОЛАМ-Р 311». После достижения равновесия в системе равновесные твердые фазы сфотографировали цифровым фотоаппаратом «SONY- DSC-S500». Достижения равновесия устанавливалось по неизменности фазового состава осадков. Отделение жидкой и твердой фазы осуществляли с помощью вакуумного насоса через обеззоленную (синяя лента) фильтровальную бумагу на воронке Бюхнера. Осадок, после фильтрации, промывали 96 %-м этиловым спиртом и высушивали при 120°C . Химический анализ продуктов проводили по известным методикам [66-68].

В таблице 4.1 представлены данные о растворимости в инвариантных точках уровня трехкомпонентного состава (которые заимствованы из литературы [41-42]) и уровня четырехкомпонентного состава (которые получены нами).

Растворимость в узловых (нонвариантных) точках системы

Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 0 °С

№ точек	Состав жидкой фазы, мас. %					Фазовый состав осадков
	Na ₂ SO ₄	NaF	CaSO ₄	CaF ₂	H ₂ O	
e ₁	4,76	-	-	-	95,240	Мб
e ₂	-	3,57	-	-	96,43	Во
e ₃	-	-	0,210	-	99,79	Гп
e ₄	-	-	-	0,0078	99,9922	Фо
E ₁ ³	2,45	3,36	-	-	94,19	Во + Мб
E ₂ ³	3,25	-	0,210	-	96,65	Мб + Гп
E ₃ ³	-	-	0,16	0,33	99,51	Гп+Фо
E ₄ ³	-	2,52	-	0,0210	97,45	Во + Фо
E ₁ ⁴	4,9	2,51	-	0,8	91,8	Мб+Во + Фо
E ₂ ⁴	4,2	-	2,9	1,6	91,3	Мб+Гп+Фо

На основании данных таблицы 4.1. нами впервые построена диаграмма растворимости четырёхкомпонентной системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 0 °С (в виде призма), которая представлена на рисунке 4.3. Солевая часть построенной диаграммы в виде равностороннего четырёхугольника представлена на рисунке 4.4. Стороны четырёхугольника в данном случае являются координатными остовами трехкомпонентных систем, которые соответствуют 100% - м составом смеси двух солей, положения фигуративной точки каждой из которых определяется их растворимостью. Положения фигуративной точки смеси четырёхкомпонентного состава находится внутри четырёхугольника.

Положения нонвариантных точек на диаграмме на основании данных растворимости установлены массентрическим методом [21] следующим образом:

Для точки e₁ с равновесие твёрдые фазы Мб

$$\underline{\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}} \quad l \text{ Na}_2\text{SO}_4 = \frac{4,76 \times 112}{4,76 + (95,24:5)} = \frac{533,12}{23,8} = 22,4 \text{ мм}$$

$$4,76\% + 95,24\% = 100\% \quad l \text{ H}_2\text{O} = \frac{19 \times 112}{23,8} = 89,4 \text{ мм}$$

Для точки e_2 с равновесие твёрдые фазы Во

$$\underline{\text{NaF-H}_2\text{O}} \quad l \text{ NaF} = \frac{3,57 \times 112}{3,57 + (96,43:5)} = \frac{399,8}{22,85} = 17,49 \text{ мм}$$

$$3,57\% + 96,43\% = 100\% \quad l \text{ H}_2\text{O} = \frac{19,28 \times 112}{29,85} = 94,5 \text{ мм}$$

Для точки e_3 с равновесие твёрдые фазы Гп

$$\underline{\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}} \quad l \text{ CaSO}_4 = \frac{0,21 \times 207}{0,21 + (99,79:5)} = \frac{43,47}{20,16} = 2,15 \text{ мм}$$

$$0,21\% + 99,79\% = 100\% \quad l \text{ H}_2\text{O} = \frac{19,95 \times 207}{20,16} = 204,8 \text{ мм}$$

Для точки e_4 с равновесие твёрдые фазы Фо

$$\underline{\text{CaF}_2\text{-H}_2\text{O}} \quad l \text{ CaF}_2 = \frac{0,114 \times 207}{0,114 + (99,88:5)} = \frac{23,59}{20} = 1,17 \text{ мм}$$

$$0,114\% + 99,88\% = 100\% \quad l \text{ H}_2\text{O} = \frac{19,97 \times 207}{20} = 206,6 \text{ мм}$$

Для точки E_1^3 с равновесными твёрдыми фазами Мб+ Во

$$\left. \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{SO}_4 - 2,45 \% \\ \text{NaF} - 3,36 \% \end{array} \right\} 5,81 \% \quad l \text{ Na}_2\text{SO}_4 = \frac{2,45 \times 100}{5,81} = 42,1 \text{ мм}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{H}_2\text{O} = 94,19:5=18,83 \end{array} \right\} 24,64 \quad l \text{ H}_2\text{O} = \frac{18,83 \times 100}{24,64} = 76,42 \text{ мм}$$

Для точки E_2^3 с равновесными твёрдыми фазами Мб + Гп

$$\left. \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{SO}_4 - 3,25 \% \\ \text{CaSO}_4 - 0,210 \% \end{array} \right\} 3,46 \% \quad l \text{ Na}_2\text{SO}_4 = \frac{3,25 \times 100}{3,46} = 93,9 \text{ мм}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{H}_2\text{O} = 96,65:5=19,33 \end{array} \right\} 22,79\% \quad l \text{ H}_2\text{O} = \frac{19,33 \times 100}{22,79} = 84,81 \text{ мм}$$

Для точки E_3^3 с равновесными твёрдыми фазами Гп + Фо

$$\begin{array}{l}
 \text{CaSO}_4 - 0,16 \% \\
 \text{CaF}_2 - 0,33 \% \\
 \text{H}_2\text{O} = 99,51:5=19,90
 \end{array}
 \left. \begin{array}{l}
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 0,49 \% \\
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 20,39
 \end{array} \right\}$$

$$l \text{CaSO}_4 = \frac{0,16 \times 100}{0,49} = 32,65 \text{ мм}$$

$$l \text{H}_2\text{O} = \frac{19,90 \times 100}{20,39} = 97,59 \text{ мм}$$

Для точки E_4^3 с равновесными твёрдыми фазами Во+Фо

$$\begin{array}{l}
 \text{NaF} - 2,52 \% \\
 \text{CaF}_2 - 0,021 \% \\
 \text{H}_2\text{O} = 97,45:5=19,49
 \end{array}
 \left. \begin{array}{l}
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 2,54 \% \\
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 22,03
 \end{array} \right\}$$

$$l \text{NaF} = \frac{2,52 \times 100}{2,54} = 99,21 \text{ мм}$$

$$l \text{H}_2\text{O} = \frac{19,49 \times 100}{22,03} = 88,47 \text{ мм}$$

Для точки E_1^4 с равновесными твёрдыми фазами Мб + Во + Фо

$$\begin{array}{l}
 \text{Na}_2\text{SO}_4 - 4,2 \% \\
 \text{NaF} - 2,5 \% \\
 \text{CaF}_2 - 0,8 \% \\
 \text{H}_2\text{O} = 92,5:5=18,5
 \end{array}
 \left. \begin{array}{l}
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 6,7 \% \\
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 7,05 \% \\
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 26 \%
 \end{array} \right\}$$

$$l \text{Na}_2\text{SO}_4 = \frac{4,2 \times 100}{6,7} = 69,68 \text{ мм}$$

$$l \text{CaF}_2 = \frac{0,8 \times 119}{7,5} = 12,69 \text{ мм}$$

$$l \text{H}_2\text{O} = \frac{18,5 \times 113}{26} = 80,4 \text{ мм}$$

Для точки E_2^4 с равновесными твёрдыми фазами Мб + Гп + Фо

$$\begin{array}{l}
 \text{Na}_2\text{SO}_4 - 4,2 \% \\
 \text{NaF} - 2,9 \% \\
 \text{CaF}_2 - 1,6 \% \\
 \text{H}_2\text{O} = 91,3:5=18,26
 \end{array}
 \left. \begin{array}{l}
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 7,1 \% \\
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 8,7 \% \\
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 26,96 \%
 \end{array} \right\}$$

$$l \text{Na}_2\text{SO}_4 = \frac{4,2 \times 100}{7,1} = 59,15 \text{ мм}$$

$$l \text{CaF}_2 = \frac{1,6 \times 115}{8,7} = 21,14 \text{ мм}$$

$$l \text{H}_2\text{O} = \frac{18,26 \times 159}{26,96} = 107,7 \text{ мм}$$

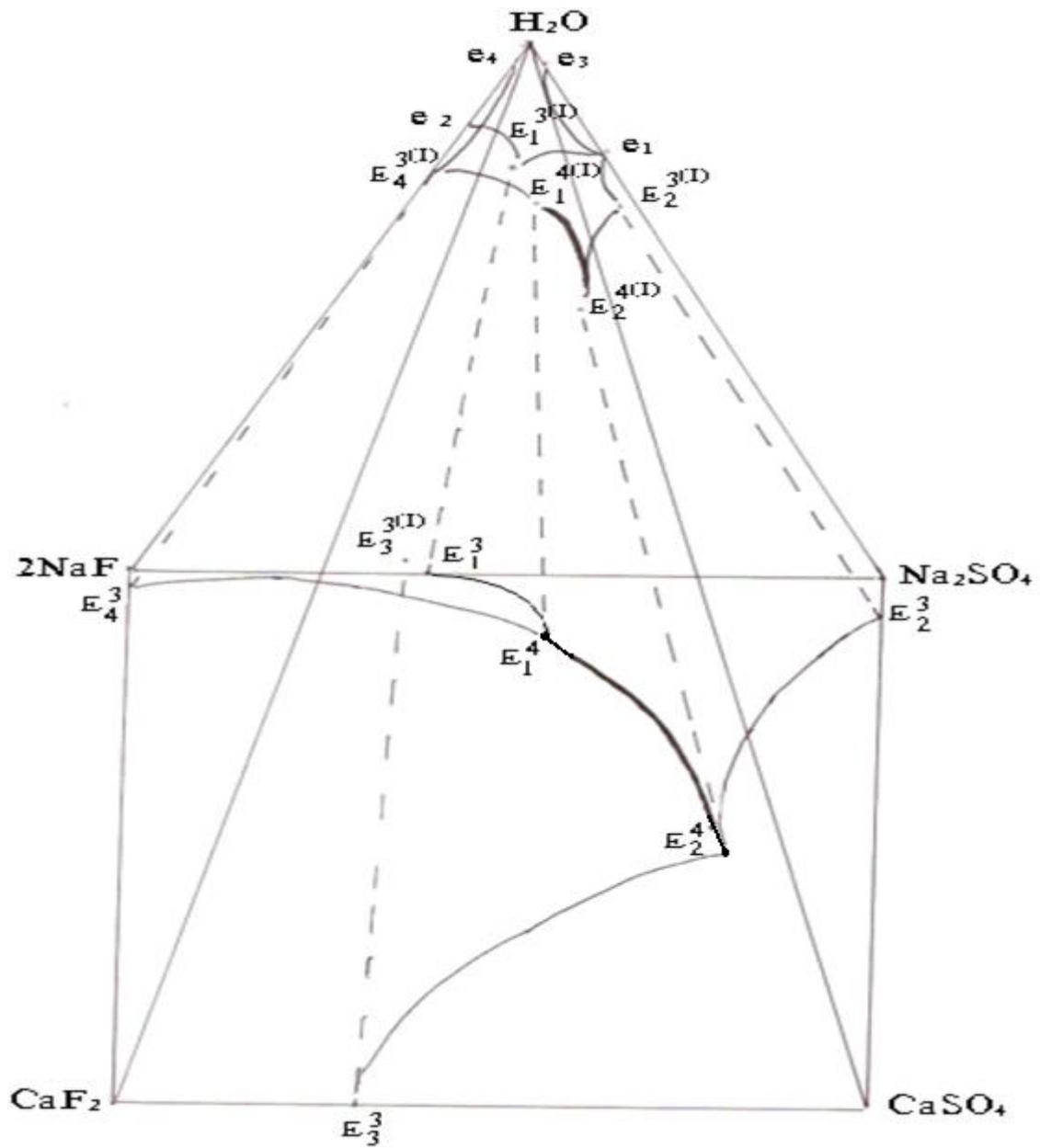


Рисунок 4.3. Диаграмма растворимости четырёхкомпонентной системы $Na, Ca//SO_4, F-H_2O$ при $0\text{ }^\circ\text{C}$

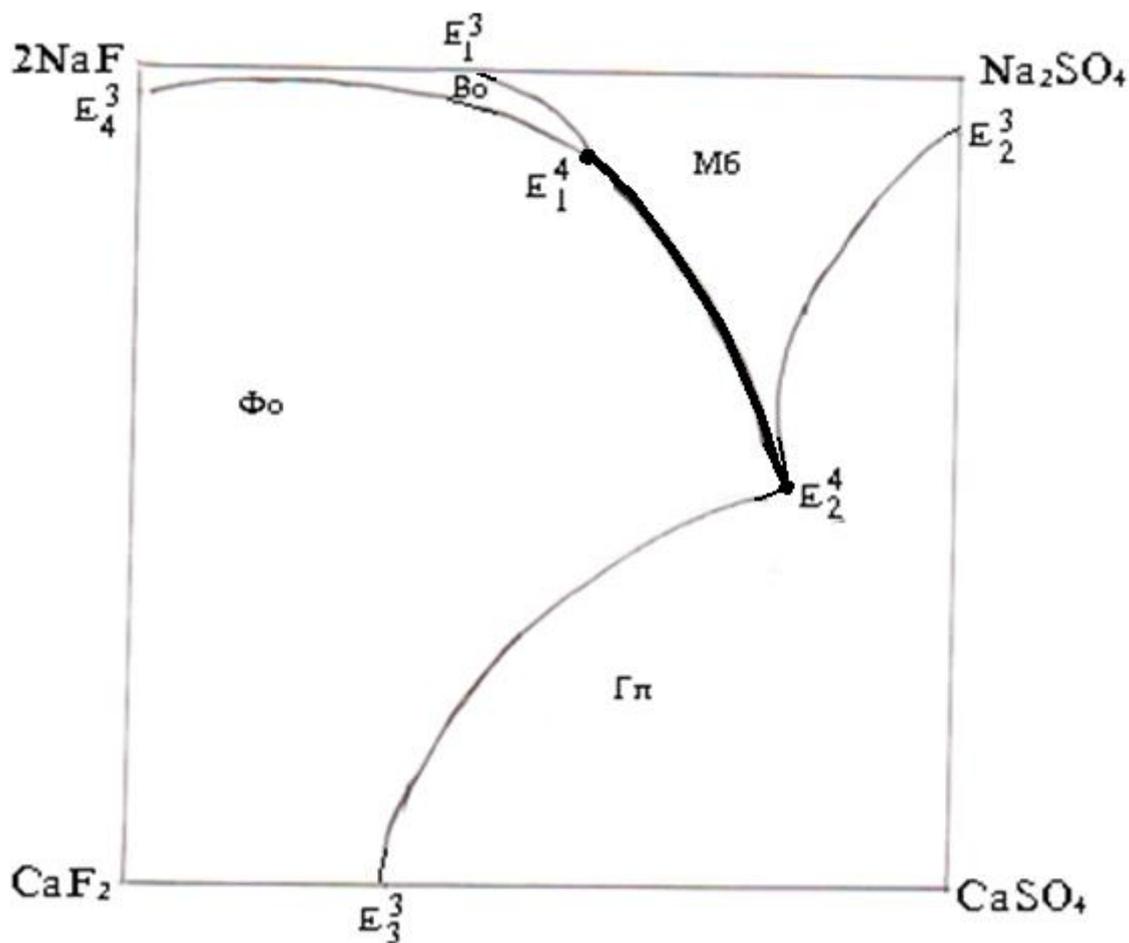


Рисунок 4.4. Солевая часть диаграммы растворимости системы $\text{Na, Ca//SO}_4, \text{F} - \text{H}_2\text{O}$ при 0°C

В приведенных расчетах E обозначает положения фигуративной точки соответствующего соединения на координатном остоле (стороны четырехугольника) и внутри диаграммы в смеси.

Как следует из рисунка 4.4. при 0°C в исследуемой четырёхкомпонентной системе поле кристаллизации Φ_o (CaF_2) занимает её значительную часть, что характеризует малую растворимость данной соли в приведённых условиях.

Описание содержания геометрических образов (поля, кривые, точки) рисунка 4.4 приведено в таблице 4.2.

Описание содержания геометрических образов на рисунке 4.4.

Обозначения геометрических образов	Содержание
E_1^3	Точка совместной кристаллизации Во + Мб в системе NaF–Na ₂ SO ₄ – H ₂ O
E_2^3	Точка совместной кристаллизации Мб + Гп в системе Na ₂ SO ₄ – CaSO ₄ – H ₂ O
E_3^3	Точка совместной кристаллизации Гп + Фо в системе CaF ₂ – CaSO ₄ – H ₂ O
E_4^3	Точка совместной кристаллизации Во + Фо в системе NaF – CaF ₂ – H ₂ O
E_1^4	Точка совместной кристаллизации Во+Мб+Фо в системе Na,Ca//SO ₄ ,F-H ₂ O
E_2^4	Точка совместной кристаллизации Мб+Гп+Фо в системе Na,Ca//SO ₄ ,F-H ₂ O
$E_1^3 - E_1^4$	Кривая совместной кристаллизации Во + Мб в системе NaF – Na ₂ SO ₄ – H ₂ O
$E_2^3 - E_2^4$	Кривая совместной кристаллизации Мб + Гп в системе Na ₂ SO ₄ – CaSO ₄ – H ₂ O
$E_3^3 - E_2^4$	Кривая совместной кристаллизации Гп + Фо в системе CaSO ₄ – CaF ₂ – H ₂ O
$E_4^3 - E_1^4$	Кривая совместной кристаллизации Во + Фо в системе NaF – CaF ₂ – H ₂ O
$E_1^3 Na_2SO_4 E_2^3 E_2^4 E_1^4$	Поле кристаллизации Мб
$E_2^3 CaSO_4 E_3^3 E_2^4$	Поле кристаллизации Гп
$E_3^3 CaF_2 E_4^3 E_1^4 E_2^4$	Поле кристаллизации Фо
$E_4^3 NaF E_1^3 E_1^4$	Поле кристаллизации Во

Как было отмечено выше достижения равновесия в исследуемой системе контролировалось кристаллооптическим методом [69-71], т. е. наблюдением за твёрдыми фазами осадка с помощью микроскопа и их фотографированием. На рисунке 4.5 представлены микрофотографии

индивидуальных равновесных твёрдых фаз и их совместная кристаллизация на тройных и четверных нонвариантных точках.

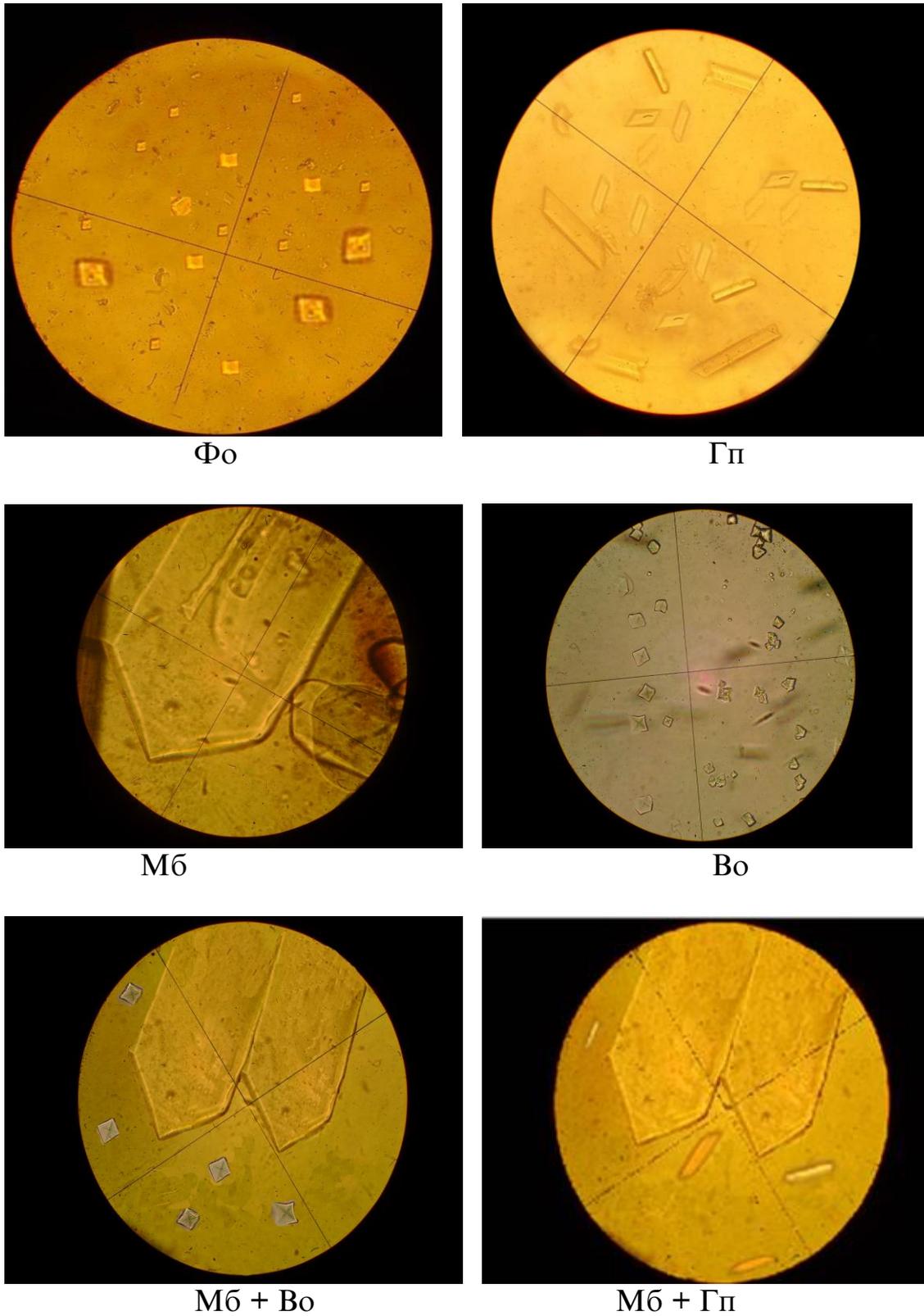


Рисунок 4.5. Микрофотографии равновесных твёрдых фаз системы $\text{Na,Ca}/\text{SO}_4,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$ при $0\text{ }^\circ\text{C}$

4.3. Растворимость в невариантных точках системы

$\text{CaSO}_4\text{-Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 0 °С

Исследуемая четырёхкомпонентная система включает следующие трёхкомпонентные системы: $\text{CaSO}_4 - \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 - \text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{CaF}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

Равновесными твёрдыми фазами исследуемой системы при 25 °С являются: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - гипс (Гп); $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ - кальций гидрокарбонат (СаГ) и CaF_2 - флюорит (Фо).

Для опытов были использованы следующие реактивы: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч); $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ (хч) и CaF_2 (ч). Опыты проводили согласно методу донасыщения [65].

В таблицы 4.3. представлены данные о растворимости в невариантных точках уровня трехкомпонентного состава (которые заимствованы из литературы [41]) и уровня четырехкомпонентного состава (которые получены нами).

Таблица 4.3.

Растворимость в невариантных точках системы

$\text{CaSO}_4\text{-Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 0 °С

№ точек	Состав жидкой фазы, мас.%				Фазовый состав осадков
	CaSO_4	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	CaF_2	H_2O	
e_1	0,210	-	-	99,79	Гп
e_2	-	0,0144	-	99,985	СаГ
e_3	-	-	0,00178	99,998	Фо
E_1^3	0,0217	0,083	-	97,895	Гп+СаГ
E_2^3	0,16	-	0,33	99,51	Гп+Фо
E_3^3	-	0,53	0,023	99,447	СаГ+Фо
E_1^4	0,52	0,62	0,30	98,56	Гп+СаГ+Фо

На основании данных таблицы 4.3. нами впервые построена диаграмма растворимости четырехкомпонентной системы $\text{CaSO}_4\text{-Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C (рисунок 4.6.). Солевая часть построенной диаграммы в виде равностороннего треугольника представлена на рисунке 4.7.

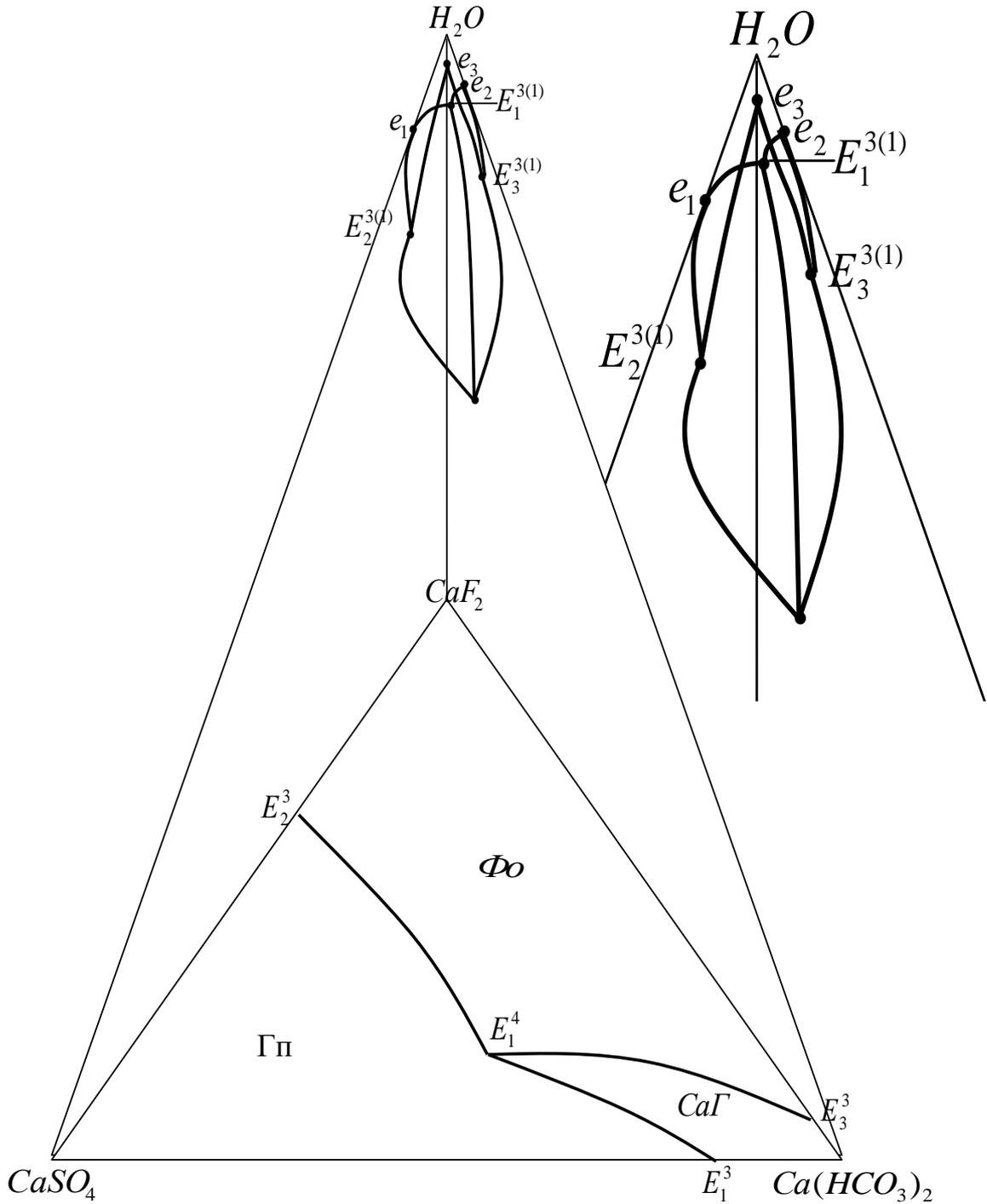


Рисунок 4.6. Диаграмма растворимости четырёхкомпонентной системы $\text{CaSO}_4\text{-Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C

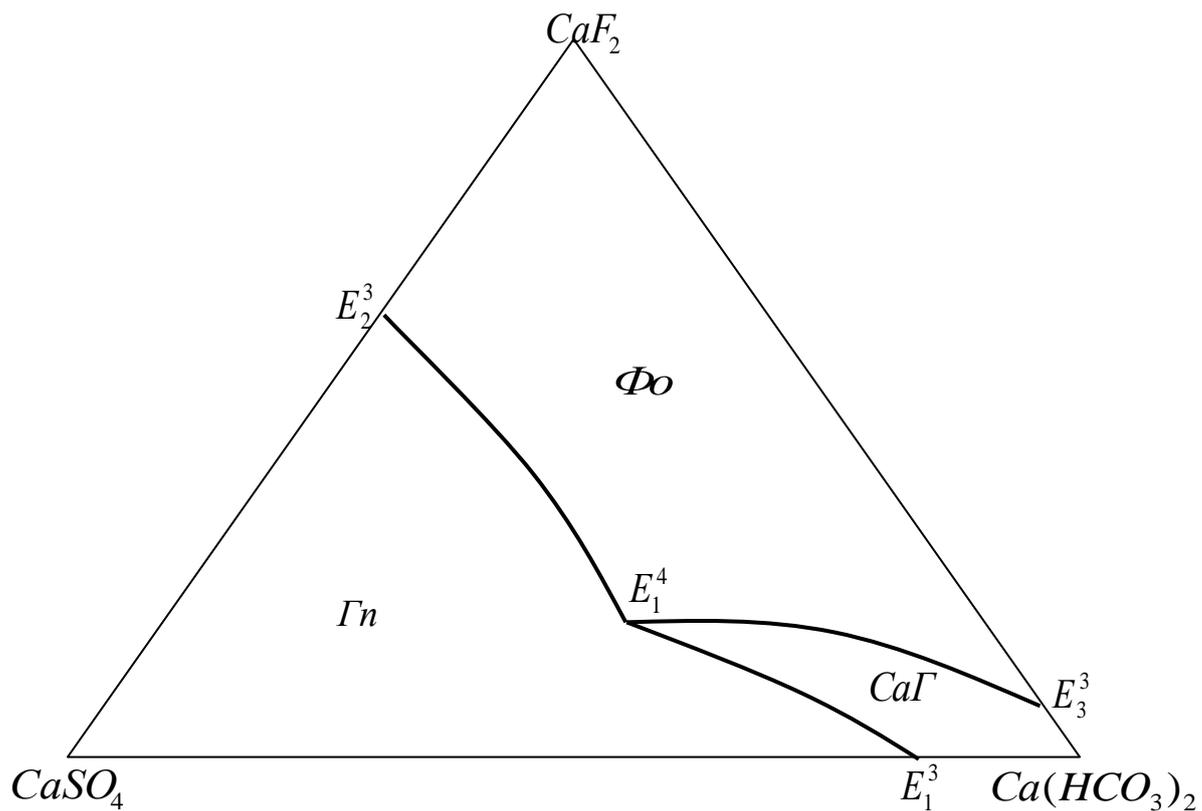


Рисунок 4.7. Солевая часть диаграммы растворимости системы $\text{CaSO}_4\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$ при $0\text{ }^\circ\text{C}$

Описание содержания геометрических образов (поля, кривые, точки) рисунка 4.7. приведено в таблице 4.4., а результаты кристаллооптического анализа равновесных твёрдых фаз (микрофотографии) представлены на рисунке 4.8.

Описание содержания геометрических образов на рис. 4.7.

Обозначения геометрических образов	Содержание
E_1^3	Точка совместной кристаллизации Гп+СаГ в системе $\text{CaSO}_4\text{-Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$
E_2^3	Точка совместной кристаллизации Гп+ Фо в системе $\text{CaSO}_4\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$
E_3^3	Точка совместной кристаллизации Фо + СаГ в системе $\text{CaF}_2\text{-Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$
E_1^4	Точка совместной кристаллизации Гп+СаГ+Фо в системе $\text{CaSO}_4\text{-Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$
$E_1^3 - E_1^4$	Кривая совместной кристаллизации Гп+СаГ в системе $\text{CaSO}_4\text{-Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$
$E_2^3 - E_1^4$	Кривая совместной кристаллизации Гп +Фо в системе $\text{CaSO}_4\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$
$E_3^3 - E_1^4$	Кривая совместной кристаллизации Фо + СаГ в системе $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$
$E_2^3\text{CaSO}_4E_1^3E_1^4E_2^3$	Поле кристаллизации Гп
$E_1^3\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2E_3^3E_1^4E_1^3$	Поле кристаллизации СаГ
$E_2^3\text{CaF}_2E_3^3E_1^4E_2^3$	Поле кристаллизации Фо

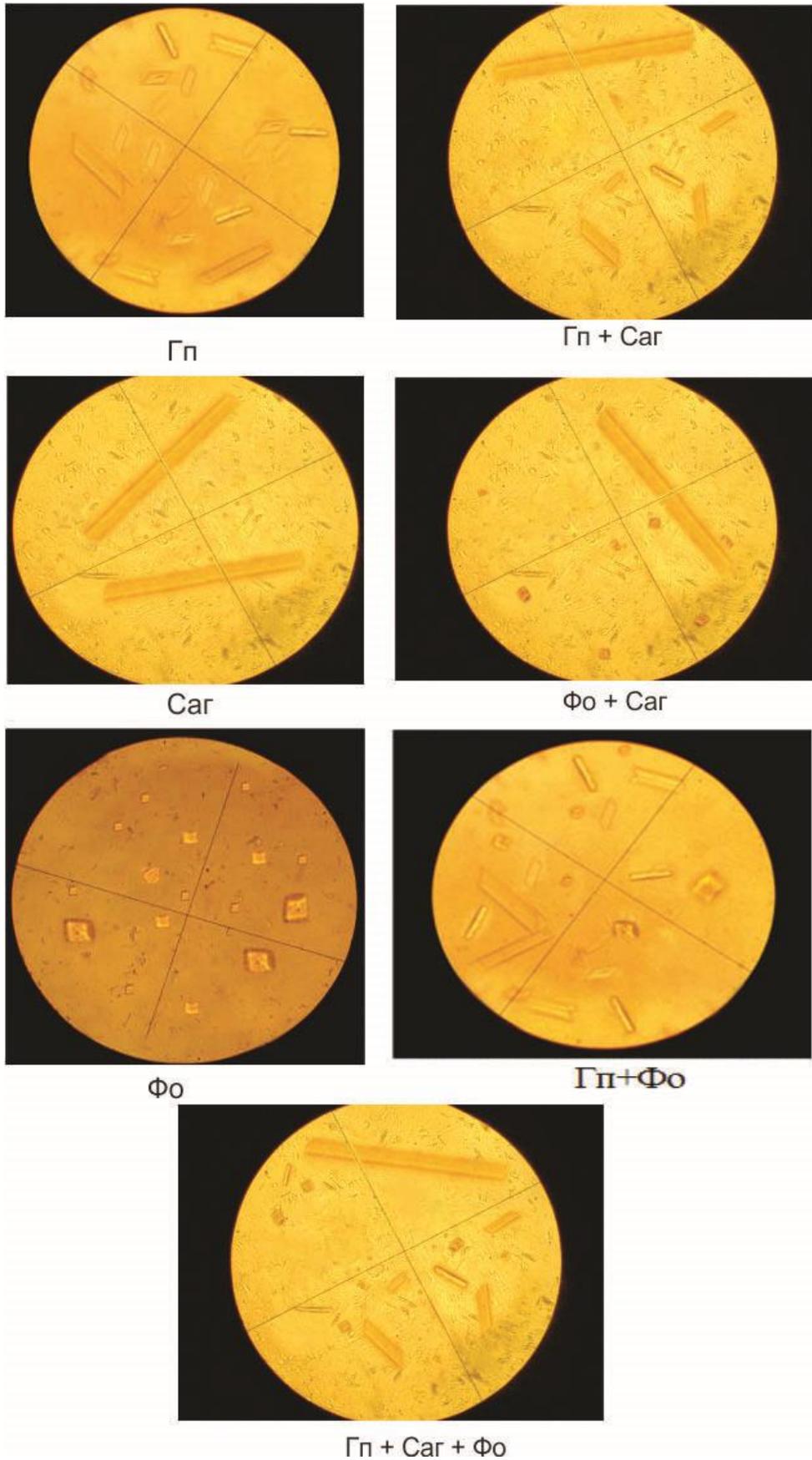


Рисунок 4.8. Микрофотографии равновесных твёрдых фаз системы $\text{CaSO}_4\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C

4.4. Растворимость в невариантных точках системы CaSO₄-Ca(HCO₃)₂-CaF₂-H₂O при 25⁰С

Исследуемая четырёхкомпонентная система включает следующие трёхкомпонентные системы: CaSO₄ – Ca(HCO₃)₂ – H₂O, CaSO₄ – CaF₂ – H₂O и Ca(HCO₃)₂ – CaF₂ – H₂O.

Равновесными твёрдыми фазами исследуемой системы при 25⁰С являются: CaSO₄ · 2H₂O - гипс (Гп); Ca(HCO₃)₂ – кальций гидрокарбонат (CaГ) и CaF₂ - CaF₂ - флюорит (Фo).

Для опытов были использованы следующие реактивы: CaSO₄·2H₂O (х.ч); Ca(HCO₃)₂ (хч) и CaF₂ (ч). Опыты проводили согласно методу донасыщения [65].

В таблице 4.5. представлены данные о растворимости в невариантных точках уровня трехкомпонентного состава (которые заимствованы из литературы [41]) и уровня четырехкомпонентного состава (которые получены нами).

Таблица 4.5.

Растворимость в невариантных точках системы

CaSO₄-Ca(HCO₃)₂-CaF₂-H₂O при 25⁰С

№ точек	Состав жидкой фазы, мас.%				Фазовый состав осадков
	CaSO ₄	Ca(HCO ₃) ₂	CaF ₂	H ₂ O	
e ₁	0,219	-	-	99,791	Гп
e ₂	-	0,0160	-	99,984	CaГ
e ₃	-	-	0,0078	99,992	Фo
E ₁ ³	0,186	0,0168	-	99,797	Гп+CaГ
E ₂ ³	0,26	-	0,323	99,417	Гп+Фo
E ₃ ³	-	0,63	0,041	99,329	CaГ+Фo
E ₁ ⁴	0,63	0,74	0,36	98,27	Гп+CaГ+Фo

На основании данных таблицы 4.5. нами впервые построена диаграмма растворимости четырехкомпонентной системы $\text{CaSO}_4\text{-Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C (рисунок 4.9.). Солевая часть построенной диаграммы в виде равностороннего треугольника представлена на рисунке 4.10.

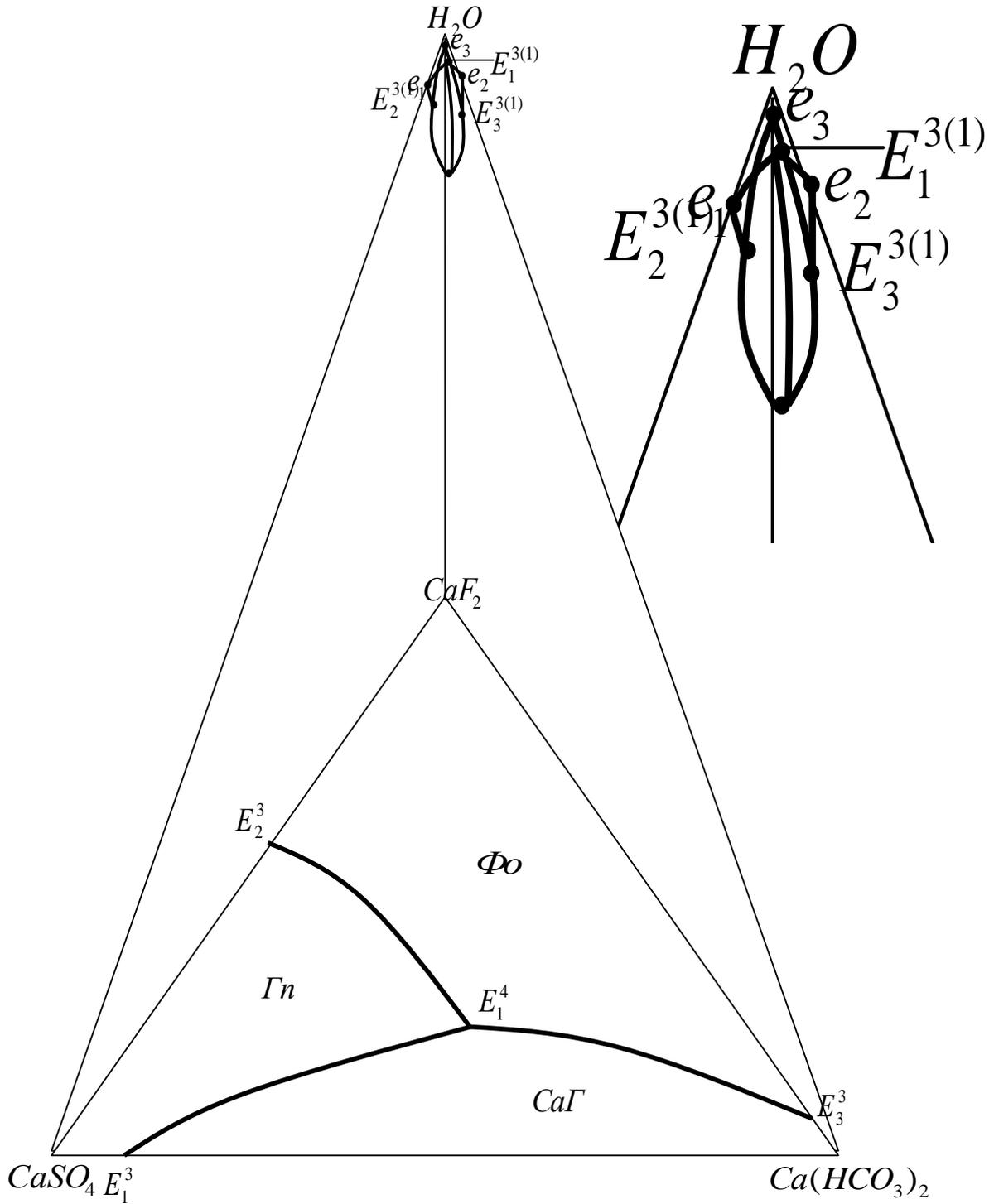


Рисунок 4.9. Диаграмма растворимости четырёхкомпонентной системы $\text{CaSO}_4\text{-Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C

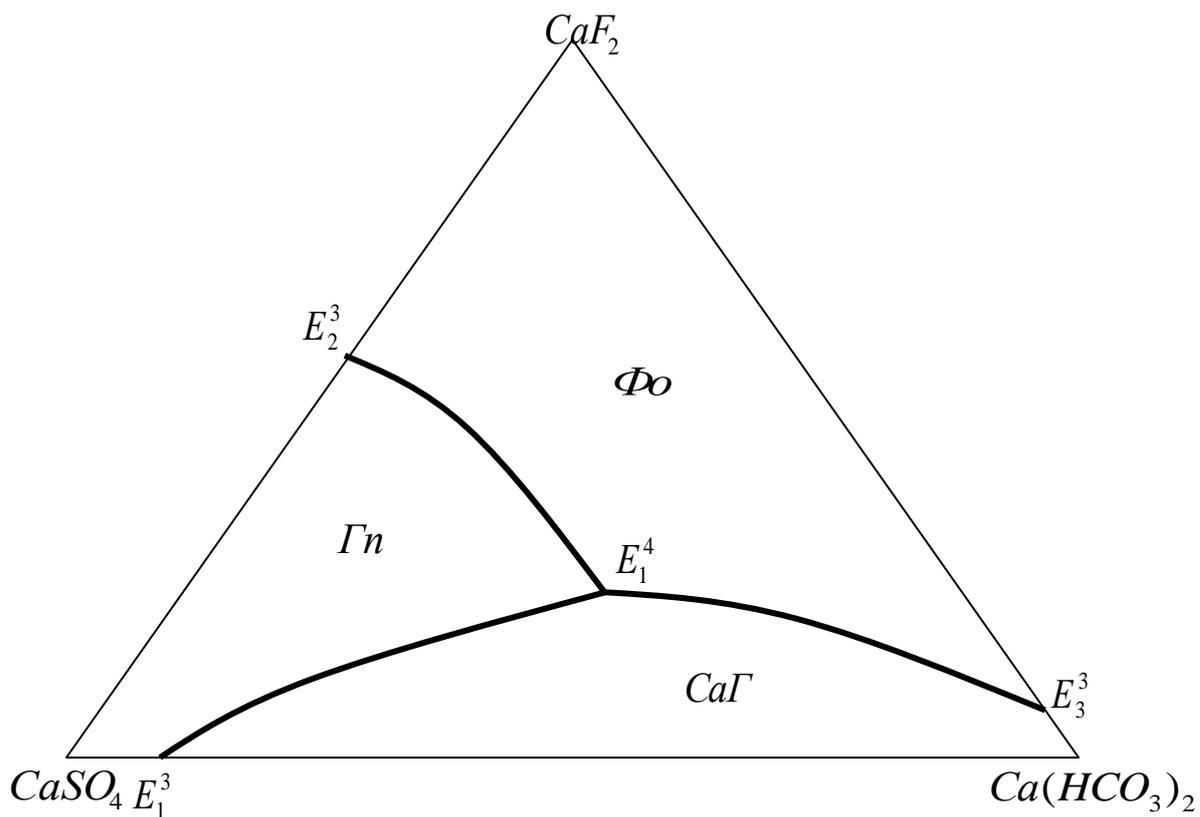


Рисунок 4.10. Солевая часть диаграммы растворимости системы $\text{CaSO}_4\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C

Описание содержания геометрических образов (поля, кривые, точки) рисунка 4.10. приведено в таблице 4.6.

Описание содержания геометрических образов на рис. 4.10.

Обозначения геометрических образов	Содержание
E_1^3	Точка совместной кристаллизации Гп+СаГ в системе $\text{CaSO}_4\text{-Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$
E_2^3	Точка совместной кристаллизации Гп+ Фо в системе $\text{CaSO}_4\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$
E_3^3	Точка совместной кристаллизации Фо + СаГ в системе $\text{CaF}_2\text{-Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$
E_1^4	Точка совместной кристаллизации Гп+СаГ+Фо в системе $\text{CaSO}_4\text{-Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$
$E_1^3 - E_1^4$	Кривая совместной кристаллизации Гп+СаГ в системе $\text{CaSO}_4\text{-Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$
$E_2^3 - E_1^4$	Кривая совместной кристаллизации Гп +Фо в системе $\text{CaSO}_4\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$
$E_3^3 - E_1^4$	Кривая совместной кристаллизации Фо + СаГ в системе $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$
$E_2^3\text{CaSO}_4E_1^3E_1^4E_2^3$	Поле кристаллизации Гп
$E_1^3\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2E_3^3E_1^4E_1^3$	Поле кристаллизации СаГ
$E_2^3\text{CaF}_2E_3^3E_1^4E_2^3$	Поле кристаллизации Фо

Микрофотографии равновесных твёрдых фаз для системы $\text{Na,Ca//SO}_4\text{,F-H}_2\text{O}$ для изотермы 25°C такие же как и для изотермы 0°C .

ВЫВОДЫ

1. Методом трансляции исследованы фазовые равновесия в пятикомпонентной системе $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$ и составляющих её четырёхкомпонентных системах: $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na,Ca//HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$; $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{F-H}_2\text{O}$ при 0 и 25 °С.
2. Определены все возможные фазовые равновесия на геометрических образах исследованных систем. Установлено, что для исследуемой пятикомпонентной системе характерно наличие следующего количества геометрических образов, соответственно для 0 и 25 °С: дивариантные поля - 12 и 18; моновариантные кривые – 10 и 16; нонвариантные точки - 3 и 5.
3. На основании полученных методом трансляции данных впервые построены полные замкнутые диаграммы фазовых равновесий пятикомпонентной системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$ и составляющих её четырехкомпонентных систем: $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na,Ca//HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$; $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{F-H}_2\text{O}$ при 0 и 25 °С.
4. Все построенные методом трансляции диаграммы фазовых равновесий фрагментированы по областям кристаллизации индивидуальных твёрдых фаз (для уровня четырехкомпонентного состава) и совместной кристаллизации двух фаз (для уровня пятикомпонентного состава).
5. Впервые исследована растворимость в нонвариантных точках четырёхкомпонентных систем $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{F-H}_2\text{O}$ при 0 °С, $\text{CaSO}_4\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 0 и 25 °С и на основании полученных данных построены их диаграммы.

Условные обозначения

1. Мб – мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
2. Нх – нахколит NaHCO_3
3. Во – вильомит NaF
4. Шр – шейрерит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaF}$
5. Гп – гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
6. СаГ - кальций гидрокарбонат $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
7. Фо – флюорит CaF_2
8. Гб - глауберит $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$

Литература

1. Аносов, В.Я. Основы физико-химического анализа/ В.Я. Аносов, М.И.Озерова, Ю.Я. Фиалков. – М.: Наука, - 1976. - 504 с.
2. Горощенко, Я.Г. Основные направления в методологии физико-химического анализа сложных и многокомпонентных систем (к 125 летию Н. С. Курнакова) / Я.Г. Горощенко, Л. Солиев// Журнал неорганической химии, 1987. -Т.32.-№7 -С.1976-1681.
3. Курнаков, Н.С. Введение в физико-химический анализ / Н.С. Курнаков // - М.: -Л.: Изд. АН СССР, 1940. -562 с.
4. Горощенко, Я.Г. Изображение системы $K, Mg // SO_4, Cl-H_2O$ массцентрическим методом / Я.Г.Горощенко, Л.Т.Савченко, Л.Солиев, В.Х. Марданенко // Доклады АН Украинской ССР, Серия «Б», геология, геофизика, химия и биология, 1977, -С. 34-36.
5. Горощенко, Я.Г. Изображение системы $Na, K, Mg // SO_4, Cl-H_2O$ массцентрическим методом./ Я.Г. Горощенко, Л.Т.Савченко, Л. Солиев, В.Х.Марданенко, Л.А.Борисенко // Украинский химический журнал, 1977. -Т. 43. -№ 10. -с. 1053-1058.
6. Горощенко, Я.Г. Система $Na, K, Mg // SO_4, Cl-H_2O$ при $100\text{ }^{\circ}C$ / Я.Г.Горощенко, Л.С.Солиев, Л.Т.Савченко, В.Х.Марданенко, О.Н. Романенко, И.В.Жаровский, Л.А.Борисенко //Журнал неорганической химии АН СССР, 1977. -Т. 22. -№ 11. -С.3129-3134.
7. Горощенко, Я.Г. Строение фазового комплекса изотермы растворимости $100\text{ }^{\circ}C$ системы $Na, K, Mg // SO_4, Cl-H_2O$ / Я.Г. Горощенко, Л.Солиев, Л.Т.Савченко, В.Х.Марданенко //Украинский химический журнал, 1977. -Т. 43. -№12. -С.1277-1280.
8. Солиев, Л. Построение фазового комплекса физико-химических систем методом трансляции / Л.Солиев, Я.Г.Горощенко, Л.Т. Савченко, В.К.Марданенко // Журнал физической химии АН СССР, 1979 -Т.53. -№2. - С.332-336.

9. Горощенко, Я.Г. Пути кристаллизации в системе Na,K,Mg//SO₄,Cl-H₂O при 75⁰C / Я.Г.Горощенко, Л.Солиев, Л.Т.Савченко, В.Х. Марданенко, О.Н.Романенко, И.В.Жаровский, Л.А.Борисенко // Украинский химический журнал, 1979, -Т.45. -№4. -С. 321-327.
10. Солиев, Л. Система NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O при 25⁰C / Л. Солиев // Журнал неорганической химии АН СССР, 1979. -Т.24. -№11. -С. 3112-3115.
11. Солиев, Л. Исследование фазовых равновесий в многокомпонентных физико-химических системах / Л.Солиев // Журнал физической химии АН СССР, 1980. -Т.54. -№ 6. -С. 1541-1544.
12. Горощенко, Я.Г. Массцентрический метод изображения многокомпонентных систем / Я.Г. Горощенко–Киев: Наукова думка, 1982. – 264 с.
13. Посыпайко, В.И. Методы исследования многокомпонентных солевых систем / В.И. Посыпайко -М.: Наука, 1978. -256 с.
14. Трунин, А.С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем / А.С.Трунин –Самара: 1997. -307 с.
15. Перельман, Ф.М. Изображение химических диаграмм с любым числом компонентов / Ф.М.Перельман -М.: Наука, 1965. -100 с.
16. Коржинский, Д.С. Теоретические основы анализа парагенезов минералов / Д.С.Коржинский -М., «Наука», 1973. -288 с.
17. Жариков, В.И. Основы физико-химической петрологии / В.И. Жариков -М., изд. МГУ, 1976, -420 с.
18. Eugster, H.P. Mineral equilibria in six components seawater System Na- K- Mg- Ca- SO₄- Cl- H₂O at 25⁰C / H.P.Eugster, C.F. Harvie and J.H.Weare // Geochim at Cosmochim Acta, 1980, -V. 44. -№ 9. -P.P. 1335- 1347.
19. Harvie, C.F. Mineral equilibria in six components seawater system Na- K- Mg- Ca- SO₄- Cl- H₂O at 25⁰C. / C.F.Harvie, H.P.Eugster, and J.H.Weare // Composition of the saturated solutions. Geochim at Cosmochim Acta, 1982, -V. 46. -№ 9. -P.P. 1603-1618.

20. Горощенко, Я.Г. Физико-химический анализ гомогенных и гетерогенных систем / Я.Г.Горощенко -Киев, Наукова думка, 1978. -490 с.
21. Солиев, Л. Схематические диаграммы фазовых равновесий многокомпонентных систем/ Л.Солиев // Журнал неорганической химии АН СССР, 1988. -Т. 33. -№ 5. -С.1305-1310.
22. Солиев, Л. Прогнозирование строения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных водно-солевых систем методом трансляции/ Л. Солиев– М.: 1987 -28 с. Деп. В ВИНТИ АН СССР 20.12.87, №8990-В87.
23. Солиев, Л. Прогнозирование фазовых равновесий в многокомпонентной системе морского типа методом трансляции (Книга 1) / Л.Солиев //ТГПУ им. К. Джураева. –Душанбе: 2000, - 247 с.
24. Мирсаидов, У.М. Проблемы экологии и комплексная переработка минерального сырья и отходов производства / У.М. Мирсаидов, М.Э.Исмайтинов, Х.С.Сафиев // - Душанбе. Изд. «Дониш». -1999. -53с.
25. Сафиев, Х.С. Конверсия сульфатных растворов шламовых полей производства алюминия/ Х.С.Сафиев, Б.С.Азизов, М.М.Абдуллоев, Д.Р.Рузиев, Д.С.Лангариева //Доклады АН РТ, 2000. -Т.XLIII; -№ 1. -С. 31-34.
26. Мирсаидов, У. Кинетика процесса получения кальцинированной соды / У.Мирсаидов, Б.С.Азизов, М.М.Абдуллоев, Д.Р.Рузиев, Д.С.Лангариева //Доклады АН РТ, 2000. -Т.XLIII; -№ 1-2. -С. 35-38.
27. Мирсаидов, У. Технологические основы получения криолит-глиноземного концентрата из местных сырьевых материалов и отходов производства алюминия / У.Мирсаидов, Б.С.Азизов, М.М.Абдуллоев, Д.Р.Рузиев, Д.С. Лангариева // Сборник трудов Международной научно-практической конференции. Том.3. ПРОТЕК. 2001. -М.: 2001, -С. 760-763.
28. Мирсаидов, У. Кинетика процесса спекания производства криолит-глиноземной смеси из отходов Тадаза и местного минерального сырья / У.Мирсаидов, Б.С.Азизов, М.М.Абдуллоев, Д.Р.Рузиев, Д.С.Лангариева // Там же. -С.764-766.

29. Лангариева, Д.С. Физико-химические основы переработки алюминиевого производства с использованием местных сырьевых материалов / Д.С.Лангариева // Автореферат диссертации на соискания ученой степени кандидата химических наук. -Душанбе, 2002, -22 с.
30. Сафиев, Х.С. Десульфатизация раствора шламовых полей алюминиевого производства / Х.С.Сафиев, Б.С.Азизов, Д.Р.Рузиев, М.М.Абдуллоев // Доклады АН РТ. 1999. -Т. 42. -№2. -С. 46-49.
31. Абдуллоев, М.М. Десульфатизация растворов шламовых полей алюминиевого производства/ М.М.Абдуллоев, Б.С.Азизов, Д.Р.Рузиев, Х.С.Сафиев // Материалы научно-практической конференции ТГНУ, посвященной 1100-летию государства Саманидов. –Душанбе: 1999. -С. 60.
32. Абдуллоев, М.М. Конверсия сульфатов, осажденных из растворов шламового поля алюминиевого производства./ М.М.Абдуллоев, Б.С.Азизов, Д.Р.Рузиев // Там же, -С. 61.
33. Азизов, Б.С. Конверсия сульфатов, полученных из растворов шламовых полей производства алюминия/ Б.С.Азизов, .М.М Абдуллоев, Х.С.Сафиев, Д.Р.Рузиев, Д.С.Лангариев // ДАН РТ, 2000. -Т. 43, -№1. -С. 31-35.
34. Азизов, Б.С. Утилизация растворов шламовых полей алюминиевого производства/ Б.С.Азизов, У.М.Мирсаидов, Х.С.Сафиев, Д.Р.Рузиев // Сборник трудов Международной научно-практической конференции «Производства технология. Экология» -Москва: 2001. -С. 723-729.
35. Мирсаидов, У.М. Кинетика кристаллизаций смешанных солей из растворов шламового поля ТадАЗа / У.М.Мирсаидов, Х.С.Сафиев, Б.С.Азизов, Д.Р.Рузиев, Д.С.Лангариева // Сборник трудов Технологического университета Таджикистана. Душанбе, 2001. -№ 7. -С. 158-167.
36. Сафиев, Х.С. Осаждение сульфата натрия из растворов шламовых полей алюминиевого производства / Х.С.Сафиев, Б.С.Азизов, Д.Р.Рузиев, Д.С.Лангариева // Вестник национального Университета, 2002. -№4. -С. 31-36.

37. Азизов, Б. Физико-химическое и технологическое основы комплексной переработки жидких и твёрдых отходов производства алюминия / Б.Азизов // Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. -Душанбе, 2003. -50 с.
38. Справочник по растворимости солевых систем (под ред. А. Д. Пельша). -Л. «Химия», 1973. -Т.1. -Кн.1-2. -С.1070.
39. Справочник по растворимости солевых систем (под ред. А. Д. Пельша). -Л. «Химия», 1975. -Т.2. -Кн.1-2. -С.1063.
40. Солиев, Л. Фазовые равновесия в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$ при 0 и 25 °С / Л.Солиев, Дж.Мусоджонова// Докл. АН РТ, 2007. -Т.50. -№9. -с.757-761.
41. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно- солевых систем. - Санкт Петербург. «Химиздат», 2003. -том I. -кн 1-2. -1151 с.
42. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно- солевых систем. - Санкт Петербург. «Химиздат», 2004. -том II. -кн 1-2. -1193 с.
43. Солиев, Л. Фазовые равновесия в системе $\text{Na,Ca//SO}_4\text{,F-H}_2\text{O}$ при 25 °С/ Солиев Л., Усмонов М. // Доклады АН РТ. -Душанбе-2010. -Т.53. -№ 8. -С.612 - 616.
44. Солиев, Л. Фазовые равновесия в системы $\text{Na,Ca//SO}_4\text{,F-H}_2\text{O}$ при 25 °С / Л.Солиев, М. Усмонов //Материалы научной конференции посвященной «Году образования и технических знаний» (Душанбе, 2010 г.). -С.97-99.
45. Солиев, Л. Определение фазовых равновесий водно-солевой системы $\text{Na,Ca//SO}_4\text{,F-H}_2\text{O}$ при 0 и 25 °С/ Л.Солиев, М.Усмонов, В.Нури // Материалы (II) Всероссийской молодёжной научной конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы». -Улан-Удэ. 15-17 мая 2014. -с.229-231.
46. Мусоджонова, Дж. Определение растворимости в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$ при 25 °С/ Дж.Мусоджонова, С.Холмуродов, Л.Солиев

//Материалы республиканской конференции «Новые теоретические и прикладные исследования химии в высших учебных заведениях РТ». - Душанбе, 2010, -с. 117-119.

47. Мусоджонова, Дж. Растворимость в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$ при 25°C / Дж.Мусоджонова, С.Холмуродов, Л.Солиев // Докл. АН РТ, 2010. -т.53. -№7. -с. 527-532.

48. Морозова, В.А. Системы $\text{NaF -Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C / В.А.Морозова, Э.П.Ржечицкий, Е.В.Портяникова // Журн.неорган. химии АН СССР, 1977. - Т.22. -№11. -С.3135-3137.

49. Солиев, Л. Фазовые равновесия в системе $\text{Na,K//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$ при 0°C на уровне четырёхкомпонентного состава/ Л.Солиев, Ш.Х.Авлоев, Ш.Турсунбадалов, И.М.Низомов, Дж.Мусоджонова // Вестник педагогического университета (серия естественных наук), 2008. -№3(31). -с 49-56.

50. Солиев, Л. Фазовые равновесия системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C / Л.Солиев, М.Т.Джумаев, В.Нури, Ш.Х.Авлоев // ДАН РТ, 2013. -Т.56. - №3. -с.119-123.

51. Солиев, Л. Фазовые равновесия системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C / Л.Солиев, М.Джумаев, В.Нури, Ш.Авлоев // Вестник ТНУ (Серия естественных наук), 2012. -№1/3 (85). -стр. 202-205.

52. Солиев, Л. Определение фазовых равновесий в системе $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C / Л.Солиев, М.Джумаев, В.Нури, Ш. Авлоев //Материалы республиканской конференции «Комплексообразование в растворах». -Душанбе, ТНУ, 2012. -с. 46.

53. Солиев, Л. Фазовые равновесия системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C / Л.Солиев, М.Джумаев, Ш.Авлоев, В.Нури // Материалы республиканской научно-методической конференции «Современные проблемы физико-математических наук и методическая подготовка учителей». -Душанбе, 2013. -с. 189-191.

54. Солиев, Л. Фазовые равновесия в системе Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 0 °С на уровне четырёхкомпонентного состава/ Л.Солиев, М.Усмонов // Доклад АНРТ, 2011. -т.54 -№9. -с7 47-758.
55. Усмонов, М. Фазовые равновесия системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 0 °С / М.Усмонов, Л.Солиев, В.Нури // Материалы Республиканской конференции «Вклад биологии и химии в обеспечение продовольственной безопасности и развитие инновационных технологий в Таджикистане», - Худжанд, -2012, с.252-254.
56. Солиев, Л. Фазовые равновесия в системе Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 25 °С/ Л.Солиев, М.Усмонов // Доклады АН РТ. -Душанбе-2010. -Т.53. -№ 8. -С.612 - 616.
57. Солиев, Л. Фазовые равновесия в системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 25 °С/ Л.Солиев, М.Усмонов //Материалы научной конференции посвященной «Году образования и технических знаний (Душанбе, 2010 г.). - С.97-99.
58. Солиев, Л. Фазовые равновесия системы Na,Ca//HCO₃,F-H₂O при 0 °С/ Л.Солиев, В.Нури, Г.Икбол //Вестник педагогического университета, 2013. - №3(52). -с. 77-80.
59. Солиев, Л. Фазовые равновесия системы Na,Ca//HCO₃,F-H₂O при 25 °С/ Л.Солиев, В.Нури, Г.Икбол //Вестник педагогического университета, 2013. -№1(52). -с. 57-60.
60. Икбол, Г. Прогнозирование фазовых равновесий системы Na,Ca//HCO₃,F-H₂O для изотермы 25 °С / Г.Икбол, Л.Солиев, В.Нури, И.Низомов // Материалы Республиканской конференции «Химия, технология и экология воды».-Душанбе, 25-26 ноября с. 2013, с.27-29.
61. Teeple, J.E. The industrial Development of Searles Lake Brines/ J.E. Teeple // 1929. -P.78-82.
62. Фурман, А.А. Приготовление и очистка рассола/ А.А.Фурман, С.С.Шрайбман // -М., «Химия», 1966. -245с.

63. Усмонов, М. Растворимость в системе Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 0 °C/ М.Усмонов, Л.Солиев, В.Нури //Журнал неорганической химии РАН, 2013. - Т.58. -№12. -с.1677-1681.
64. Солиев, Л. Фазовые равновесия в системе Na,Ca//SO₄,HCO₃,F-H₂O при 25 °C/ Л.Солиев, В.Нури, Ш.Авлоев //Журнал неорганической химии РАН, 2014. -Т.59. -№3. -с.421-425.
65. Горощенко, Я.Г. Определение положения невариантных точек на диаграммах растворимости методом донасыщения/ Я.Г.Горощенко, Л.Солиев, Ю.И.Горников // Укр.хим.журнал. 1987. -Т.53. -№6. -С.568-571.
66. Крешков, А.П. «Основы аналитической химии»/ А.П.Крешков // -Л.; Изд. «Химия». 1970. -Т.2, -456 с.
67. Анализ минерального сырья (под общей ред. Книпович Ю. Н., Морачевского Ю. В). Изд. «Госхимиздат». -Л.: 1959. - 947с.
68. Резников, А.А. Методы анализа природных вод/ А.А.Резников, Е.П.Муликовская, И.Ю.Соколов // Изд. «Недра». -М.: 1970. -488с.
69. Татарский, В.Б. «Кристаллооптика и иммерсионный метод анализа веществ»/ В.Б.Татарский // -Л.: ЛГУ. 1948. -268с.
70. Татарский, В.Б. «Методы определения породообразующих карбонатных минералов»/ В.Б.Татарский // Изд. Гостоптехиздат –Л: – М. 1959.
71. Татарский, В.Б. «Кристаллооптика и иммерсионный метод исследования минералов»/ В.Б.Татарский // Изд. «Недра». -М. 1965. -306 с.
72. Авлоев, Ш. Фазовые равновесия и растворимость в системе Na,K//SO₄,CO₃,F-H₂O при 0 и 25 °C /Ш.Х.Авлоев// Автореф. дисс. канд. хим. наук. –Душанбе, 2007. – 22с.
73. Низомов, И.М. Фазовые равновесия и растворимость в системе Na,K//CO₃,HCO₃,F-H₂O при 0 и 25 °C / И.М.Низомов// Автореф. дисс. канд. хим. наук. –Душанбе, 2009. – 23с.
74. Турсунбадалов, Ш. Фазовые равновесия и растворимость в системе Na,K//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O при 0 и 25 °C /Ш.Турсунбадалов// Автореф. дисс. канд. хим. наук. –Душанбе, 2010. – 24с.

75. Мусоджонова, Дж.М. Фазовые равновесия и растворимость в системе Na,K//SO₄,HCO₃,F-H₂O при 0 и 25 °С /Дж.М.Мусоджонова// Автореф. дисс. канд. хим.наук. –Душанбе, 2011. – 23с.
76. Финдлей, А. Правило фаз и его применение / А.Финдлей / -М., ГОНТИ, 1932, -304с.
77. Лодочников, В.Н. Простейшие способы изображения многокомпонентных систем/ В.Н.Лодочников //Изд. СФХА ИОНХ АН СССР, 1925, Т.2, № 2, - 255-351 с.
78. Лодочников, В.Н. Простейшие способы изображения многокомпонентных систем/ В.Н. Лодочников // Изд. СФХА ИОНХ АН СССР, 1926, Т.3, № 1, -42-162 с.
79. Радищев, В.П. К теоретическому изучению многокомпонентных взаимных систем. Статья 1/ В.П.Радищев // Изв. СФХА ИОНХ АН СССР, 1953, -Т.22, -33-52 с.
80. Радищев, В.П. К теоретическому изучению многокомпонентных взаимных систем. Статья 2/ В.П.Радищев // Изв. СФХА ИОНХ АН СССР, 1953, Т.23, -46-60 с.
81. Радищев, В.П. Многокомпонентные системы / В.П.Радищев // Изд. ИОНХ АН СССР, -М.. 1953, -502с.
82. Скрейнемакерс, Ф.А. Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия/ Ф.А. Скрейнемакерс // -М., 1948, -214с.
83. Палатник, Л.С. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах// Л.С.Палатник, А.И.Ландау / изд. Харьковского Ун-та, -Харьков, 1962, -406 с.
84. Коржинский, Д.С. Физико-химические основы анализа парагенезиса минералов/ Д.С. Коржинский // АН СССР, -М. 1957, -184 с.
85. Валяшко, В.М. Закономерности строения фазовых диаграмм водно-солевых систем в широком интервале температур и давлений / В.М.Валяшко //Ж. неорган. химии. -1981. Т. 26, № 11, -30044 -3054 с.

86. Солиев, Л. Прогнозирование фазовых равновесий в многокомпонентных водно-солевых системах/ Л.Солиев //Автореферат диссертации доктора химических наук, -Киев, 1988, -50с.
87. Солиев, Л. Фазовые равновесия системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C в области кристаллизации троны/ Ш..Авлоев, Л.Солиев, В.Нури // Журнал неорганической химии РАН. 2012, Т.58,№2, -262-267 с.
88. Солиев, Л. Определение фазовых равновесий в системе $\text{Na,Ca//HCO}_3,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C / Л.Солиев, И.Низомов, В.Нури, Г.Икбол// Вестник педагогического университета, 2012, №6(49), -112-115 с.
89. Солиев, Л. Фазовые равновесия системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$ при 0°C / Л.Солиев, В.Нури, Дж.Мусоджонова// Вестник педагогического университета, 2014, №5(60), -42-46 с.
90. Солиев, Л. Строение диаграмм фазовых равновесий четырехкомпонентных взаимных систем, составляющих шестикомпонентную систему $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C / Л.Солиев, М.Усмонов, М.Джумаев, Н.Валантина, И.Гулом// Вестник национального университета, 2014, №(153), с.195-199.
91. Нури, В. Фазовые равновесия системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C / В.Нури, Ш.Авлоев, Л.Солиев // Материалы Республиканской конференции «Новые теоретические и прикладные исследования химии в высших учебных заведениях Республики Таджикистан», -Душанбе, -2010, с. 144-146.
92. Икбол, Г. Прогнозирование фазовых равновесий системы $\text{Na,Ca//HCO}_3,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$ для изотермы 25°C / Г.Икбол, Л.Солиев, В.Нури, И.Низомов // Материалы Республиканской конференции «Химия, технология и экология воды».-Душанбе, 25-26 ноября с. 2013, с.27-29.
93. Солиев, Л. Фазовые равновесия в неинвариантных точках системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C на уровне четырехкомпонентного состава/ Л.Солиев, М.Усмонов, М.Джумаев, Н.Валентино, И.Гулом //

Материалы VI Международной конференции «Современные проблемы физической химии». 9-12 сентября 2013, -Донецк, с.199-200.

94. Солиев, Л. Определение фазовых равновесий водно-солевой системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 0 и 25 °C/ Л.Солиев, М.Усмонов, В.Нури// Материалы (II) Всероссийской молодёжной научной конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы», -Улан-Удэ, 15-17 мая 2014, -с.229-231.

95. Солиев, Л. Строение диаграмм фазовых равновесий четырёхкомпонентных систем с общим ионом, составляющих шестикомпонентную систему Na,Ca//SO₄,CO₃,HCO₃,F -H₂O (изотерма 25 °C)/ Л.Солиев, М.Усмонов, М.Джумаев, Н.Валентино, И.Гулом // Материалы Международной конференции «Теплофизические исследования и измерения при контроле качества веществ, материалов и изделий». -Душанбе, 6-11 октября 2014г., -с.390-393.

96. Солиев, Л. Строение фазовых диаграмм четырехкомпонентных взаимных систем, составляющих шестикомпонентную систему Na,Ca//SO₄,CO₃,HCO₃,F -H₂O при 25 °C/ Л.Солиев, М.Усмонов, М.Джумаев, Н.Валантино, И.Гулом// Сборник материалов Международной научно-практической конференции, посвященной 1150-летию персидско-таджикского ученого – энциклопедиста, врача, алхимика и философа Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази. –Душанбе, 27-28 мая 2015 г., с.21-23.

97. Солиев, Л. Фазовые равновесия в системе Na₂SO₄-Na₂CO₃- NaHCO₃-NaF - H₂O при 0 °C/ Л.Солиев, Дж.Рузиев, С. Холмуродов // Докл. АН РТ, 2008, т.51, №6, -с.447-452.

98. Солиев, Л. Фазовые равновесия в системе Na//SO₄,CO₃,HCO₃,F - H₂O при 25 °C/ Л.Солиев, С.Холмуродов, Дж.Рузиев // Докл. АН РТ, 2009, т.52, №7, -с.526-532.

99. Рузиев, Дж. Физико-химические основы мониторинга растворов шламовых полей алюминиевого производства/ Дж.Рузиев, С.Холмуродов,

Л.Солиев //Вестник Таджикского технического университета 2009, №4(8), -с. 47-49.

100. Азизов, Б.С. Комплексная переработка отходов производства алюминия/ Б.С.Азизов, Х.С.Сафиев, Д.Р.Рузиев // Изд. «Эр-Граф», -Душанбе, 2005, -149 с.

101. Эрматов, А.Г. Утилизация отходов производства алюминия/ А.Г.Эрматов, У.М.Мирсаидов, Х.С.Сафиев, Б.С.Азизов // Изд. АН РТ, - Душанбе, 2001. -62 с.

102. Горощенко, Я.Г. Политерма растворимости солевой системы морского типа/ Я.Г.Горощенко, Л.Солиев, М.А.Горникова, Н.М. Потриляк // Изд. «Дониш», -Душанбе, 1992, -162 с.

103. Солиев, Л. Многокомпонентные химические системы и методы их исследования/ Л.Солиев // Изв. ТО МАНВШ, 2007, №2(02), -с.34-39.

104. Горощенко, Я.Г. Основные направления в методологии физико-химического анализа сложных и многокомпонентных систем (к 125летию Н.С. Курнакова)/ Я.Г.Горощенко, Л.Солиев // Журнал неорганической химии. 1987. Т. 32, № 7, -с.1676-1681.

105. Курнаков, Н.С. Некоторые вопросы теории физико-химического анализа/ Н.С.Курнаков // ДАН СССР, 1939, Т. 25, № 5, -с. 384- 387.

106. Михеева, В.И. Методы физико-химического анализа в неорганическом синтезе/ В.И.Михеева // -М., «Наука», 1975, -278 с.

107. Перельман, Ф.М. Методы изображения многокомпонентных систем. Системы пятикомпонентные/ Ф.М.Перельман // -М., изд. АН СССР, 1956, - 136 с.

108. Перельман, Ф.М. Изображении химических диаграмм с любым числом компонентов/ Ф.М.Перельман // -М., «Наука», 1965, -98 с.

109. Soliev, L. Phase Equilibria in the Na,Ca//SO₄,CO₃,HCO₃,F-H₂O system in the trona Crystallization Region/ L.Soliev, Sh.Avloev, V.Nuri //Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2013, vol. 58, №2, pp. 224-228.

110. Soliev, L. Phase Equilibria in the Na,Ca//SO₄,HCO₃,F-H₂O system at 25 °C/
L.Soliev, V.Nuri, Sh.Avloev //Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2014, vol.
59, №3, pp. 274-278.
111. Usmonov, M. Solubulites in the Na,Ca//SO₄,F-H₂O system at 0 °C/
M.Usmonov, L.Soliev, V.Nuri //Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2013,
vol. 58, №12, pp. 1509-1512.
112. Солиев, Л. Диаграммы фазовых равновесий пятикомпонентных
взаимных систем, составляющих шестикомпонентную систему
Na,Ca//SO₄,CO₃,HCO₃,F-H₂O при 25 °C/Л.Солиев, М.Усмонов, М.Джумаев,
В.Нури, Г.Икбол// Материалы XII Нумановского чтения – Душанбе, 2015.