ТАДЖИКСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. САДРИДДИНА АЙНИ

На правах рукописи

УСМОНОВ МУХАММАДСАЛИМ БОЗОРОВИЧ

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И РАСТВОРИМОСТЬ В СИСТЕМЕ Na,Ca//SO₄,CO₃,F-H₂O при 0 и 25 °C

02.00.01 - неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

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

Душанбе – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

	Условные обозначения равновесных твёрдых фаз
г т	введение
Глава I.	Многокомпонентные системы, методы их изучения и
	состояние изученности пятикомпонентной системы
4 4	Na,Ca//SO₄,CO₃,F–H₂O (обзор литературы)
1.1.	Методы изучения многокомпонентных систем
1.2.	Пятикомпонентная система Na,Ca//SO ₄ ,CO ₃ ,F-H ₂ O и состояние
	её изученности при 0 и 25 °С
1.2.1.	Система Na_2SO_4 – Na_2CO_3 – NaF – H_2O_1
1.2.2.	Система $CaSO_4$ – $CaCO_3$ – CaF_2 – H_2O
1.2.3.	Система Na,Ca//SO ₄ ,CO ₃ -H ₂ O
1.2.4.	Система Na,Ca//SO ₄ ,F–H ₂ O
1.2.5.	Система Na,Ca//CO ₃ ,F-H ₂ O
Г П	
I Лава II.	гавновесные твердые фазы теометрических ооразов системи No Co//SO, CO, F, H,O, и её
	Четырёхкомпонентных систем при 0 °C. установленных
	метолом транстации
21	Cuctema Na SO_4 -Na CO_2 -Na F -H $_2O_2$
2.1.	Cucrema $C_{3}SO_{4}$ $C_{2}CO_{5}$ $C_{4}C_{5}$ $C_{4}CO_{5}$ $C_{4}CO_{5}$ $C_{4}CO_{5}$ $C_{4}CO_{5}$ $C_{5}CO_{5}$ C_{5} $C_{5}CO_{5}$ C_{5} $C_{5}CO_{5}$ C_{5}
2.2.	Cucrema Na Ca/ SO_4 EuCo3 Cur $_2$ H $_2O_4$
2.3.	Cucrema Na, Ca//SO $_{4}$, I $=$ H O
2.4	Система Na, Ca//SO ₄ , CO ₃ - Π_2 O
2.3.	Cucrema Na, Ca//CO ₃ , Γ - Π_2 O
2.0.	$Chclema Na, Ca//SO_4, CO_3, F-H_2O$
Глава III.	Равновесные твёрдые фазы геометрических образов
	пятикомпонентной системы Na,Ca//SO4,CO3,F-H2O и её
	четырёхкомпонентных систем при 25 °С, установленных
	методом трансляции
3.1.	Система Na ₂ SO ₄ -Na ₂ CO ₃ -NaF-H ₂ O
3.2.	Система $CaSO_4$ — $CaCO_3$ — CaF_2 — H_2O_1
3.3.	Система Na.Ca//SO ₄ .F- H_2O
3.4.	Система Na.Ca//SO ₄ .CO ₃ - H_2O .
3.5.	Система Na.Ca//CO ₂ .F–H ₂ O
3.6.	Система Na,Ca//SO ₄ ,CO ₃ ,F–H ₂ O
Глава IV.	Экспериментальное изучение растворимости
	четырёхкомпонентных систем
4.1.	Методика определения растворимости в нонвариантных
	точках, установленных методом трансляции
4.2.	Изучение растворимости системы Na,Ca//SO ₄ ,F–H ₂ O при
	0 °C

4.3.	Изучение растворимости системы Na,Ca//SO ₄ ,F–H ₂ O при	
	25 °C	92
4.4.	Изучение растворимости системы CaSO ₄ CaCO ₃ CaF ₂ при	
	25 °C	103
	Общее заключение	111
	ВЫВОДЫ	114
	ЛИТЕРАТУРА	115

Условные обозначения равновесных твёрдых фаз

- 1. $\Gamma \Pi \epsilon unc CaSO_4 \cdot 2H_2O;$
- 2. Сц кальцит СаСОз;
- 3. Гб-глауберит- CaSO4·Na₂SO4;
- 4. Мб *мирабилит* Na₂SO₄·10H₂O;
- 5. Во вильомит NaF;
- 6. Шр-шейрерит NaF·NaSO4;
- 7. Фо-*флюорит* CaF₂;
- 8. $C \cdot 10 Na_2CO_3 \cdot 10H_2O;$
- 9. $\Gamma \pi гейлюссит Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 5H_2O.$

введение

<u>Актуальность работы.</u> Многокомпонентные системы лежат в основе многих природных и технических объектов, являющихся предметом исследования химии, петрологии, минералогии, металлургии и других наук. Известным приёмом исследования многокомпонентных химических систем является физико-химический анализ, который позволяет устанавливать взаимодействие между их составными частями (компонентами) с последующим построением их диаграмм состояния.

Изучение сложных водно-солевых систем является одной из актуальных задач неорганической химии. Оно необходимо для установления закономерностей состояния фазовых равновесий и растворимости в них, которые определяют оптимальные условия переработки полиминерального природного и сложного технического сырья.

Данная диссертационная работа, кроме научно-теоретического значения полученных результатов, имеет большое прикладное значение. Они необходимы для разработки оптимальных условий переработки природного и технического сырья, содержащего сульфаты, карбонаты, гидрокарбонаты, фториды натрия и кальция, в том числе жидкие отходы производства алюминия.

Диссертационная работа выполнена согласно плану НИР «Определение фазовых равновесий в многокомпонентной системе из сульфатов, карбонатов, гидрокарбонатов, фторидов натрия и калия» (№ ГР 0109 ТД 809).

<u>Целью данной работы</u> является определение возможных фазовых равновесий в пятикомпонентной системе Na,Ca//SO₄,CO₃,F–H₂O, составляющих её четырёхкомпонентных систем при 0 и 25 °C, построение их замкнутых фазовых диаграмм методом трансляции и изучение растворимости в их нонвариантных точках.

Для достижения поставленной цели были решены следующие <u>задачи</u>:

5

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

_ фазовых равновесиях на основании данных 0 В трёх-И четырёхкомпонентных системах, с использованием метода трансляции определены фазовые равновесия В составляющих четырёх-И пятикомпонентных системах с последующим построением их диаграмм фазовых равновесий;

- построенные диаграммы фрагментированы по областям кристаллизации отдельных фаз (для четырехкомпонентных систем) и совместной кристаллизации двух фаз (для пятикомпонентной системы);

- по результатам экспериментального определения растворимости построены диаграммы исследованных четырёхкомпонентных систем.

Научная новизна:

- с использованием метода трансляции определены возможные фазовые равновесия в пятикомпонентной системе $Na,Ca//SO_4,CO_3,F-H_2O$, составляющих её четырёхкомпонентных системах: $Na_2SO_4-Na_2CO_3-NaF-H_2O$; $CaSO_4-CaCO_3-CaF_2-H_2O$; $Na,Ca//SO_4,CO_3-H_2O$; $Na,Ca//SO_4,F-H_2O$ и $Na,Ca//CO_3,F-H_2O$ при 0 и 25°C с последующим построением их замкнутых фазовых диаграмм;

-построенные диаграммы фазовых равновесий фрагментированы по областям кристаллизации отдельных равновесных фаз (для четырехкомпонентного уровня) и совместной кристаллизации двух фаз (для пятикомпонентного уровня);

- изучена растворимость в системе Na,Ca//SO₄,F–H₂O при 0 и 25°C, в системе CaSO₄–CaCO₃–CaF₂–H₂O при 25°C и на основании полученных данных впервые построены их диаграммы.

<u>Практическая значимость работы:</u>

- обнаруженные с использованием метода трансляции фазовые равновесия могут служить справочным материалом;

- установленные закономерности фазовых равновесий могут быть научной основой для разработки оптимальных условий переработки природного полиминерального и технически сложного сырья (отходов производства), содержащих сульфаты, карбонаты, фториды натрия и кальция.

<u>Выносимые на защиту основные положения диссертационной</u> работы:

- результаты определения фазовых равновесий в четырехкомпонентных системах Na₂SO₄-Na₂CO₃-NaF-H₂O; CaSO₄-CaCO₃-CaF₂-H₂O; Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O; Na,Ca//SO₄,F-H₂O и Na,Ca//CO₃,F-H₂O при 0 и 25 °C методом трансляции, а также построенные их диаграммы;

- результаты определения фазовых равновесий в пятикомпонентной системе Na,Ca//SO₄,CO₃,F–H₂O при 0 и 25 °C методом трансляции, а также её диаграммы;

- результаты изучения растворимости в четырехкомпонентных системах Na,Ca//SO₄,F–H₂O при 0 и 25 °C; CaSO₄–CaCO₃–CaF₂–H₂O при 25 °C, а также строения их диаграммы.

Апробация работы. Основное содержание диссертационной работы докладывалось на следующих конференциях: ежегодных конференциях профессорско-преподавательского состава Таджикского государственного педагогического университета им.С.Айни (Душанбе, 2008-2014); Республиканской конференции, посвященной «Году образования и (Душанбе, 2010); Республиканской технических знаний» научной конференции «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений», посвященной 70-летию доктора химических наук, профессора Азизкуловой Онаджон Азизкуловны (Душанбе, 2011); Республиканской конференции «Современные проблемы химии, химической металлургии», посвященной 20-летию Таджикского технологии И им.М.С.Осими технического университета (Душанбе, 2011); Республиканской конференции «Вклад биологии и химии в обеспечение продовольственной безопасности и развитие инновационных технологий в Таджикистане», посвященной 80-летию Худжандского государственного университета им. академика Б.Гафурова и 80-летию факультета биологии и химии (Худжанд, 2012); II Международной конференции «Химическая (Донецк, 2012); III Международной термодинамика и кинетика» конференции «Химическая термодинамика и кинетика» (Новгород, 2013); VI Международной конференции «Современные проблемы физической химии» 2013); Международной конференции «Экологобезопасные (Донецк. И ресурсосберегающие технологии (Улан-Уде, И материалы» 2014); Международной конференции «Теплофизические исследования и измерения при контроле качества веществ, материалов и изделий» (Душанбе, 2014).

<u>Публикации.</u> По материалам диссертационной работы опубликованы 13 статей, в том числе 9 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ и 11 тезисов докладов.

<u>Личный вклад автора</u>. Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, планировании и проведении теоретических и экспериментальных исследований, обработке, обобщений и анализе полученных результатов, формулировании выводов, подготовке и публикации научных статей.

<u>Объем и структура работы</u>. Диссертационная работа включает введение, четыре главы (обзор литературы, теоретическую часть, экспериментальное исследование систем, обсуждение результатов), выводы, список литературы из 64 наименования. Диссертация изложена на 111 страницах машинописного текста, включая 37 таблиц и 37 рисунков.

8

ГЛАВА І. МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ, МЕТОДЫ ИХ ИЗУЧЕНИЯ И СОСТОЯНИЕ ИЗУЧЕННОСТИ ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ Na,Ca//SO₄,CO₃,F–H₂O

(обзор литературы)

1.1. Методы изучения многокомпонентных систем

Известным приёмом исследования многокомпонентных химических систем является физико-химический анализ, который позволяет устанавливать взаимодействие между ИХ составными частями С последующим построением их диаграмм состояния. Многокомпонентными принято называть физико-химические системы, состоящие из пяти и более компонентов [1]. Такое определение исходит из возможностей изображения физико-химических систем с помощью геометрических фигур определенной размерности. Физико-химические системы, содержащие менее ПЯТИ компонентов, могут быть изображены трёхмерными геометрическими фигурами.

Впервые Д.В.Гиббсом были сформулированы условия равновесия и правило фаз [2]. В последующем учение о фазовых равновесиях было развито в работах Таммана [5], Ван-дер-Ваальса [6] и др. Исключительное значение теории фазовых равновесий многокомпонентных систем было отмечено Тамманом [5].

Основоположником современного физико-химического анализа является Н.С.Курнаков [3, 8]. Он, развивая теорию и методы исследования физико-химических систем, впервые сформулировал задачи физикохимического анализа. Согласно определению Н.С.Курнакова, физикохимический анализ является разделом общей химии и «...занимается исследованием соотношений между составом и измеряемыми свойствами равновесных результатом систем, чего является построение соответствующей диаграммы». Далее теория и методы исследования многокомпонентных систем были развиты в работах В.П.Радищева [9, 10, 11], В.Я.Аносова [12, 13], Я.Г.Горощенко [14, 15], А.С.Трунина [4, 16, 65-68] и др.

В современном физико-химическом анализе все больше широкое алгебраические применение находят исследования методы многокомпонентных систем, для которых геометрические методы изображения не имеют решающего значения. Разработан массцентрический метод изображения многокомпонентных систем, использующий ту же барицентрическую систему координат, которая используется школой Н.С.Курнакова, но применяющий В качестве системы координат многоугольники [15].

Современные исследования фазовых равновесий методы В многокомпонентных разнообразны. Одни системах весьма методы «Изучение строения многокомпонентных дополняют другие. физикохимических систем начинается с нахождения входящих в нее фаз и элементарных политопов (образно – это гипертетраэдры)» – пишет А.С.Бережной [17, 69]. На основе метода сингулярных звезд, в работах В.П.Радищева [9-11], А.Г.Бергмана [70, 71], Н.С.Домбровской [72-75], Громакова [76-79], Фролова [80, 81], Носкова [82,83], Ламбина [84, 85], Перельман [86, 87] разработаны оригинальные методы исследования солевых взаимных систем с числом компонентов 5 и более.

Конверсионный метод, например, позволяет выявлять реакции взаимного обмена, комплексообразования, расслоения, образования твердых растворов, прогнозировать области состава выбора участков системы с заданными свойствами [18]. Использование конверсионного метода упрощает экспериментальное исследование многокомпонентных систем, так как базисные треугольники и элементы конверсии имеют меньшую мерность, чем многокомпонентные системы в целом.

Математически многокомпонентные системы могут быть представлены в виде дискретных моделей [19]. Математический метод

является универсальным, применимым для описания физико-химических систем различного типа с различным числом компонентов и внешних параметров состояния.

Одними из разновидностей многокомпонентных систем являются природные комплексы минералов и солей, исследование которых представляет важную область для применения физико-химического анализа. Например, построенные вариационным методом диаграммы [20] могут быть использованы для определения процессов парагенеза минералов в горных породах и солевых отложениях.

В работах [21, 22] физико-химический анализ применён для изучения парагенеза минералов. Согласно им химические параметры, такие как температура и давление, определяют разнообразие фазового состава и фазовых ассоциаций. В работе [23] предложен метод, который является упрощенным приемом установления природных минеральных парагенезов. В.А.Жариковым [24] развиты принцип дифференциальной подвижности компонентов и термодинамическая теория природных систем, разработанные авторами работ [21, 22]. В работе [24] обоснован метод теоретического физико-химического моделирования, который является основополагающим методом физической геохимии.

В работе [25] предлагается для аналитического изображения многокомпонентных систем использовать не ортогональную (декартовую) систему координат, как в [26], а косоугольную. Это расширяет возможности аналитического метода изображения многокомпонентных систем и обобщения их закономерностей частных составляющих при построении общей системы.

Для расчета фазовых равновесий в многокомпонентных водно-солевых системах широко применяется метод, основанный на минимизации энергии Гиббса [88-95]. Однако, при этом достоверность расчетов уменьшается с увеличением компетентности системы.

11

Однако, теория и методы изучения многокомпонентных химических систем нуждаются в качественно новом развитии, обеспечивающем широкое использование вычислительной техники и применения к системам с большим числом компонентов в широком интервале различных параметров состояния.

Исходя из вышеизложенного, нами выполнены исследования по применению метода трансляции [27, 28] для прогнозирования фазовых равновесий на геометрических образах многокомпонентных систем. Данные системы основаны на свойствах элементов строения диаграмм химических систем с числом компонентов n увеличивать свою размерность на единицу при добавлении следующего компонента или другого параметра состояния. При этом, геометрические образы п-компонентной системы увеличивают единицу (нонвариантные точки переходят свою размерность на В моновариантные кривые, моновариантные кривые - в дивариантные поверхности и т.д.), транслируются в область (n+1) компонентной системы и там, согласно своим топологическим свойствам и правилу фаз Гиббса, взаимно пересекаются, образую элементы строения (n+1) компонентной системы. Такой метод прогнозирования позволяет строить замкнутые схематические диаграммы [41] фазовых равновесий (фазовый комплекс) многокомпонентной системы, где будут совмещены элементы строения n и (n+1) компонентных систем в одной диаграмме.

В работах [27, 28] более детально рассмотрено использование метода трансляции для определения состояния фазовых равновесий водно-солевых систем, содержащих пять и более компонентов. Применение метода трансляции прогнозирования диаграмм фазовых для И построения равновесий многокомпонентных водно-солевых систем широко апробировано на примере шестикомпонентных систем Na,K,Mg,Ca//SO₄,Cl – H_2O . $Na,K//SO_4,CO_3,HCO_3,F - H_2O_1$ составляющих ИХ ПЯТИ И четырёхкомпонентных системах [28, 33, 96 - 100].

Изучение пятикомпонентной системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F-H₂O и её четырехкомпонентной системы, которые являются составными частями

12

шестикомпонентной системы Na,Ca//SO₄,CO₃,HCO₃,F–H₂O, представляет не только научный, но и значительный практический интерес, связанный с необходимостью утилизации жидких отходов производства алюминия. Выполненные ранее работы по утилизации жидких отходов производства алюминия на TaдA3-е носили в основном технологический характер [38-40, 101 - 111]. Диссертационная работа, выполненная нами, позволит в значительной степени научно обосновать выбор температурных и концентрационных параметров, необходимых для создания оптимальных условий переработки жидких отходов производства алюминия.

1.2. Пятикомпонентная система Na,Ca//SO₄,CO₃,F–H₂O и состояние её изученности при 0 и 25 °C

Пятикомпонентная система Na,Ca//SO₄,CO₃,F-H₂O включает следующие четырёхкомпонентные системы: Na₂SO₄-Na₂CO₃-NaF-H₂O; CaSO₄-CaCO₃-CaF₂-H₂O; Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O; Na,Ca//SO₄,F-H₂O и Na,Ca//CO₃,F-H₂O.

1.2.1. Система Na₂SO₄-Na₂CO₃-NaF-H₂O

Результаты изучения растворимости и определения фазовых равновесий трёхкомпонентных систем, составляющих четырёхкомпонентную систему Na₂SO₄–Na₂CO₃–NaF–H₂O при 0 °C, заимствованы из [30-33] и для нонвариантных точек представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1

Фазовые равновесия и растворимость в нонвариантных точках трёхкомпонентных систем $Na_2SO_4 - NaF - H_2O$, $Na_2CO_3 - NaF - H_2O$ и

 $Na_2SO_4 - Na_2CO_3 - H_2O$ при 0 °C

Co	Равновесные							
Н	онвариантны	х точек, мас%	, 0	твёрдые фазы				
NaE	No.SO	No.CO.	ЧО	нонвариантных				
INal	NaF Na ₂ SO ₄ Na ₂ CO ₃ H_2O		$\Pi_2 O$	точек				
	система NaF–Na ₂ CO ₃ –H ₂ O							
2,57	-	4,96	92,47	Bo+C·10				
	система NaF–Na ₂ SO ₄ –H ₂ O							
3,36	2,45	-	94,19	Мб+Во				
система Na ₂ SO ₄ -Na ₂ CO ₃ -H ₂ O								
_	2,50	5,92	91,58	Мб+С·10				

Как следует из данных приведенной таблицы, все трёхкомпонентные системы, составляющие четырёхкомпонентную систему Na₂SO₄–Na₂CO₃–NaF–H₂O, имеют эвтоническую природу и для них не характерно образование соединений двойного и тройного составов.

Результаты изучения растворимости и определения фазовых равновесий в нонвариантных точках четырёхкомпонентной системы Na₂SO₄– Na₂CO₃–NaF–H₂O при 0 и 25 °C заимствованы из [33] и представлены в таблице 1.2.

Фазовые равновесия и растворимость в нонвариантных точках системы

Сост	ав жидкой ф	Равновесные твёрдые							
	точе	фазы нонвариантных							
NaF	Na ₂ SO ₄	SO ₄ Na ₂ CO ₃ H ₂ O		точек					
0°C									
2,40	2,50	5,92	89,28	Во+Мб+С·10					
	25°C								
0,33	18,9	3,65	77,12	Мб+С·10+Шр					
2,65	7,30	14,50	77,55	Во+С·10+Шр					

 Na_2SO_4 – Na_2CO_3 –NaF– H_2O при 0 и 25 °C

Результаты изучения растворимости и определения фазовых равновесий в нонвариантных точках тройных систем, составляющих четырёхкомпонентную систему при 25 °C, взяты из [33] (табл.1.3.).

Анализ данных о растворимости и фазовых равновесиях в трёхкомпонентных системах, составляющих четырёхкомпонентную систему Na₂SO₄–Na₂CO₃–NaF–H₂O показывает, что с повышением температуры от 0 до 25 °C растворимость сульфата натрия и карбоната натрия растут значительно, а NaF – незначительно.

Состав твёрдых фаз в трехкомпонентных системах $Na_2SO_4-Na_2CO_3-H_2O$ и $Na_2CO_3-NaF-H_2O$ и природа этих систем не меняется и при 0 °C является эвтонической. В системе $Na_2SO_4-NaF-H_2O$ с повышением температуры до 25 °C появляется новая фаза – шейрерит ($NaF\cdot Na_2SO_4$), что приводит к усложнению строения её диаграммы по сравнении с изотермой 0 °C.

Фазовые равновесия и растворимость в нонвариантных точках тройных систем Na_2SO_4 - $NaF-H_2O$, Na_2SO_4 - $Na_2CO_3-H_2O$, составляющих четырехкомпонентную систему Na_2SO_4 - Na_2CO_3 - $NaF-H_2O$ при 25 °C

Coc	тав жидкої	Равновесные твёрдые							
нон	нвариантнь	іх точек, м	ac. %	фазы тройных точек					
NaF	Na ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	H ₂ O						
	СИ	стема Na ₂ S	$O_4 - Na_2CC$	$D_3 - H_2O$					
-	16,4	18,3	65,3	Мб+С·10					
	С	истема Nal	$F - Na_2CO_3$	$-H_2O$					
1,04	-	21,83	77,13	Bo+C·10					
	система $NaF - Na_2SO_4 - H_2O$								
2,35	8,67	-	88,98	Во+Шр					
0,38	21,34	-	77,28	Шр+Мб					

Если для системы Na₂SO₄–NaF–H₂O при 0 °C были характерны две кривые кристаллизации (Мб и C·10) и одна точка совместной кристаллизации (Мб+C·10), то при 25 °C – уже три кривые кристаллизации (Мб, C·10 и Шр) и две точки совместной кристаллизации двух фаз (Мб+Шр и C·10+Шр). Анализ литературы показывает, что диаграмма четырёхкомпонентной системы Na₂SO₄–Na₂CO₃–NaF–H₂O не построена.

1.2.2. Система CaSO₄-CaCO₃-CaF₂-H₂O

В литературе отсутствуют данные о растворимости и состоянии фазовых равновесий в четырёхкомпонентной системе $CaSO_4$ - $CaCO_3$ - CaF_2 - H_2O , как при 0, так при 25 °C. Крайне мало информации о состоянии изученности трёхкомпонентных систем: $CaSO_4$ - $CaCO_3$ - H_2O ; $CaCO_3$ - CaF_2 - H_2O и $CaSO_4$ - CaF_2 - H_2O при 0 °C. Существующие данные о растворимости в приведённых трёхкомпонентных системах взяты из [31] и скомпонованы в таблице 1.4. Фазовые равновесия и растворимость в трехкомпонентных системах

$$CaSO_4$$
--CaCO₃-H₂O и CaSO₄--CaF₂-H₂O, составляющих

четырехкомпонентную систему $CaSO_4\text{--}CaCO_3\text{--}CaF_2\text{--}H_2O$ при 0 и 25 $^{\rm o}C$

N⁰		Равновесная								
п/п	CaSO ₄	CaCO ₃	CaF ₂	H ₂ O	твёрдая фаза					
1	2	3	4	5	6					
	при 0 °С									
	система CaSO ₄ -CaCO ₃ -H ₂ O									
1	-	0,0048	-	99,99	Сц					
2	0,213	0,0048	-	99,78	Гп+Сц					
3	0,219	-	-	99,78	Гп					
		система	a CaCO ₃ –CaF ₂ –I	H_2O						
4	-	-	0,28	99,72	Фо					
5	-	0,0048	0,40	99,59	Фо+Сц					
6	-	0,0048	-	99,99	Сц					
	система $CaSO_4$ – CaF_2 – H_2O									
7	0,213	-	-	99,78	Гп					
8	0,213	-	0,28	99,50	Γπ+Φο					
9	-	-	0,28	99,72	Фо					
			при 25 °С							
		система	CaSO ₄ -CaCO ₃ -	H ₂ O						
10	-	0,0048	-	99,99	Сц					
11	0,213	0,0048	-	99,78	Сц+Гп					
12	0,219	-	-	99,78	Гп					
	система CaCO ₃ –СаF ₂ –H ₂ O									
13	-	0,0048	-	99,99	Сц					
14	-	0,0048	0,40	99,59	Сц+Фо					
15	-	-	0,40	99,6	Φ0					

1	2	3	4	5	6			
система $CaSO_4$ — CaF_2 — H_2O								
16	0,132	-	-	99,86	Гп			
17	0,132	-	0,40	99,46	$\Gamma_{\Pi} + \Phi_0$			
18	-	-	0,40	99,6	Φ0			

Как следует из данных этой таблице трехкомпонентные системы $CaSO_4$ - $CaCO_3$ - H_2O , $CaCO_3$ - CaF_2 - H_2O и $CaSO_4$ - CaF_2 - H_2O , составляющие четырехкомпонентную систему $CaCO_3$ - $CaSO_4$ - CaF_2 - H_2O , имеют эвтоническую природу.

Данные о растворимости и фазовых равновесиях системы CaSO₄– CaCO₃–CaF₂–H₂O при 0 и 25 °C на уровне четырехкомпонентного состава отсутствуют, и её диаграмма не построена.

1.2.3. Система Na, Ca//SO₄, CO₃ – H₂O

Результаты изучения растворимости и определения фазовых равновесий трехкомпонентных систем, составляющих четырехкомпонентную систему Na,Ca//SO₄,CO₃–H₂O, при 0 °C взяты из [31] и представлены в таблице 1.5., из которой следует, что трёхкомпонентные системы CaSO₄-CaCO₃-H₂O, Na₂SO₄-Na₂CO₃-H₂O, Na₂SO₄-CaSO₄-H₂O и CaCO₃-Na₂CO₃-H₂O относятся к эвтоническим. Данные о растворимости и фазовых равновесиях четырёхкомпонентной системы Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O при 0 °C отсутствуют, диаграмма системы не построена.

Данные о растворимости трехкомпонентных систем, составляющих четырёхкомпонентную систему Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O при 25 °C взяты из [34, 36] и скомпонованы в таблице 1.6.

Фазовые равновесия и растворимость в нонвариантных точках трехкомпонентных систем Na₂SO₄-CaSO₄-H₂O, CaCO₃-Na₂CO₃-H₂O, Na₂SO₄-Na₂CO₃-H₂O и CaSO₄-CaCO₃-H₂O, составляющих четырехкомпонентную систему Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O при 0 °C

N⁰		Состав жидкой фазы, мас. %							
п/п	Na ₂ SO ₄	CaSO ₄	Na ₂ CO ₃	CaCO ₃	H ₂ O	твёрдая фаза			
		С	истема Na ₂ S	O ₄ -CaSO ₄ -H ₂	0				
1.	4,5	0	-	-	95,50	Мб			
2.	4,34	0,196	_	-	95,46	Μб+Γπ			
3.	-	0,201	-	-	99,79	Гп			
		С	истема Na ₂ C	O ₃ -CaCO ₃ -H ₂	$_{2}O$				
4.	-	-	6,57	-	93,43	C·10			
5.	-	_	12,2	2,648	85,15	Гл			
6.	-	-	12	0,0048	87,99	Гл+С·10			
7.	-	-	4,3	0,0048	95,69	Гл+Сц			
8.	-	-	_	0,0048	99,99	Сц			
		CI	истема Na ₂ SC	D ₄ -Na ₂ CO ₃ -H	₂ O				
9.	4,3	-	0	-	94,68	Мб			
10.	2,8	-	6,0	-	91,58	Мб+С·10			
11.	0	-	6,5	-	92,01	C·10			
система CaSO ₄ -CaCO ₃ -H ₂ O									
12.	-	8,4	-	-	91,6	Гп			
13.	-	8,2	-	-	91,8	Гп+C·10			
14.	0	-	6,5	-	92,01	C·10			

Фазовые равновесия и растворимость в трехкомпонентных системах Na_2SO_4 -CaSO₄-H₂O, Na_2CO_3 -CaCO₃-H₂O, Na_2SO_4 -Na₂CO₃-H₂O и CaSO₄-CaCO₃-H₂O, составляющих четырехкомпонентную систему Na_2CO_4 , CO_3 -H₂O при 25 °C

N₂		Равновесная								
п/п	Na ₂ SO ₄	CaSO ₄	Na ₂ CO ₃	CaCO ₃	H ₂ O	твёрдая фаза				
	система Na ₂ SO ₄ -CaSO ₄ -H ₂ O									
1.	21,8	0	-	-	78,2	Мб				
2.	21,75	0,197	-	-	78,05	Μδ+Γδ				
3.	32,72	0,070	-	-	67,21	Гб				
4.	25,87	0,188	-	-	73,94	Гб+Гп				
5.	-	0,219	-	-	99,78	Гп				
	L	C	истема Na ₂ C	CO ₃ -CaCO ₃ -	-H ₂ O					
6.	-	-	22,95	0	77,05	C·10				
7.	-	_	22,64	0.132	77,22	С·10+Гл				
8.	-	0,219	-	0,132	99,64	Гл+Сц				
9.	-	-	-	0,104	99,89	Сц				
		CI	истема Na_2S	O ₄ -Na ₂ CO ₃	-H ₂ O					
10.	21,84	-	0	-	78,16	Мб				
11.	15,88	-	18,11	-	66,01	Мб+С·10				
12.	0	-	22,95	-	77,05	C·10				
система $CaSO_4$ - $CaCO_3$ - H_2O										
13.	-	0,219	-	-	99,78	Гп				
14.	-	0,188	-	0,132	99,68	Гп+Сц				
15.	-	-	-	0,104	99,89	Сц				

Состав твёрдых фаз в трехкомпонентных системах $CaSO_4$ - $CaCO_3$ - H_2O и Na_2SO_4 - Na_2CO_3 - H_2O при 25 °C показывает на их эвтоническую природу.

Сопоставление данных о растворимости и фазовых равновесиях в системе Na₂SO₄-CaSO₄-H₂O показывает, что с повышением температуры от 0 °C (табл.1.5) до 25 °C (табл.1.6) растворимость сульфата натрия растёт. В системе Na₂SO₄-CaSO₄-H₂O с повышением температуры до 25 °C, появляется новая фаза Гб (Na₂SO₄·CaSO₄), что приводит к усложнению строения её диаграммы по сравнению с изотермой при 0 °C. Диаграмма фазовых равновесий или растворимости системы Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O, как при 0, так и при 25 °C, не построена.

1.2.4. Система Na,Ca//SO₄,F-H₂O

Анализ литературных данных показывает на частичное изучение трехкомпонентных систем Na_2SO_4 -Ca SO_4 -H₂O; Na_2SO_4 -NaF-H₂O; Ca SO_4 -Ca F_2 -H₂O и NaF-Ca F_2 -H₂O, составляющих четырехкомпонентную систему Na,Ca//SO₄,F-H₂O. Согласно [31], трехкомпонентные системы Na₂SO₄-NaF-H₂O; Ca SO_4 -Ca F_2 -H₂O и NaF-Ca F_2 -H₂O, составляющие исследуемую четырехкомпонентную систему при 25 °C относятся к эвтоническим, с одной нонвариантной точкой.

Данные о растворимости в системе $CaSO_4$ - CaF_2 - H_2O при 0 °C очень незначительные. В системе Na_2SO_4 - $CaSO_4$ - H_2O при 0 и 25 °C характерно образование двойной соли глауберита - Na_2SO_4 · $CaSO_4$ (Гб), а в системе Na_2SO_4 -NaF- H_2O при этой же температуре - образование смешанной соли шейрерита – NaF· Na_2SO_4 (Шр) (табл.1.7).

Из-за отсутствия данных о растворимости и фазовых равновесиях в четырёхкомпонентной системе Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 0 и 25 °C её диаграмма для изотермы 0 и 25°C не построена.

Данные о фазовых равновесиях и растворимости в нонвариантных точках трёхкомпонентных систем, составляющих четырёхкомпонентную систему

	Состав р								
Изотер-	Na-SO	NaE	$C_{3}SO_{4}$	CaEa	H-O	Состав равновесных твёрлых фаз			
ma, C	1102504	Ivar			1120	твердых фаз			
	система Na ₂ SO ₄ -CaSO ₄ -H ₂ O								
	4,5	-	0	-	95,50	Мб			
0	3,25	-	0,210	-	96,54	$M6 + \Gamma \Pi$			
	-	-	0,210	-	99,79	Гп			
	21,00	-	-	-	79	Мб			
25	21,75	-	0,210	-	78,04	Μб+Γб			
25	25,87	-	0,188	-	73,94	$\Gamma \mathbf{d} + \Gamma \mathbf{n}$			
	-	-	0,219	-	99,78	Гп			
		C	истема N	aF-CaF ₂	$-H_2O$				
	-	3,57	-	-	96,43	Во			
0	-	2,70	-	0,972	96,32	Во+Фо			
	-	-	-	1,00	99,00	Φ0			
	-	4,66	-	24,50	70,84	Во			
25	-	2,80	-	1,00	96,2	Во+Фо			
	-	-	-	1,00	99,00	Φ0			
		СИ	стема Na	$_2$ SO ₄ -Na	F-H ₂ O				
	4,65	0	-	-	95,35	Мб			
0	2,45	3,36	-	-	94,19	M6 + Bo			
		3,57	-	-	96,43	Во			
	21,00	-	-	-	79	Мб			
25	21,34	0,38	-	-	75,28	Мб+ Шр			
23	8,67	2,35	-	-	88,98	Шр+ Bo			
	-	3,97	-	-	96,03	Bo			
		си	стема Са	SO ₄ -Cal	F_2 - H_2O				
	-	-	0,210	-	99,79	Гп			
0	-	-	0,200	1,00	98,8	Γπ+Φο			
	-	-	-	1,00	99,00	Φ0			
	-	-	0,210	-	99,79	Гп			
25	-	-	0,210	0,972	98,81	Γπ+Φο			
	_	-	-	1,00	99,00	Φ_0			

Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 0 и 25 °C

1.2.5. Система Na,Ca//CO₃,F-H₂O

Система Na,Ca//CO₃,F–H₂O включает следующие трехкомпонентные системы: Na₂CO₃-CaCO₃-H₂O; NaF-CaF₂-H₂O; Na₂CO₃-NaF-H₂O и CaCO₃-CaF₂-H₂O. Результаты изучения растворимости и определения фазовых равновесий в нонвариантных точках четырёхкомпонентной системы Na,Ca//CO₃,F-H₂O, составляющих её трёхкомпонентных систем, заимствованы из [32, 36, 37] и представлены в таблице 1.8.

Таблица 1.8

Результаты изучения растворимости и определения фазовых равновесий в системе Na,Ca//CO₃,F-H₂O и составляющих её трёхкомпонентных системах

Изотерма,	Состав	Равновесные							
°C	Na ₂ CO ₃	NaF	CaCO ₃	CaF ₂	H ₂ O	твёрдые фазы			
1	2	3	4	5	6	7			
		система М	Na ₂ CO ₃ -Ca	CO ₃ -H ₂ O					
0	14,12	-	0,0048	-	77,22	С·10+Гл			
	4,35	-	0,0048	-	95,64	Гл+Сц			
25	22,64	-	0,0020	-	77,35	С·10+Гл			
20	20,52	-	0,0020	-	79,47	Гл+Сц			
система NaF-CaF ₂ -H ₂ O									
0	-	3,57	-	0,972	95,45	Во+Фо			
25	-	3,97	-	1,00	95,03	Во+Фо			
	·	система	Na ₂ CO ₃ -N	laF-H ₂ O					
0	21,83	1,04	-	-	77,13	Bo+C·10			
25	21,83	1,04	-	-	77,13	Bo+C·10			
	система CaCO ₃ -CaF ₂ -H ₂ O								
0	-	-	0,020	1,00	-	Сц+Фо			
25	-	-	0,0048	0,40	99,59	Сц+Фо			
	система Na,Ca//CO ₃ ,F-H ₂ O								

при 0 и 25 °С

1	2	3	4	5	6	7
	3,08	2,96	-	-	93,96	Во
0	4,96	2,25	-	-	92,79	C·10+Bo
	5,56-	1 67-0	_	_	92,77-	C·10
	6,75	1,07 0			9325	
	-	3,77	-	-	96,23	Во
25	21,83	1,04	-	-	77,13	C·10+Bo
	0	22,51	-	-	77,49	C·10

Результаты анализа состояния изученности пятикомпонентной системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F–H₂O, составляющих её четырёх- и трёхкомпонентных систем представлены в таблице 1.9.

Таблица 1.9

Результаты анализа состояния изученности пятикомпонентной системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F-H₂O, составляющих её четырёх- и трехкомпонентных систем при 0 и 25 °C

N⁰	Chetempi	Компонентности	Изотерма	
п/п	Системы	KOMHOHCHTHOCTB	0 °C	25 °C
1	2	3	4	5
1.	Na,Ca//SO ₄ ,CO ₃ ,HCO ₃ -H ₂ O	5	-	-
2.	Na ₂ SO ₄ -Na ₂ CO ₃ -NaF-H ₂ O	4	+	+
3.	CaSO ₄ -CaCO ₃ -CaF ₂ -H ₂ O	4	-	-
4.	Na,Ca//SO ₄ ,CO ₃ -H ₂ O	4	-	-
5.	Na,Ca//SO ₄ ,F-H ₂ O	4	-	-
6.	Na,Ca//CO ₃ ,F-H ₂ O	4	-	-
7.	CaSO ₄ -CaCO ₃ -H ₂ O	3	-	-
8.	Na ₂ CO ₃ -CaCO ₃ -H ₂ O	3	-	+
9.	CaSO ₄ -CaF ₂ -H ₂ O	3	-	-
10.	CaCO ₃ -CaF ₂ -H ₂ O	3	-	-

1	2	3	4	5
11.	Na ₂ SO ₄ -Na ₂ CO ₃ -H ₂ O	3	+	+
12.	Na ₂ SO ₄ -CaCO ₃ -H ₂ O	3	-	-
13.	Na ₂ SO ₄ -CaSO ₄ -H ₂ O	3	+	+
14.	Na ₂ SO ₄ -NaF-H ₂ O	3	+	+
15.	Na ₂ CO ₃ -NaF-H ₂ O	3	+	+
16.	NaF-CaF ₂ -H ₂ O	3	-	-

Данные таблицы 1.9 показывают, что пятикомпонентная система Na,Ca//SO₄,CO₃,F-H₂O не исследована вообще. Из четырехкомпонентных систем достаточно полно исследована система Na₂SO₄-Na₂CO₃-NaF-H₂O. Остальные четырехкомпонентные системы не исследованы и их диаграммы растворимости или фазовых равновесий не построены.

Из трехкомпонентных систем достаточно хорошо при 0 и 25 °C исследованы Na_2SO_4 - Na_2CO_3 - H_2O , Na_2SO_4 - $CaSO_4$ - H_2O , Na_2SO_4 -NaF- H_2O и Na_2CO_3 -NaF- H_2O . Трехкомпонентные системы Na_2SO_4 - $CaCO_3$ - H_2O , $CaCO_3$ - CaF_2 - H_2O , $CaSO_4$ - $CaCO_3$ - H_2O и $CaSO_4$ - CaF_2 - H_2O при 0 и 25 °C вообще не исследованы.

Заключение по литературному обзору

Анализ показывает, литературы что методам исследования многокомпонентных систем посвящено значительное количество работ. Эти разбиение (триангуляции) первичных методы основаны на многокомпонентных систем на вторичные, известны как методы сингулярных звёзд, комплексная методология исследования многокомпонентных систем, математическое описание многокомпонентных систем с применением ЭВМ, вариационный метод, термодинамический метод анализа парагенеза минералов, графо аналитические методы и др. Однако все перечисленные методы имеют ограничение в своём применении, связанные с компонентностю исследуемой системы. Поэтому, среди них трудно выделить универсальный метод, одни методы дополняют другие.

Признание принципа совместимости как третьего основного принципа физико – химического анализа позволило разработать метод трансляции – как наиболее универсального метода исследования многокомпонентных систем, позволяющий прогнозировать и построить диаграммы фазовых равновесий последних исходя из строения диаграмм частных составляющих систем. В данной диссертационной работе, для решения поставленных задач, использован метод трансляции.

Выбор объекта исследований определялся тем, что согласно анализу $Na,Ca//SO_4,CO_3,F$ – пятикомпонентная система H_2O литературы не исследована вообще, а составляющие eë четырёхкомпонентные И трёхкомпонентные системы исследованы недостаточно. Вместе с тем, знание закономерностей, определяющих состояния фазовых равновесий И растворимости в ней представляют не только теоретический интерес, но и необходимо для создания оптимальных температурных и концентрационных параметров переработки природного минерального и технического сырья, в том числе жидких отходов производства алюминия.

ГЛАВА II. РАВНОВЕСНЫЕ ТВЁРДЫЕ ФАЗЫ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ОБРАЗОВ ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ Na,Ca//SO4,CO3,F – H2O И ЕЁ ЧЕТЫРЁХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ПРИ 0 °C, УСТАНОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ ТРАНСЛЯЦИИ

2.1. Система Na₂SO₄-Na₂CO₃-NaF-H₂O

Система Na₂SO₄–Na₂CO₃–NaF–H₂O достаточно хорошо исследована методом растворимости и трансляции [31-33, 37], поэтому нами в настоящей работе использованы данные, взятые из этих источников. В таблице 2.1 скомпонованы данные о фазовых равновесиях в тройных нонвариантных точках этой системы.

Таблица 2.1

Фазовый состав тройных нонвариантных точек системы

Constants	Равновесные твёрдые	
Система	понвариантная точка	фазы
Na ₂ SO ₄ -Na ₂ CO ₃ -H ₂ O	E ₁ ³	Мб+С·10
Na ₂ SO ₄ –NaF–H ₂ O	E ₂ ³	Мб+Во
Na ₂ CO ₃ –NaF–H ₂ O	E ₃ ³	C·10+Bo

Na₂SO₄-Na₂CO₃-NaF-H₂O

В данной таблице и далее Е обозначает нонвариантную точку с верхним индексом, указывающим на кратность точки (компонентность системы) и нижним индексом, указывающим на порядковый номер точки. По этим данным построена диаграмма фазового комплекса системы Na₂SO₄– Na₂CO₃–NaF–H₂O при 0 ^oC в виде «развёртки» призмы (рис.2.1).



Рисунок 2.1. – Диаграмма фазовых равновесий системы Na₂SO₄–Na₂CO₃– NaF–H₂O при 0°C на уровне трехкомпонентного состава, построенная в виде «развёртки» призмы.

При трансляции на уровень четырёхкомпонентного состава нонвариантные точки переходят (превращаются) в моновариантные кривые и, взаимно пересекаясь (с соблюдением правила фаз Гиббса), образуют нонвариантные точки уровня четырехкомпонентного состава. Математически это можно выразить как сочетание всех тройных точек с образованием одной нонвариантной точки:

 $E_1^3 + E_2^3 + E_3^3 - - - - - \rightarrow E_1^4 = M_0^4 + C_1^4 + B_0^4$

В виде схематической диаграммы [41] это выглядит следующим образом (рис.2.2).

Как видно из рисунка 2.2, на стороны треугольника схематично проецированы положения нонвариантных точек соответствующих трехкомпонентных систем. Трансляция их на уровень четырёхкомпонентного состава, в виде моновариантных кривых, показана пунктирными линиями.



Рисунок 2.2. – Диаграмма фазовых равновесий системы Na₂SO₄–Na₂CO₃– NaF–H₂O при 0 °C, построенная методом трансляции.

Эти моновариантные кривые, согласно методу трансляции и с Гиббса, соблюдением правила фаз взаимно пересекаясь, образуют нонвариантные точки уровня четырёхкомпонентного состава. Обнаруженная методом трансляции нонвариантная точка уровня четырёхкомпонентного состава (E₁⁴) образована «сквозной» (трехсторонней) трансляцией [27, 28]. Кроме одной нонвариантной точки, исследуемой системе, также, характерно трёх полей дивариантного равновесия (поля кристаллизации наличие индивидуальных твёрдых фаз Мб, C·10 и NaF). Система характеризуется, также, тремя моновариантными кривыми, обозначающими равновесия двух твёрдых фаз с насыщенным раствором, образованными в результате трансляции нонвариантных точек уровня трёхкомпонентного состава на уровень четырёхкомпонентного состава. Фазовый состав осадков на этих кривых идентичен фазовому составу транслированных нонвариантных точек уровня трёхкомпонентного состава.

Построенную диаграмму можно фрагментировать по полям (областям) кристаллизации отдельных твёрдых фаз (табл.2.2).

Таблица 2.2

Равновесные твёрдые фазы и контуры дивариантных полей системы

№	Равновесные твёрдые	Контуры полей на диаграмме
п/п	фазы полей	(рис.2.2)
1	Мб	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
2	C·10	$E_1^3 \longrightarrow \operatorname{Na_2CO_3} \\ \downarrow \\ \downarrow \\ E_1^4 \longleftarrow E_3^3$
3	Во	$ \begin{array}{c c} E_2^3 & - & - & E_1^4 \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & $

Na₂SO₄-Na₂CO₃-NaF-H₂O при 0 °C

Такая фрагментация построенной трансляции фазовой методом диаграммы позволяет определить границы полей кристаллизации соответствующих равновесных твёрдых фаз при данной температуры. Это не облегчает чтение построенной диаграммы, но и необходимо для только установления пути кристаллизации солей при экспериментировании.

2.2. Система CaSO₄-CaCO₃-CaF₂-H₂O

Данная четырехкомпонентная система включает следующие трехкомпонентные системы: $CaSO_4$ - $CaCO_3$ - H_2O ; $CaSO_4$ - CaF_2 - H_2O и $CaCO_3$ - CaF_2 - H_2O . Как для четырёхкомпонентной системы $CaSO_4$ - $CaCO_3$ - CaF_2 - H_2O , так и для составляющих её трёхкомпонентных систем, литературные данные

отсутствуют. Строения трёхкомпонентных систем нами приняты как эвтонические и на этой основе прогнозировано строение четырёхкомпонентной системы CaSO₄–CaCO₃–CaF₂–H₂O при 0 °C методом трансляции [27, 28]. В таблице 2.3 представлены данные о фазовых составах тройных нонвариантных точек.

Таблица 2.3

Нонвариантные точки системы CaSO₄–CaCO₃–CaF₂–H₂O при 0 ^оC на уровне трёхкомпонентного состава

Система	Нонвариантная точка	Равновесные твёрдые фазы
CaSO ₄ –CaCO ₃ –H ₂ O	E_{1}^{3}	Гп+Сц
CaSO ₄ –CaF ₂ –H ₂ O	E ³ ₂	Γπ+Φο
CaCO ₃ –CaF ₂ –H ₂ O	E ³ ₃	Сц+Фо

По этим данным построена диаграмма фазовых равновесий системы CaSO₄–CaCO₃–CaF₂–H₂O при 0 °C на уровне трёхкомпонентного состава в виде развернутой трёхгранной призмы (рис.2.3).



Рисунок 2.3. – «Развёртка» диаграммы фазовых равновесий системы CaSO₄–CaCO₃–CaF₂–H₂O при 0 °C на уровне трёхкомпонентного состава.

Трансляция тройных нонвариантных точек (табл.2.3) на уровень четырёхкомпонентного состава математически выглядит так:

 $E_1^3 + E_2^3 + E_3^3 - - - - - - E_2^4 = \Gamma_{\Pi} + C_{\Pi} + \Phi_0.$

Реализация этого процесса схематически (графически) показана на рисунке 2.4.



Рисунок 2.4. – Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы CaSO₄–CaCO₃–CaF₂–H₂O при 0 °C, построенная методом трансляции.

Построенная диаграмма состоит из одной четверной нонвариантной точки (E_2^4), отражающей равновесие трёх твердых фаз ($\Gamma n+Cq+\Phi o$) с насыщенным раствором, трёх моновариантных кривых ($E_1^3 - E_2^4, E_2^3 - E_2^4$ и $E_3^3 - E_2^4$), отражающих равновесие двух твёрдых фаз, соответственно, $\Gamma n+Cq$, $\Gamma n+\Phi o$ и $Cq+\Phi o$, с насыщенным раствором и трёх полей однонасыщения (индивидуальные соединения) раствором. Нонвариантная точка E_2^4 образуется путем «сквозной» трансляции [27, 28]. В таблице 2.4 приведены контуры полей кристаллизации отдельных фаз (дивариантные поля).

Равновесные твёрдые фазы и контуры дивариантных полей системы

N⁰	Равновесные твёрдые фазы	Контуры полей на диаграмме
п/п	полей	(рис.2.4)
1.	Гп	$\begin{array}{c c} CaSO_4 & & E_1^3 \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\$
2.	Сц	$E_{1}^{3} - CaCO_{3}$ $E_{2}^{4} \leftarrow E_{3}^{3}$
3.	Фо	$E_{2}^{3} E_{2}^{4}$ $CaF_{2} E_{3}^{3}$

СаSO₄-СаСО₃-СаF₂-Н₂О при 0 °С

2.3. Система Na,Ca//SO₄,F-H₂O

Данная четырёхкомпонентная система включает следующие трехкомпонентные системы: Na_2SO_4 -CaSO_4-H_2O; Na_2SO_4 -NaF-H_2O; CaSO_4-CaF_2-H_2O и NaF-CaF_2-H_2O. Характерные для них нонвариантные точки с соответствующими равновесными твёрдыми фазами взяты из [29, 31, 32] и скомпонованы в таблице 2.5, по данным которой построена диаграмма фазовых равновесий системы Na_3Ca/SO_4 , F-H_2O при 0 °C для уровня четырёхкомпонентного состава [29], представленная на рисунке 2.5.

Нонвариантные точки системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 0 °C на уровне

Cueroue	Равновесные твёрд	
Система	нонвариантная точка	фазы
Na ₂ SO ₄ –NaF–H ₂ O	E ₁ ³	Во+Мб
CaSO ₄ –CaF ₂ –H ₂ O	E_2^3	Φο+Γπ
NaF–CaF ₂ –H ₂ O	E ³ ₃	Βο+Φο
Na ₂ SO ₄ -CaSO ₄ -H ₂ O	E ³ ₄	Μб+Γπ

трехкомпонентного состава



Рисунок 2.5. – «Развёртка» диаграммы фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,F–H₂O при 0 ^оC на уровне трёхкомпонентного состава.

«Сквозная» и «односторонняя» трансляции [27, 28] нонвариантных точек уровня трёхкомпонентного состава на уровень четырехкомпонентного

состава приводит к образованию следующих четверных нонвариантных точек с равновесными твёрдыми фазами:

$$E_1^3 + E_3^3 - - - - - - - E_3^4 = Bo + \Phi o + M\delta;$$

 $E_2^3 + E_4^3 - - - - - - - - E_4^4 = \Gamma \pi + \Phi o + M\delta.$

Такая трансляция графически показана в виде схематической диаграммы [41] фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,F–H₂O при 0 °C (рис.2.6).



Рисунок 2.6. – Строение схематической диаграммы фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,F–H₂O при 0 °C, установленной методом трансляции

Согласно представленного рисунка система Na,Ca//SO₄,F–H₂O при 0 °C характеризуется наличием 5 моновариантных кривых, двух нонвариантных точек и четырёх дивариантных полей. Фазовый состав осадков моновариантных кривых, образованных при трансляции тройных точек, идентичен фазовому составу последних. Одна кривая проходит между

четверными нонвариантными точками и характеризуется следующим фазовым составом осадков:

$$E_3^4 - E_4^4 = \mathrm{M}\mathrm{G} + \Phi\mathrm{o}.$$

Для системы Na,Ca//SO₄,F–H₂O при 0 °C характерно наличие четырёх дивариантных полей, перечень и контуры которых представлены в таблице 2.6.

Таблица 2.6

N₂	Равновесные	Контуры полей на диаграмме
п/п	твёрдые фазы полей	(рис.2.6)
1	Мб	$E_1^3 \longrightarrow Na_2SO_4$ $E_3^4 - E_4^4 + \cdots + E_4^3$
2	Гп	$E_{4}^{4} \leftarrow E_{4}^{3}$ $E_{2}^{3} \leftarrow CaSO_{4}$
3	Фо	$E_{3}^{3} \triangleright E_{3}^{4} \qquad E_{4}^{4}$ $CaF_{2} \qquad E_{2}^{3}$
4	Во	$E_3^3 - \cdots \rightarrow E_3^4$

Na,Ca//SO₄,F–H₂O при 0 °C

Твёрдые фазы и контуры дивариантных полей системы

2.4. Система Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O

Данная четырёхкомпонентная взаимная система включает следующие трехкомпонентные системы: Na₂SO₄-CaSO₄-H₂O; Na₂CO₃-CaCO₃-H₂O;
Na₂SO₄–Na₂CO₃–H₂O и CaSO₄–CaCO₃–H₂O. Тройные нонвариантные точки, характерные для них, взяты из [31, 32, 44] и представлены в таблице 2.7.

Таблица 2.7

Cuatava	Нонвариантная	Равновесные твёрдые
Система	точка	фазы
Na ₂ SO ₄ -CaSO ₄ -H ₂ O	E_{1}^{3}	Μб+Γπ
Na ₂ CO ₃ -CaCO ₃ -H ₂ O	E_{2}^{3}	С·10+Гл
	$\mathrm{E}_{3}^{_{3}}$	Гл+Сц
Na ₂ SO ₄ -Na ₂ CO ₃ -H ₂ O	E_{4}^{3}	Мб+С·10
CaSO ₄ -CaCO ₃ -H ₂ O	E ³ ₅	Гп+Сц

Тройные нонвариантные точки системы Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O при 0 °C

Исходя из этих данных, построена диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,CO₃–H₂O при 0 °C в виде развертки призмы (рис.2.7).

На рисунке 2.8 приведена схематическая [41] замкнутая диаграмма фазовых равновесий четырёхкомпонентной системы Na,Ca//SO₄,CO₃–H₂O при 0 °C на уровне четырёхкомпонентного состава, построенная на основе литературных данных с применением метода трансляции. Она проецирована на основе четырехгранной призмы, которая была использована для изображения диаграммы фазовых равновесий исследуемой системы на уровне трехкомпонентного состава (рис.2.7). На ней отражены все возможные геометрические образы: три нонвариантные точки, пять дивариантных полей и семь моновариантных кривых, которые имеют различную природу образования [27, 28].



Рисунок 2.7. – Строение диаграммы фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,CO₃–H₂O при 0 °C на уровне трёхкомпонентного состава.

Нонвариантные точки данной системы на уровне четырехкомпонентного состава имеют следующий состав равновесных твёрдых фаз:

 $E_{1}^{3} + E_{4}^{3} - - - - - E_{5}^{4} = M6 + \Gamma \pi + C \cdot 10;$ $E_{2}^{3} + \Gamma \pi - - - - E_{6}^{4} = \Gamma \pi + C \cdot 10 + \Gamma \pi;$ $E_{3}^{3} + E_{5}^{3} - - - - E_{7}^{4} = \Gamma \pi + C \pi + C \pi.$

На основании этих данных построена диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,CO₃–H₂O при 0 °C, которая представлена на рисунке 2.8.

38



Рисунок 2.8. – Строение диаграммы фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,CO₃–H₂O при 0 °C, построенной методом трансляции.

Равновесные твёрдые фазы моновариантных кривых, которые образовались как результат трансляции тройных нонвариантных точек, идентичны фазовому составу последних. Состав равновесных твёрдых фаз моновариантных кривых, проходящих между четверных нонвариантных точек, таков:

 $E_5^4 - E_6^4 = \Gamma_{\Pi} + C \cdot 10; \quad E_6^4 - E_7^4 = \Gamma_{\Pi} + \Gamma_{\Pi}.$

Перечень дивариантных полей индивидуальных твёрдых фаз и их контуры приведены в таблице 2.8.

Твёрдые фазы и контуры дивариантных полей системы Na,Ca//SO₄,CO₃–H₂O при 0 °C

Равновесные	Контуры полей на	Равновесные	Контуры полей на
твёрдые	диаграмме (рис. 2.8)	твёрдые фазы	диаграмме (рис. 2.8)
фазы полей		полей	
Мб	$Na_2SO_4 - E_1^3$	C·10	$E_4^3 \triangleright E_5^4 E_6^4$
	$E_4^3 \triangleright E_5^4$		Na ₂ CO ₃ $ E_2^3$
Гл	$E_6^4 - E_7^4$	Сц	$E_7^4 \bullet E_5^3$
*	$\begin{bmatrix} \bullet & \bullet \\ 1 & 1 \\ 1 & 1 \\ 1 & 1 \\ E_1^3 & & E_2^3 \end{bmatrix}$		$\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ E_3^3 & \end{bmatrix} CaCO_3$
Гп	E_1^3 CaSO ₄		
	$E_5^4 - E_6^4 - E_7^4E_5^3$		

2.5. Система Na,Ca//CO₃,F-H₂O

Эта четырёхкомпонентная система включает такие трехкомпонентные системы: Na_2CO_3 — $CaCO_3$ — H_2O ; Na_2CO_3 —NaF— H_2O ; $CaCO_3$ — CaF_2 — H_2O и NaF— CaF_2 — H_2O . Характерные для этих трехкомпонентных систем тройные нонвариантные точки с соответствующими им равновесными твёрдыми фазами взяты из [31, 45] и скомпонованы в таблице 2.9.

Строение диаграммы фазовых равновесий системы Na,Ca//CO₃,F–H₂O на уровне трехкомпонентного состава при 0 °C, построенной по данным таблице 2.9, представлено на рисунке 2.9.

Равновесные твёрдые фазы тройных нонвариантных точек системы Na,Ca//CO₃,F–H₂O при 0 $^{\rm o}C$

Система	Нонвариантная точка	Равновесные твёрдые фазы
Na ₂ CO ₃ -CaCO ₃ -H ₂ O	E ³ ₁	С·10+Гл
	E_{2}^{3}	Сц+Гл
NaF–CaF ₂ –H ₂ O	E ³ ₃	Βο+Φο
Na ₂ CO ₃ –NaF–H ₂ O	E_{4}^{3}	C·10+Bo
CaCO ₃ –CaF ₂ +H ₂ O	E ³ ₅	Сц+Фо



Рисунок 2.9. – Строение диаграммы фазовых равновесий системы Na,Ca//CO₃,F–H₂O при 0 °C на уровне трёхкомпонентного состава

При трансляции тройных нонвариантных точек на уровень четверного состава образуются следующие четверные нонвариантные точки с равновесными твердыми фазами:

$$E_{1}^{3} + E_{4}^{3} - - - - - E_{8}^{4} = C \cdot 10 + \Gamma \pi + Bo;$$

$$E_{3}^{3} + \Gamma \pi - - - - - E_{9}^{4} = Bo + \Phi o + \Gamma \pi;$$

$$E_{2}^{3} + E_{5}^{3} - - - - E_{10}^{4} = \Gamma \pi + C \mu + \Phi o.$$

Графически трансляция тройных нонвариантных точек на уровень четверного состава представлена на рисунке 2.10.



Рисунок 2.10. – Диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//CO₃,F–H₂O при 0 °C, построенная методом трансляции.

Согласно строению приведенной диаграммы, системе Na,Ca//CO₃,F–H₂O при 0 °C характерно наличие трёх четверных нонвариантных точек, семи моновариантных кривых и пяти дивариантных полей. Видно, что из трёх четверных нонвариантных точек две (E_8^4 и E_{10}^4) образованы по типу «сквозной», а одна точка (E_9^4) - по типу «односторонней» трансляции [27, 28].

Из диаграммы видно, что поле кристаллизации двойной соли Гл граничит с таковыми четырёх остальных равновесных твёрдых фаз. Это свидетельствует о том, что поле кристаллизации данного соединения в приведенных условиях занимает значительную часть исследуемой системы.

Из семи моновариантных кривых пять образованы в результате трансляции тройных нонвариантных точек на уровень четырёхкомпонентного состава и их фазовый состав осадков идентичен фазовому составу соответствующих тройных точек. Их трансляции отмечены стрелкой, пунктирными ЛИНИЯМИ co указывающей на направление трансляции. Моновариантные кривые, проходящие между четверными нонвариантными точками, отмечены полужирными линиями и имеют следующий фазовый состав осадков:

 $E_8^4 - E_9^4 = \Gamma_{\pi} + B_0; \qquad E_9^4 - E_{10}^4 = \Gamma_{\pi} + \Phi_0.$

Перечень равновесных твердых фаз дивариантных полей и их контуры приведены в таблице 2.10.

Таблица 2.10

Равновесные твердые фазы и контуры дивариантных полей системы Na,Ca//CO₃,F–H₂O при 0 °C

N⁰	Равновесные твёрдые	Контуры полей на диаграмме
п/п	фазы полей	(рис.2.10)
1	2	3
1.	C·10	$ \begin{array}{c c} \operatorname{Na}_{2}\operatorname{CO}_{3} & \longrightarrow & E_{1}^{3} \\ & & & \downarrow \\ & & \downarrow \\ & & \downarrow \\ & & \downarrow \\ & & E_{4}^{3} & & & E_{8}^{4} \end{array} $
2.	Гл	$E_1^3 - E_2^3$ $\downarrow \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad$



2.6. Система Na,Ca//SO₄,CO₃,F-H₂O

Анализ строения диаграмм фазовых равновесий четверных систем, составляющих пятикомпонентную систему, показывает, что система Na,Ca//SO₄,CO₃,F–H₂O на уровне четырёхкомпонентного состава при 0 °C характеризуется следующими четверными нонвариантными точками с фазовым составом осадков (табл.2.11).

Таблица 2.11

Нонвариантные точки системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F–H₂O при 0 $^{\rm o}C$

на уровне	четырёхкомпонентного состава
-----------	------------------------------

Система	Нонвариантная	Равновесные твёрдые
	точка	фазы
1	2	3
Na ₂ SO ₄ -Na ₂ CO ₃ -NaF-H ₂ O	E ₁ ⁴	Во+Мб+С·10
CaSO ₄ –CaCO ₃ –CaF ₂ –H ₂ O	E_{2}^{4}	Гп+Сц+Фо
Na,Ca//SO ₄ ,F–H ₂ O	E ⁴ ₃	Во+Мб+Фо
	E_{4}^{4}	Γπ+Μб+Φο

4	2	2
1	2	3
Na,Ca//SO ₄ ,CO ₃ –H ₂ O	E ⁴ ₅	Гп+Мб+С·10
	E_{ϵ}^{4}	Гп+С·10+Гл
	E ⁴ ₇	Гп+Сц+Гл
	E ⁴ ₈	Во+С·10+Гл
Na, Ca // CO ₃ , F $-$ H ₂ O	E ⁴	Во+Фо+Гл
	E ⁴ ₁₀	Сц+Фо+Гл

Солевая часть диаграммы исследуемой пятикомпонентной системы на рисунке 2.11 представлена в виде призмы.



Рисунок 2.11. – Солевая часть диаграммы пятикомпонентной взаимной системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F–H₂O.

При нанесении на такую диаграмму соответствующих геометрических образов (точек, кривых, полей) происходит наложение последних друг на друга, что затрудняет их чтение. Поэтому, нами для достижения наглядности диаграммы и облегчения её чтения использована «развёртка» приведенной

призмы. На рис.2.12 строение диаграммы фазовых равновесий пятикомпонентной системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F–H₂O при 0 ^оC для уровня четверного состава представлено в виде «развёртки» призмы.

На такой диаграмме удаётся отобразить все геометрические образы системы, их взаимное расположение и характерные для них фазовые равновесия.



Рисунок 2.12. – Строение диаграммы фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F–H₂O при 0 °C на уровне четверного состава.

Для дальнейшей унификации (упрощения) такой диаграммы, например объединения идентичных полей кристаллизации равновесных твёрдых фаз, её можно представлять в виде схемы [41]. На схематической диаграмме (рис.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,CO₃,F–H₂O при 0 °C, построенная методом трансляции

Такие схематические диаграммы могут служить основой ДЛЯ изображения исследуемой системы более высоком на уровне компонентности методом трансляции, то есть с применением принципа совместимости элементов строения частных составляющих и общей системы в одной диаграмме [15].

В пятикомпонентной системе Na,Ca//SO₄,CO₃,F–H₂O при 0°C на уровне четырёхкомпонентного состава реализуются десять нонвариантных точек. Трансляция четверных нонвариантных точек на уровень пятикомпонентного состава приводит к образованию следующих пятерных нонвариантных точек с равновесными твёрдыми фазами [46]:

$$E_1^4 + E_3^4 - - - - - \rightarrow E_1^5 = Bo + M6 + C \cdot 10 + \Phi_0;$$

$$\begin{split} & E_{4}^{4} + E_{5}^{4} - - - - - \rightarrow E_{2}^{5} = \Gamma \pi + M6 + \Phi o + C \cdot 10; \\ & E_{2}^{4} + E_{7}^{4} - - - - \rightarrow E_{3}^{5} = \Gamma \pi + C \mu + \Phi o + \Gamma \pi; \\ & E_{6}^{4} + E_{8}^{4} - - - - \rightarrow E_{4}^{5} = Bo + \Gamma \pi + C \cdot 10 + \Gamma \pi; \\ & E_{9}^{4} + \Gamma \pi - - - - \rightarrow E_{5}^{5} = Bo + \Gamma \pi + \Phi o + \Gamma \pi; \\ & E_{10}^{4} + \Gamma \pi - - - - \rightarrow E_{6}^{5} = \Gamma \pi + C \mu + \Phi o + \Gamma \pi. \end{split}$$

Однако, построенная с учетом шести найденных пятерных нонвариантных точек диаграмма показывает, что дивариантные поля с равновесными твёрдыми фазами Фо+C·10 и Во+Гп не замкнуты. Для их замыкания методом «промежуточной» трансляции [27, 28] найдена седьмая пятерная нонвариантная точка с равновесными твёрдыми фазами: E_7^5 = Во+Гп+C·10+Фо. Таким образом, из семи пятерных нонвариантных точек четыре точки (E_1^5 , E_2^5 , E_3^5 и E_4^5) установлены по типу «сквозной», две (E_5^5 и E_6^5) - по типу «односторонней» и одна (E_7^5) - по типу «промежуточной» трансляции [27-28].

рисунке 2.14 приведена схематическая диаграмма Ha фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F-H₂O при 0 °C на уровне пятерного учетом всех обнаруженных нонвариантных точек. с Здесь состава, совмещены элементы строения пяти частных составляющих четырехкомпонентных систем строения общей И элементы пятикомпонентной системы.

Анализ строения пятикомпонентной системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F–H₂O при 0 °C показывает наличие семнадцати дивариантных полей, пятнадцать из которых образованы как результат трансляции моновариантных кривых уровней четырехкомпонентного состава на уровень пятикомпонентного, а два поля, с равновесными твёрдыми фазами Фо+C·10 и Во+Гп, как результат оконтуривания поверхности системы пятерными точками и проходящими между ними моновариантными кривыми.



Рисунок 2.14. – Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F–H₂O при 0 °C, построенная методом трансляции.

Для удобства чтения построенной методом трансляции схематической диаграммы системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F–H₂O при 0 ^оC, в таблице 2.12. приведены перечень и контуры её дивариантых полей.

Твёрдые фазы дивариантных полей системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F–H₂O при 0 °C и их контуры на диаграмме

	при с с и ши ко		
Равновесные	Контуры полей на	Равновесные	Контуры полей на
τρäηπιια	$\pi \mu_{2}$	TRËNULA AQUL	
твердые	диаграмме (рис. 2.14)	твердые фазы	диаграмме (рис.
фазы полей		полей	2.14)
Во+Мб	$E_1^4 - \cdots > E_1^5$	Мб+Сц	E_{3}^{4} E_{1}^{5}
	≜		
	Γ^4		Γ^{4} Γ^{5}
	<i>L</i> ₃		$E_4 \longrightarrow E_2$
Мб+С·10	$E_1^4 - \cdots + E_1^5$	Bo+Φo	$E_3^4 - \cdots + E_1^5 - E_7^5$
	1		, i i i i i i i i i i i i i i i i i i i
	$E_{5}^{4} E_{5}^{5}$		F^4
	-5 <i>L</i> ₂		L ₉ L ₅
$\mathbf{D} \rightarrow \mathbf{C} 10$			_5 _5
$B0+C\cdot 10$	$E_1^* \cdots E_1^s - E_7^s$	1 п+Мо	$E_4^3 \longrightarrow E_2^3$
			<u> </u>
	E^4 F^5		E_{-}^{4}
	L_{8} L_{4}		25
Гя∔Фо	r^4 r^5 r^5 r^5	$\Gamma_{\pi\pm}C.10$	$r^4 r^5 - r^5$
$1 \Pi + \Psi 0$	$E_2 - E_3 - E_6 - E_5$	$1 \Pi + C \cdot 10$	$E_5 \qquad E_2 \qquad E_7$
	$E_4^4 \longrightarrow E_2^5 \longrightarrow E_7^5$		$E_6^4 - \cdots > E_4^5$
	- 2 /		
Гп+Сп	$E_2^4 \longrightarrow E_2^5$	Гп+Гл	$E_1^4 \longrightarrow E_2^5 \longrightarrow E_2^5$
	<i>L</i> ₂ <i>L</i> ₃		L_{6} L_{4} L_{5}
			5 4 55 55
	<i>E</i> ₇		$E_7 \qquad E_3 \qquad E_6$
Сц+Фо	$E_2^4 - \cdots > E_2^5$	С·10+Гл	E_{6}^{4} > E_{4}^{5}
	2 3		
			†
	$F^4 \longrightarrow F^5$		F^{4}
	L ₁₀ L ₆		28
		- Φ. Γ	
Сц+іл	$E_7^{-} \longrightarrow E_3^{-}$	Ψ0+I Л	$E_9^{\circ} \cdots E_5^{\circ}$
	$E_{10}^{4} - \cdots = E_{c}^{5}$		$E_{10}^4 - \cdots - E_c^5$
1	10 -6		10 -6

Во+Гл	$E_8^4 \cdots E_4^5$	Фо+С·10	$E_1^5 - E_7^5$
	$E_9^4 \cdots E_5^5$		E_2^5
Во+Гп	$E_7^5 - E_5^5$		
	E ₄ ⁵		

Таким образом установлено, что для изученной системы при 0°С на уровнях четырёхкомпонентного (А) и пятикомпонентного (В) составов характерно наличие следующего количества геометрических образов:

Уровень компонентности	А	В
Нонвариантные точки	10	7
Моновариантные кривые	15	18
Дивариантные поля	7	17

Сопоставление дивариантных полей системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F–H₂O при 0 °C показывает, что наибольшее число таких полей с другими фазами образуется с участием гипса CaSO₄·2H₂O. Это свидетельствует о том, что поле кристаллизации гипса занимает значительную часть исследуемой системы при этой температуре из-за своей малой растворимости.

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

На рисунке 2.15 приведён фрагмент изотермы 0 °С фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F–H₂O в области парагенеза (совместной кристаллизации) гипса с другими солями. Анализ строения схематических диаграмм фазовых равновесий, их фрагментов позволит предсказать пути

кристаллизации солей в многокомпонентных смесях на основе состава последних и первоначально выделившихся твёрдых фаз.



Рисунок 2.15. – Фрагмент схематической диаграммы фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F–H₂O при 0 °C в области парагенеза гипса с другими солями.

Заключение по второй главе

Таким образом установлено, что для системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F - H₂O при 0 °C характерно наличие 7 индивидуальных равновесных твердых фаз, которые участвуют в формировании такого же количества дивариантных полей однонасыщения на уровне четырёхкомпонентного состава и 17 дивариантных полей двунасыщения на уровне пятикомпонентного состава. Количество моновариантных кривых на уровне четырёхкомпонентного состава составляет 15, а на уровне пятикомпонентного состава – 18. образованных Количество нонвариантных точек, с участием 7 индивидуальных равновесных твёрдых фаз при 0 °С, на уровне

10, четырёхкомпонентного состава, составляет a на уровне пятикомпонентного состава – 7. На основании полученных методом трансляции данных построены фазовые диаграммы пятикомпонентной системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F – H₂O и составляющих её четырёхкомпонентных систем, которые фрагментированы по областям кристаллизации отдельных фаз (для уровня четырёхкомпонентного состава) равновесных И кристаллизации двух фаз (для уровня пятикомпонентного состава).

ГЛАВА III. РАВНОВЕСНЫЕ ТВЁРДЫЕ ФАЗЫ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ОБРАЗОВ ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ Na,Ca//SO₄,CO₃,F–H₂O И ЕЁ ЧЕТЫРЁХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ПРИ 25 °C, УСТАНОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ ТРАНСЛЯЦИИ

Необходимость исследований фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F-H₂O при 25 °C и сопоставление полученных результатов с изотермой 0 °C состоит в том, что с повышением температуры может происходить полное или частичное обезвоживание кристаллогидратов, образование новых смешанных или двойных солей, которые могут существенно изменить строение диаграммы фазовых равновесий исследуемой системы. В этой связи нами были проведены исследования по установлению состояния фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F-H₂O и её составляющих четырёхкомпонентных подсистем методом трансляции при 25 °С.

3.1. Система Na₂SO₄-Na₂CO₃-NaF-H₂O

Четырёхкомпонентная система Na₂SO₄-Na₂CO₃-NaF-H₂O включает системы: Na₂SO₄-Na₂CO₃-H₂O; Na₂SO₄-NaF-H₂O и трехкомпонентные Na₂CO₃–NaF–H₂O. Согласно [33, 47, 48] указанные трехкомпонентные системы при 25 °C, также как при 0 °C, имеют по одной нонвариантной свидетельствует об отсутствии точке, что взаимодействия между компонентами с образованием новых фаз. В системе Na₂SO₄-NaF-H₂O при температуре 25 °С появляется новая фаза, известная под названием шейрерит (Шр). Это приводит к появлению дополнительных геометрических образов в системе Na₂SO₄–NaF–H₂O, в частности - второй нонвариантной точки [49]. Таким образом, фазовый состав тройных нонвариантных точек системы Na₂SO₄-Na₂CO₃-NaF-H₂O при 25 °C выглядит так (табл.3.1).

Тройные нонвариантные точки системы Na₂SO₄-Na₂CO₃-NaF-H₂O

при 25 °С

Система	Нонвариантная	Равновесные
	точка	твёрдые фазы
Na ₂ SO ₄ -Na ₂ CO ₃ -H ₂ O	E_{1}^{3}	Мб+С·10
Na ₂ SO ₄ –NaF–H ₂ O	E_{2}^{3}	Мб+Шр
	E_3^3	Шр+Во
Na ₂ CO ₃ –NaF–H ₂ O	E_4^3	C·10+Bo

На основании данных представленной таблицы построена диаграмма фазовых равновесий четырехкомпонентной системы Na₂SO₄–Na₂CO₃–NaF–H₂O при 25 °C на уровне трёхкомпонентного состава (рис.3.1).

Фазовый состав осадков тройных нонвариантных точек исследуемой системы показывает, что в результате их трансляции на уровень четырёхкомпонентного состава образуются следующие четверные нонвариантные точки:

 $E_1^3 + E_2^3 - \cdots \rightarrow E_1^4 = M6 + C \cdot 10 + IIIp;$ $E_3^3 + E_4^3 - \cdots \rightarrow E_2^4 = C \cdot 10 + IIIp + Bo.$

Согласно [32, 47, 50] эти нонвариантные точки экспериментально обнаружены методом растворимости, что указывает на достоверность полученных нами данных методом трансляции.

По результатам трансляции тройных нонвариантных точек на уровне четырёхкомпонентного состава построена схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na_2SO_4 – Na_2CO_3 –NaF– H_2O при 25 °C, которая приведена на рисунке 3.2, а также рассмотрена в [48].



Рисунок 3.1. – «Развёртка» диаграммы фазовых равновесий системы Na₂SO₄–Na₂CO₃–NaF–H₂O на уровне трехкомпонентного состава

56



Рисунок 3.2. – Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na₂SO₄–Na₂CO₃–NaF–H₂O при 25 °C, построенная методом трансляции.

Ha 3.2 рисунке кроме нонвариантных точек отражены также дивариантные поля однонасыщения твёрдыми фазами Мб, С·10, Шр и Во, а также пять моновариантных кривых двунасыщения, четыре из которых образованы В результате трансляции нонвариантных уровня точек трехкомпонентного состава на уровень четырехкомпонентного состава. Фазовый состав осадков в них идентичен фазовому составу соответствующих нонвариантных уровня трехкомпонентного состава. Одна точек моновариантная кривая, проходящая между нонвариантными точками уровня четырехкомпонентного состава, характеризуется следующим фазовым состав осадка:

$$E_1^4 - E_2^4 = \amalg p + C \cdot 10.$$

58

Обнаруженные нонвариантные точки (E_1^4 и E_2^4) образованы в результате «сквозной» трансляции [27-28]. Увеличение числа геометрических образов при 25 °C связано с образованием смешанной соли шейрерита (Na₂SO₄·NaF) от взаимодействия мирабилита с фторидом натрия.

Фрагментация построенной методом трансляции схематической диаграммы фазовых равновесий системы Na₂SO₄–Na₂CO₃–NaF–H₂O для изотермы 25 °C показывает на следующие контуры дивариантных полей и их равновесных твёрдых фаз (табл.3.2).

Таблица 3.2

Твёрдые фазы № Контуры полей на диаграмме дивариантных полей п/п (рис.3.2) 1. Na_2SO_4 Мб E_2^3 E_{1}^{3} Na₂CO₃ 2. C·10 E_{1}^{4} E_2^3 3. Bo NaF [·] Шр 4.

Твёрдые фазы и контуры дивариантных полей системы Na₂SO₄–Na₂CO₃–NaF–H₂O при 25 °C

Сопоставление количества геометрических образов исследуемой системы при температурах 0 и 25°С [56] показывает следующее:

ŀ	Ізотерма 0 °С	изотерма 25 °С
Дивариантные поля	3	4
Моновариантные кривн	ые 3	5
Нонвариантные точки	1	2

Увеличение количество геометрических образов, с повышением температуры от 0 до 25 °C, связано с образованием при 25 °C новой фазы шейрерит (NaF·Na₂SO₄). Это, согласно основным принципом физико – химического анализа, приводит к увеличении геометрических образов и усложнению диаграммы системы.

3.2. Система CaSO₄-CaCO₃-CaF₂-H₂O

Данная четырехкомпонентная система включает следующие трехкомпонентные системы: CaSO₄–CaCO₃–H₂O; CaSO₄–CaF₂–H₂O; и CaCO₃–CaF₂–H₂O. Согласно [31, 32], этим системам характерны следующие нонвариантные точки с соответствующими равновесными твердыми фазами (табл.3.3).

Таблица 3.3

при 25 С на уровне трехкомпонентного состава		
Система	Нонвариантная	Равновесные
	точка	твёрдые фазы
CaSO ₄ –CaCO ₃ –H ₂ O	E_1^3	Гп+Сц
CaSO ₄ –CaF ₂ –H ₂ O	E ³ ₂	Гп+Фо
CaCO ₃ –CaF ₂ –H ₂ O	E_{3}^{3}	Фо+Сц

Нонвариантные точки системы CaSO₄-CaCO₃-CaF₂-H₂O

На основании этих данных построена диаграмма фазовых равновесий системы CaSO₄-CaCO₃-CaF₂-H₂O при 25 °C на уровне трехкомпонентного состава, которая представлена на рисунке 3.3.

при 25 °С на уровне трехкомпонентного состава

В результате трехсторонней «сквозной» трансляции [27-28] тройных нонвариантных точек образуется одна четверная нонвариантная точка с равновесными твёрдыми фазами:

$$E_1^3 + E_2^3 + E_3^3 - - - - E_3^4 = \Gamma_{\Pi} + C_{\Pi} + \Phi_0.$$

Графически это показано на рисунке 3.4.



Рисунок 3.3. – Строение диаграммы фазовых равновесий системы CaSO₄–CaCO₃–CaF₂–H₂O при 25 °C на уровне трёхкомпонентного состава

Построенная методом трансляции диаграмма (рис.3.4) отражает, также, контуры полей кристаллизации отдельных фаз (дивариантные поля), которые имеют следующий вид (табл.3.4).



Рисунок 3.4. – Строение диаграммы фазовых равновесий системы CaSO₄–CaCO₃–CaF₂–H₂O при 25°C, установленное методом трансляции.

Таблица 3.4

Равновесные твёрдые фазы и контуры дивариантных полей системы

N⁰	Твёрдые фазы полей	Контуры полей на диаграмме
п/п		(рис.3.4)
1	Фо	$ \begin{array}{cccc} \mathbf{CaF}_{2} & \longrightarrow & \mathbf{E}_{3}^{3} \\ $
2	Гп	$E_{1}^{3} E_{3}^{4}$ $CaSO_{4} E_{2}^{3}$
3	Сц	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

CaSO₄–CaCO₃–CaF₂–H₂O при 25 $^{\circ}$ C

Установленные методом трансляции фазовые равновесия системы CaSO₄– CaCO₃– CaF₂–H₂O при 25 °C подтверждены также экспериментально [51] методом растворимости, что указывает на их достоверность.

3.3. Система Na,Ca//SO₄,F – H₂O

Данная четырехкомпонентная взаимная система включает следующие трехкомпонентные системы: Na_2SO_4 - $CaSO_4$ - H_2O , NaF- CaF_2 - H_2O , NaF- Na_2SO_4 - H_2O и CaF_2 - $CaSO_4$ - H_2O . Характерные для них нонвариантные точки с соответствующими равновесными твёрдыми фазами взяты из [31,49] и представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5

Нонвариантные точки системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 25 °C на уровне

Система	Нонвариантная	Равновесные
	точка	твёрдые фазы
Na ₂ SO ₄ -CaSO ₄ -H ₂ O	E ³ ₁	Μб+Γб
	E ³ ₂	Гб+Гп
NaF-CaF ₂ -H ₂ O	E_{3}^{3}	Во+Фо
NaF-Na ₂ SO ₄ -H ₂ O	$\mathrm{E}_{4}^{\mathrm{3}}$	Во+Шр
	E_5^3	Шр+Мб
CaF ₂ -CaSO ₄ -H ₂ O	E ³ ₆	Φο+Γπ

трехкомпонентного состава

На основании этих данных построена диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 25 °C для уровня трехкомпонентного состава в виде развернутой призмы (рис.3.5). Она также рассмотрена в работах [49, 52, 53].



Рисунок 3.5. – Строение диаграммы фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 25 °C на уровне трехкомпонентного состава

При трансляции тройных нонвариантных точек на уровень четырёхкомпонентного состава они трансформируются (превращаются) в моновариантные кривые и, взаимно пересекаясь, образуют соответствующие четверные нонвариантные точки. Математически это выглядит так:

 $E_{1}^{3} + E_{5}^{3} - - - - \rightarrow E_{6}^{4} = M6 + \Gamma6 + IIIp;$ $E_{2}^{3} + E_{6}^{3} - - - - \rightarrow E_{7}^{4} = \Gamma6 + \Gamma\Pi + \Phi0;$ $E_{3}^{3} + E_{4}^{3} - - - - \rightarrow E_{4}^{4} = B0 + \Phi0 + IIIp.$

Диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,F–H₂O, построенная на основе найденных четверных нонвариантных точек, показывает, что поля кристаллизации Гб, Шр и Фо не замкнуты. Для их замыкания методом «промежуточной» трансляции найдена четверная нонвариантная точка E_5^4 с равновесными твёрдыми фазами Шр+Гб+Фо.

63

Таким образом, из четырёх нонвариантных точек, характерных для системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 25 °C, три (E_6^4 , E_7^4 и E_4^4) образованы по типу «сквозной» трансляции, а одна нонвариантная точка (E_5^4) - по типу «промежуточный» трансляции.

Окончательный вариант строения схематической [41] замкнутой диаграммы фазовых равновесий четырехкомпонентной системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 25 °C на уровне четырехкомпонентного состава представлен на рисунке 3.6., где отражены все возможные геометрические образы, характерные для изученной системы: четыре нонвариантных точек, шесть дивариантных полей и девять моновариантных кривых. Из девяти моновариантных кривых шесть образованы как результат трансляции тройных нонвариантных точек на уровень четверного состава, три кривые проходят между четверными нонвариантными точками.

На представленной диаграмме (рис.3.6) совмещены элементы строения системы на уровнях трёх- и четырёхкомпонентного составов. В частности, являются координатными стороны диаграммы остовами диаграммы трёхкомпонентных систем, составляющих данную четырёхкомпонентную систему. На них схематически нанесены (проецированы) положения соответствующих нонвариантных 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 идентичен фазовому составу транслированных осадков этих кривых тройных нонвариантных точек.

Проходящие между нонвариантными точками уровня четырёхкомпонентного состава моновариантные кривые, характеризуются следующим фазовым составам осадков:

 $E_6^4 - E_5^4 = \Gamma \delta + IIIp;$ $E_7^4 - E_5^4 = \Gamma \delta + \Phi o;$ $E_4^4 - E_5^4 = IIIp + \Phi o.$



Рисунок 3.6. – Строение диаграммы фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 25 °C, установленное методом трансляции.

Контуры дивариантных полей кристаллизующихся индивидуальных твёрдых фаз представлены в табл.3.6. Строение исследуемой системы при 25 °C показывает, что поля кристаллизации флюорита, шейрерита и глауберита граничат с четырьмя из пяти полей кристаллизации других фаз. Это свидетельствует о том, что в силу своей малой растворимости эти соли в приведенных условиях занимают значительную часть исследуемой системы.

Твёрдые фазы и контуры дивариантных полей системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O

Твёрдые	Контуры полей на	Твёрдые	Контуры полей на
фазы полей	диаграмме (рис. 3.6)	фазы полей	диаграмме (рис. 3.6)
Мб	Na ₂ SO ₄ E_1^3 \downarrow $E_5^3 \bullet E_6^4$	Гб	$E_{2}^{3} \Rightarrow E_{7}^{4} E_{5}^{*}$ $ \qquad \qquad$
Шр	$E_{5}^{3} \cdots \rightarrow E_{6}^{4} \longrightarrow E_{5}^{*}$ $ \qquad \qquad$	Гп	$\begin{array}{c c} CaSO_4 & & & E_6^3 \\ & & & \\ & & & \\ E_2^3 & & & E_7^4 \end{array}$
Во	$E_{4}^{3} E_{4}^{4}$ $ \qquad \qquad$	Фо	$E_{4}^{4} \longrightarrow E_{5}^{4} \longrightarrow E_{7}^{4}$ $\downarrow \qquad \qquad$

при 25 °С

3.4. Система Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O

Четырехкомпонентная взаимная система Na,Ca//SO₄,CO₃–H₂O включает следующие трехкомпонентные системы: Na₂SO₄–CaSO₄–H₂O; Na₂CO₃–CaCO₃–H₂O; Na₂SO₄ -Na₂CO₃–H₂O и CaSO₄-CaCO₃–H₂O. Нонвариантные точки и характерные для них равновесные твёрдые фазы взяты из [54] и приведены в таблице 3.7.

Диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,CO₃–H₂O при 25 °C на уровне трехкомпонентного состава, построенная на основании данных таблицы 3.7, представлена на рисунке 3.7.

Нонвариантные точки системы Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O при 25 °C на уровне

Система	Нонвариантная	Равновесные
	точка	твёрдые фазы
Na ₂ SO ₄ CaSO ₄ H ₂ O	E ³ ₁	Μб+Γб
	E_{2}^{3}	Гб+Гп
$Na_2CO_2 - CaCO_2 - H_2O_2$	E_{3}^{3}	С·10+Гл
	E ³ ₄	Гл+Сц
Na ₂ SO ₄ -Na ₂ CO ₃ -H ₂ O	E_5^3	Мб+С·10
CaSO ₄ –CaCO ₃ –H ₂ O	E_6^3	Гп+Сц

трехкомпонентного состава



Рисунок 3.7. – Строение диаграммы фазовых равновесий четверной системы Na,Ca//SO₄,CO₃–H₂O при 25 °C на уровне трёхкомпонентного состава

Трансляция тройных нонвариантных точек на уровень четырехкомпонентного состава в виде моновариантных кривых и взаимное пересечение их согласно [27-28] приводит к образованию следующих четверных нонвариантных точек с равновесными твердыми фазами:

$$E_{1}^{3} + E_{5}^{3} \longrightarrow E_{8}^{4} = M6 + \Gamma6 + C \cdot 10;$$

$$E_{3}^{3} + \Gamma6 \longrightarrow E_{9}^{4} = C \cdot 10 + \Gamma\pi + \Gamma6;$$

$$E_{2}^{3} + E_{6}^{3} \longrightarrow E_{10}^{4} = \Gamma6 + \Gamma\pi + C\mu;$$

$$E_{4}^{3} + \Gamma6 \longrightarrow E_{11}^{4} = \Gamma\pi + C\mu + \Gamma6.$$

Строение схематической диаграммы [41] фазовых равновесий четырехкомпонентной системы Na,Ca//SO₄,CO₃–H₂O при 25 °C, построенной методом трансляции на основе данных таблицы 3.7, представлено на рисунке 3.8, на котором отражены все возможные фазовые равновесия на геометрических образах: четыре нонвариантных точек, шесть дивариантных полей и девять моновариантных кривых.



Рисунок 3.8. – Строение схематической диаграммы фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,CO₃–H₂O при 25 °C, построенной методом трансляции

Равновесные твердые фазы дивариантных полей представлены на рисунке 3.8, а равновесные твердые фазы нонвариантных точек приведены Моновариантные кривые образуются двумя путями: в результате выше. трансляции тройных нонвариантных точек на уровень четырёхкомпонентного состава и соединяющие четверные нонвариантные точки. Первые отмечены прерывистыми линиями со стрелкой, указывающей на направления трансляции. Их фазовый состав осадков идентичен фазовому составу соответствующих нонвариантных точек (табл.3.7). Моновариантные четверными кривые, проходящие между нонвариантными точками, характеризуются следующим фазовым составом осадков:

 $E_8^4 - E_9^4 = \Gamma 6 + C \cdot 10;$ $E_9^4 - E_{11}^4 = \Gamma 6 + \Gamma \pi;$ $E_{10}^4 - E_{11}^4 = \Gamma 6 + C \mu.$

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

Таблица 3.8

Равновесные твёрдые фазы и контуры дивариантных полей

системы Na,Ca//SO₄,CO₃–H₂O при 25 °C

N⁰	Твёрдые фазы полей	Контуры полей на диаграмме
п/п		(рис.3.8.)
1	2	3
1.	Мб	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
2.	C·10	$E_{3}^{3} - \rightarrow E_{8}^{4} - E_{9}^{4}$ $ $ $Na_{2}CO_{3} - E_{3}^{3}$
3.	Гл	$E_{9}^{4} - E_{11}^{4}$ $E_{3}^{3} - E_{4}^{3}$



Как показывает строение диаграммы системы Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O при 25 °C (рис. 3.8.) и контуры полей кристаллизации твёрдых фаз (табл. 3.8.), поле кристаллизации глауберита (Na₂SO₄·CaSO₄) занимает её значительную часть и граничит со всеми другими полями кристаллизации равновесных твёрдых фаз. Это свидетельствует о малой растворимости данной фазы в приведенных условиях.

3.5. Система Na,Ca//CO₃,F-H₂O

Четырёхкомпонентная система Na,Ca//CO₃,F–H₂O включает трёхкомпонентные системы: Na₂CO₃–CaCO₃–H₂O; NaF–CaF₂–H₂O; Na₂CO₃–NaF–H₂O и CaCO₃–CaF₂–H₂O. Согласно [31, 55], для них характерно наличие следующих нонвариантных точек с равновесными твёрдыми фазами (табл.3.9).

Нонвариантные точки системы Na,Ca//CO₃,F-H₂O при 25 °C на уровне

Система	Нонвариантная точка	Равновесные твёрдые фазы
	E_1^3	С·10+Гл
	E ³ ₂	Сц+Гл
NaF–CaF ₂ –H ₂ O	E ³ ₃	Βο+Φο
Na ₂ CO ₃ NaFH ₂ O	E ³ ₄	C·10+Bo
CaCO ₃ –CaF ₂ +H ₂ O	E ³ ₅	Сц+Фо

трехкомпонентного состава

По этим данным построена диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//CO₃,F-H₂O на уровне трёхкомпонентного состава, которая представлена в виде «развернутой» четырёхгранной призмы (рис.3.9.).



Рисунок 3.9. – «Развёртка» диаграммы фазовых равновесий системы Na,Ca//CO₃,F-H₂O при 25 °C на уровне трехкомпонентного состава

Трансляция нонвариантных точек уровня трёхкомпонентного состава на уровень четырёхкомпонентного состава, по данным таблицы 3.7, даёт следующие нонвариантные точки:

$$E_{1}^{3} + E_{4}^{3} - - - \triangleright E_{12}^{4} = C \cdot 10 + \Gamma \pi + Bo;$$

$$E_{1}^{3} + E_{5}^{3} - - - \triangleright E_{14}^{4} = \Gamma \pi + C \mu + \Phi o;$$

$$E_{3}^{3} + \Gamma \pi - - - \triangleright E_{13}^{4} = Bo + \Phi o + \Gamma \pi.$$

Строение солевой части схематической диаграммы [41] системы при 25 °C, установленное методом трансляции, $Na,Ca//CO_3,F-H_2O$ представлено на рисунке 3.10, из которого видно, что из трёх четверных нонвариантных точек две (E_{12}^{4} и E_{14}^{4}) образованы по типу «сквозной», а одна точка (E₁₃⁴) - по типу «односторонней» трансляции. Из диаграммы видно, что поле кристаллизации двойной соли Γл соприкасается с полями кристаллизации четырёх остальных твёрдых фаз. Это свидетельствует о том, что поле кристаллизации данного соединения в приведенных условиях занимает значительную часть исследуемой системы. В исследуемой системе при 25 °C, кроме пяти дивариантных полей однонасыщения (равновесные фазы приведённые на рисугке) и трёх нонвариантных точек твёрдые тринасыщения (фазовый состав осадков приведен выше), характерно, также, Из наличие семи моновариантных кривых двунасыщения. семи моновариантных кривых пять 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. Две моновариантные кривые проходят между нонвариантными точками уровня четырёхкомпонентного состава. Они отмечены толстыми сплошными линиями и имеют следующий фазовый состав осадков:

$$E_{12}^4 - E_{13}^4 = \Gamma_{\Pi} + \text{Bo}; \qquad E_{14}^4 - E_{13}^4 = \Gamma_{\Pi} + \Phi_0.$$


Рис.3.10. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//CO₃,F-H₂O при 25 °C, построенная методом трансляции.

В таблице 3.10 представлен перечень равновесных фаз исследуемой системы при 25°С и контуры полей их кристаллизации.

Твёрдые фазы и контуры дивариантных полей системы

		-
N⁰	Твёрдые фазы полей	Контуры полей на диаграмме
п/п		(рис.3.10.)
1.	C·10	$Na_2CO_3 E_1^3$ \downarrow $E_4^3 E_4^4$
2.	Гл	$E_{1}^{3} - E_{2}^{3}$ \downarrow \downarrow \downarrow $E_{12}^{4} - E_{13}^{4} - E_{14}^{4}$
3.	Сц	$E_{2}^{3} - CaCO_{3}$ $ \\ \\ E_{14}^{4} \leftarrow E_{5}^{3}$
4.	Во	$E_4^3 - \cdots \rightarrow E_{12}^4 - \cdots - E_{13}^4$
5.	Фо	$ \begin{array}{c c} \hline E_{13}^{4} & \hline E_{14}^{4} &E_{5}^{3} \\ \uparrow & & \\ \downarrow \\ E_{3}^{3} & \hline CaF_{2} \end{array} $

Na,Ca//CO₃,F-H₂O при 25 °C

3.6. Система Na,Ca//SO₄,CO₃,F-H₂O

Данные, полученные методом трансляции о состоянии фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F–H₂O при 25 °C, показывают, что она на уровне четырёхкомпонентного состава характеризуется следующими четверными нонвариантными точками с соответствующим фазовым составом осадков (табл.3.11). Из этой таблицы видно, что в пятикомпонентной системе

Na,Ca//SO₄,CO₃,F-H₂O при 25 °C реализуется четырнадцать четверных нонвариантных точек.

Строение диаграммы фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F-H₂O при 25 °C на уровне четырехкомпонентного состава представлено на рисунке 3.11. Для изображения исследуемой системы на этом уровне компонентности использована «развёртка» призмы.

Таблица 3.11

Четверные нонвариантные точки системы Na,Ca//SO₄,CO₃, F-H₂O при 25 °C,

Нонвариантные	Равновесные твёрдые	Нонвариантные	Равновесные твёрдые	
точки	фазы	точки	фазы	
система Na ₂ SO	D ₄ -Na ₂ CO ₃ -NaF-H ₂ O	система Na,Ca//SO ₄ ,CO ₃ -H ₂ O		
E_1^4	Мб+Шр+С·10	E_{8}^{4}	Гб+Мб+С·10	
E_2^4	Во+Шр+С·10	E_{9}^{4}	Гб+С·10+Гл	
система СаSO ₄ -	CaCO ₃ –CaF ₂ –H ₂ O	E_{10}^4	Мб+Гп+Сц	
E_3^4	Гп+Сц+Фо	E_{11}^4	Гб+Сц+Гл	
система Na,Са//	SO ₄ ,F–H ₂ O	система Na,Ca//CO ₃ ,F–H ₂ O		
E_{4}^{4}	Во+Шр+Фо	E_{12}^4	Во+С·10+Гл	
E_{5}^{4}	Гб+Шр+Фо	E_{13}^4	Во+Фо+Гл	
E_6^4	Гб+Мб+Шр	E_{14}^4	Фо+Сц+Гл	
E_{7}^{4}	Γб+Γπ+Φο			

найденные методом трансляции

Сопоставленные четверных нонвариантных точек системы Na,Ca//SO₄,CO₃, F–H₂O и их фазовый состав осадков при 0 °C (табл. 2.11) с таковыми при 25°C (табл. 3.11) показывает, что их количество увеличилось с 10 до 14. Это связано с тем, что в некоторых четырёхкомпонентных системах, с повышением температуры с 0 до 25 °C, образовались новые равновесные твёрдые фазы. Например, шейрерит (NaF·Na₂SO₄) в системах Na₂SO₄ – Na₂CO₃ – NaF – H₂O и Na,Ca//SO₄,F – H₂O, глауберит

(Na₂SO₄·CaSO₄) в системах Na,Ca//SO₄,F – H₂O и Na,Ca//SO₄,CO₃ – H₂O. Согласно основным принципам физико-химического система [1] это сопровождается появлением дополнительных геометрических образов, в т.ч. нонвариантных точках.



Рисунок 3.11. – Строение солевой части диаграммы фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F -H₂O при 25 °C на уровне четырёхкомпонентного состава

В связи с тем, что некоторые равновесные твёрдые фазы исследуемой системы кристаллизуются более чем в одной четырехкомпонентной системе, необходимо объединение этих полей, в результате намного упрощается строение диаграммы без снижения её информативности. Такая

унифицированная схематическая [41] диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F–H₂O при 25 °C приведена на рисунке 3.12.





«Сквозная» и «односторонняя» трансляции нонвариантных точек уровня четырехкомпонентного состава на уровень пятикомпонентного состава дают следующие нонвариантные точки этого уровня компонентности с равновесными твёрдыми фазами:

$$\begin{split} E_1^4 &+ E_6^4 + E_8^4 - - - - - - - + E_1^5 = M\delta + \coprod p + C \cdot 10 + \Gamma\delta; \\ E_2^4 &+ E_{12}^4 &- - - - - + E_2^5 = Bo + \coprod p + C \cdot 10 + \Gamma\pi; \\ E_3^4 &+ E_7^4 + E_{10}^4 - - - - - + E_3^5 = \Gamma\pi + C\mu + \Phi o + \Gamma\delta; \\ E_4^4 &+ E_{13}^4 &- - - - + E_5^5 = Bo + \coprod p + \Phi o + \Gamma\pi; \\ E_{11}^4 &+ E_{14}^4 &- - - - + E_5^5 = \Gamma\delta + C\mu + \Gamma\pi + \Phi o; \\ E_5^4 &+ \Gamma\pi &- - - - + E_6^5 = \Gamma\delta + \coprod p + \Phi o + \Gamma\pi; \\ E_9^4 &+ \coprod p &- - - + E_7^5 = \Gamma\delta + C \cdot 10 + \Gamma\pi + \coprod p. \end{split}$$

Как видно, трансляция четверных нонвариантных точек на уровень пятикомпонентного состава исследуемой системы приводит к образованию семи пятерных нонвариантных точек. Из них пять нонвариантных точек (E_5^5) образованы по типу «сквозной» и две нонвариантные точки (E_6^5 , E_7^5) – по типу «односторонней» трансляции [27, 28].

Установлена схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F - H₂O при 25°C (рис. 3.13), построенная методом трансляции на уровне пятерного состава, с учетом всех обнаруженных нонвариантных точек, которая также рассмотрена в [56].

Анализ построенной методом трансляции диаграммы фазовых равновесий указанной системы показывает, что для неё, кроме семи нонвариантных точек, характерно, также, наличие двадцати одного моновариантных кривых и двадцати двух дивариантных полей. Из двадцати полей двадцать одно двух дивариантных образовано, как результат трансляции моновариантных кривых уровня четырёхкомпонентного состава на уровень пятикомпонентного состава. Одно дивариантное поле с равновесными Шр+Гл твёрдыми фазами образовано как результат оконтуривания поверхности моновариантными системы кривыми, проходящими между пятерными нонвариантными точками.



Рисунок 3.13. – Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F-H₂O при 25 °C на уровне пятикомпонентного состава, построенная методом трансляции.

Прерывистые (пунктирные) обозначают стрелками ЛИНИИ co моновариантные кривые уровня пятикомпонентного состава. Они образованы в результате трансляции четверных нонвариантных точек (стрелка указывает на направление трансляции). Фазовый состав осадков, соответствующих этим кривым, идентичен фазовому составу осадков, отвечающих транслированным точкам (табл.3.11). Толстые сплошные линии также обозначают моновариантные кривые уровня пятикомпонентного

состава. Они проходят между пятерными нонвариантными точками и характеризуются следующими равновесными твёрдыми фазами:

$$E_1^5 \longrightarrow E_7^5 = \Gamma 6 + C \cdot 10 + IIIp;$$
 $E_2^5 \longrightarrow E_4^5 = Bo + IIIp + \Gamma \pi;$
 $E_2^5 \longrightarrow E_7^5 = IIIp + C \cdot 10 + \Gamma \pi;$
 $E_3^5 \longrightarrow E_5^5 = \Gamma 6 + Cu + \Phi o;$
 $E_4^5 \longrightarrow E_6^5 = IIIp + \Phi o + \Gamma \pi;$
 $E_5^5 \longrightarrow E_6^5 = \Gamma 6 + \Phi o + \Gamma \pi;$
 $E_6^5 \longrightarrow E_7^5 = \Gamma 6 + IIIp + \Gamma \pi.$

В таблице 3.12 приведены перечень и контуры дивариантных полей изотермы 25 °C системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F-H₂O, обнаруженные методом трансляции.

Таблица 3.12

Равновесные твёрдые фазы и контуры дивариантных полей системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F-H₂O при 25 °C

Равновесные	Контуры полей на	Равновесные	Контуры полей на
твёрдые фазы	диаграмме (рис.3.13)	твёрдые фазы	диаграмме (рис.3.13)
полей		полей	
1	2	3	4
Шр+С·10	$\begin{bmatrix} E_1^4 & - & - & - & - & \rightarrow & E_7^5 \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\$	Шр+Фо	$\begin{bmatrix} E_4^4 & - & - & - & \rightarrow & E_4^5 \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\$
Мб+Шр	$\begin{bmatrix} E_1^4 & - & - & - & - & - & E_1^5 \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\$	Во+Фо	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
Мб+С·10	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Гб+Шр	$E_5^4 \rightarrow E_6^5 - E_7^5$ $E_6^4 \rightarrow E_1^5$
Bo+IIIp	$\begin{bmatrix} E_2^4 & - & - & - & \bullet & E_2^5 \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\$	Γб+Φο	$\begin{bmatrix} E_5^4 \rightarrow E_6^5 & E_5^5 \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ $

1	2	3	4
Bo+C·10	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Γδ+Μδ	$\begin{bmatrix} E_6^4 - \dots \rightarrow E_1^5 \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\$
Γπ+Φο	$\begin{bmatrix} E_3^4 & - & - & - & \rightarrow & E_3^S \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\$	Гб+Гп	$ \begin{array}{c} E_7^4 F_3^5 \\ \\ E_{10}^4$
Гп+Сц	$\begin{bmatrix} E_3^4 & - & - & - & \rightarrow & E_3^5 \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\$	Гб+С·10	$E_8^4 \rightarrow E_1^5$ \downarrow $E_9^4 \rightarrow E_7^5$
Сц+Фо	$\begin{bmatrix} E_3^4 & - \cdots & - \rightarrow & E_3^5 \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\$	Гб+Гл	$E_{9}^{4} - \rightarrow E_{7}^{5} - E_{6}^{5}$ $E_{11}^{4} \rightarrow E_{5}^{5}$
С·10+Гл	$ \begin{array}{c} E_{9}^{4} \rightarrow E_{7}^{5} \\ \\ \\ E_{12}^{4} \rightarrow E_{2}^{5} \end{array} $	Во+Гл	$ \begin{array}{c c} E_{12}^{4} & - & - & - & F_{2}^{5} \\ \\ E_{13}^{4} & - & - & F_{4}^{5} \end{array} $
Гб +Сц	$ \begin{array}{c} E_{10}^{4} \rightarrow E_{3}^{5} \\ \\ E_{11}^{4} \rightarrow E_{5}^{5} \end{array} $	Фо+Гл	$E_{13}^{4} \longrightarrow E_{4}^{5} \longrightarrow E_{6}^{5}$ $E_{14}^{4} \longrightarrow E_{5}^{5}$
Сц+Гл	$ \begin{array}{c} E_{11}^{4} & E_{5}^{5} \\ $	Шр+Гл	$ \begin{array}{c} E_4^5 \\ \\ E_6^5 \\ \\ E_6^5 \\ \\ E_7^5 \end{array} $

Таким образом, установлено, что для изученной системы при 25°С на уровнях четырёхкомпонентного (А) и пятикомпонентного (В) составов характерно наличие следующего количество геометрических образов:

81

Уровень компонентности	Α	В
Нонвариантные точки	14	7
Моновариантные кривые	21	21
Дивариантные поля	9	22

Сопоставление количество геометрических образов исследованной системы при 0 и 25 °C, найденных методом трансляции, показывает на их увеличение с повышением температуры. Это связано с образованием новых равновесных твёрдых фаз шейрерита (NaF·Na₂SO₄) и глауберита (Na₂SO₄·CaSO₄), что согласуется с основными принципами физикохимического анализа.

Заключение по третий главе

Таким образом установлено, ЧТО пятикомпонентная система $Na,Ca//SO_4,CO_3,F-H_2O$ 25 °C 9 при характеризуется наличием равновесных твёрдых фаз, индивидуальных которые участвуют В формировании 9 дивариантных полей однонасыщения на уровне четверного состава И 22 дивариантных полей двунасыщения на уровне Установленные пятикомпонентного состава. методом трансляции моновариантные кривые, на уровнях четверного и пятерного составов, составляют по 21, которые соответственно отражают равновесие двух и трех твердых фаз с насыщенным раствором. Количество нонвариантных точек составляет 14 и 7, соответственно для уровня четырёхкомпонентного и пятерного составов. Они отвечают равновесию трёх и четырёх твёрдых фаз, соответственно для уровня четверного и пятерного составов, с насыщенным Ha полученных раствором. основании данных построены фазовые диаграммы исследованной пятикомпонентной системы и составляющих её четырёхкомпонентных систем с последующей фрагментаций ИХ ПО дивариантным полям.

ГЛАВА IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ЧЕТЫРЁХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Предварительное установление возможных фазовых равновесий в многокомпонентных системах методом трансляции значительно облегчает их экспериментальное исследование, как во временном отношении, так и в экономии материалов, необходимых для проведения эксперимента.

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

Экспериментальное определение положения геометрических образов, установленных методом трансляции, можно реализовать несколькими путями. Один из таких путей, известный как «метод донасыщения», рассмотрен в работе [57]. Сущность метода заключается в том, что раствор, соответствующий нонвариантной точке п–компонентной (частной) системе, постепенно донасыщается последующей твёрдой фазой, характерной для (n+1) компонентной (общей) системы.

После достижения равновесия, по результатам химического анализа равновесной жидкой фазы и кристаллооптического анализа твёрдой фазы, подтверждающих неизменность последней, строится диаграмма растворимости исследованной системы.

4.2. Изучение растворимости системы Na,Ca//SO₄,F–H₂O при 0 °C

Из числа четверных систем, составляющих пятикомпонентную систему Na,Ca//SO₄,CO₃,F–H₂O, система Na,Ca//SO₄,F-H₂O занимает особое место, так как 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.

Фазовые равновесия системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 0 °C установлены методом трансляции, и результаты представлены в главе II. В настоящем разделе рассмотрены результаты исследования указанной системы 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 °С являются: Na₂SO₄·10H₂O - мирабилит (Mб); CaSO₄·2H₂O - гипс (Гп); NaF – вильомит (Bo); CaF₂ - флюорит (Фо) [31-32]. Для опытов были использованы следующие реактивы: Na₂SO₄·10H₂O (xч); CaSO₄·2H₂O (x.ч); NaF (ч); CaF₂ (ч). Опыты проводили по схеме согласно методу донасыщения [57].

B соответствии с литературными данными [31-32], нами были приготовлены смеси осадков с насыщенными растворами, которые соответствовали нонвариантным точкам трехкомпонентных систем: NaF- CaF_2-H_2O ; Na₂SO₄-CaSO₄-H₂O; NaF-Na₂SO₄-H₂O и CaF₂-CaSO₄-H₂O при 0°С. Затем, исходя из схемы трансляции нонвариантных точек уровня трехкомпонентного состава на уровень четырехкомпонентного состава [29], приготовленные насыщенные растворы, содержащие соответствующие донасыщали недостающей фазой, перемешивали твёрдые фазы. И термостатировали при 0 °С до достижения равновесия.

Для термостатирования полученной использовали смеси ультратермостат U-8, который был заполнен тающим льдом. Смесь перемешивали с помощью магнитной мешалки PD-09 в течение 90-120 Температура поддерживалась с точностью до ±0,1 °C с помощью часов. Кристаллизация равновесных контактного термометра. твёрдых фаз наблюдалась с помощью микроскопа «ПОЛАМ-Р311». С достижением фотографировались цифровым равновесия в системе твёрдые фазы

фотоаппаратом «OLYMPUG». Достижение равновесия устанавливалось по неизменности фазового состава осадков. Жидкую фазу от твёрдой отделяли с помощью вакуумного насоса через обеззоленную (синяя лента) фильтровальную бумагу на воронке Бюхнера. Осадок после фильтрации промывался 96 % этиловым спиртом и высушивался при 120°C. Химический анализ продуктов реакции проводился по известным методикам [58-60].

В таблице 4.1 представлены данные о растворимости в нонвариантных точках уровня трехкомпонентного состава из работ [31-32] и уровня четырёхкомпонентного состава, которые получены нами.

Таблица 4.1

N⁰		Фазовые				
точек	Na ₂ SO ₄	NaF	CaSO ₄	CaF ₂	H ₂ O	составы осадков
e ₁	4,76	-	-	-	95,240	Мб
e ₂	-	3,57	-	-	96,43	Во
e ₃	-	-	0,210	-	99,79	Гп
e ₄	-	-	-	0,19	99,81	Фо
E ₁ ³	2,45	3,36	-	-	94,19	Во+Мб
E ₂ ³	3,25	-	0,210	-	96,65	Μδ+Γπ
E ₃ ³	-	-	0,16	0,33	99,51	Гп+Фо
E ₄ ³	-	2,52	-	0,0210	97,45	Βο+Φο
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	Μб+Γπ+Φο

Растворимость в узловых (нонвариантных) точках системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 0 °C

Исходя из данных указанной таблицы, впервые построена диаграмма растворимости четырёхкомпонентной системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 0 °C [50] (рис. 4.1.). Её солевая часть представлена на рисунке 4.2. В данном случае, стороны четырёхугольника являются координатными остовами

трехкомпонентных систем. Они соответствуют 100 % составу смеси двух солей, положение каждой из фигуративных точек определяется их растворимостью. Фигуративная точка смеси четырёхкомпонентного состава находится внутри четырёхугольника.

Положения нонвариантных точек на диаграмме установлены массцентрическим методом [15], исходя из данных растворимости и получены следующие результаты:

Для точки e_1 (равновесная твёрдая фаза Мб)

$$\frac{\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}}{4,76\% + 95,24\% = 100\%} l \text{ Na}_2\text{SO}_4 = \frac{4,76\times112}{4,76+(95,24:5)} = \frac{533,12}{23,8} 22,4 \text{ MM}$$

$$l \text{ H}_2\text{O} = \frac{19\times112}{23,8} = 89,4 \text{ MM}$$

Для точки *e*₂ (равновесная твёрдая фаза Во)

NaF-H₂O

$$l \text{ NaF} = \frac{3,57 \times 112}{3,57+(96,43:5)} = \frac{399,8}{22,85} = 17,49 \text{ MM}$$

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

Для точки *е*₃ (равновесная твёрдая фаза Гп)

$$\underline{\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}} \qquad l \underline{\text{CaSO}_4} = \frac{0.21 \times 207}{0.21 + (99,79:5)} = \frac{43.47}{20.16} = 2,15 \text{ mm}$$

$$0,21 \% + 99,79 \% = 100 \% \qquad l \text{ H}_2\text{O} = \frac{19,95 \times 207}{20.16} = 204,8 \text{ mm}$$

Для точки *е*₄ (равновесная твёрдая фаза Фо)

$$\frac{\text{CaF}_2-\text{H}_2\text{O}}{0,114 \% + 99,88 \% = 100 \%} \qquad l \frac{\text{CaF}_2}{0} = \frac{0,114 \times 207}{0,114 + (99,88:5)} = \frac{23,59}{20} = 1,17 \text{ MM}$$

$$l \text{ H}_2\text{O} = \frac{19,97 \times 207}{20} = 206,6 \text{ MM}$$

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

$$\begin{array}{c} \text{Na}_2\text{SO}_4 - 2,45 \% \\ \text{NaF} - 3,36 \% \\ \text{H}_2\text{O} = 94,19:5 = 18,83 \end{array} \begin{array}{c} 5,81 \% \\ 24,64 \\ l \text{H}_2\text{O} = \frac{18,83 \times 100}{24,64} = 76,42 \text{ MM} \end{array}$$

Для точки E_2^3 с равновесными твёрдыми фазами Мб+Гп Na₂SO₄ - 3,25 % CaSO₄ - 0,210 % H₂O = 96,65:5=19,33 l H₂O = $\frac{19,33 \times 100}{22,79}$ = 84,81 MM

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

CaSO₄ - 0,16 %
CaSO₄ - 0,16 %
CaF₂ - 0,33 %
H₂O = 99,51:5=19,90

$$l CaSO_4 = \frac{0,16 \times 100}{0,49} = 32,65 \text{ MM}$$

 $l H_2O = \frac{19,90 \times 100}{20,39} = 97,59 \text{ MM}$

Для точки E_4^3 с равновесными твёрдыми фазами Во+Фо NaF - 2,52 % 2,54 % 22,03 l NaF = $\frac{2,52 \times 100}{2,54}$ = 99,21 MM $L_2O = 97,45:5=19,49$ l H₂O = $\frac{19,49 \times 100}{22,03}$ = 88,47 MM

Для точки E₁⁴ с равновесными твёрдыми фазами Мб+Во+Фо

$$\begin{array}{c} \operatorname{Na}_{2}\operatorname{SO}_{4} - 4,2 \ \% \\ \operatorname{Na}_{F} - 2,5 \ \% \\ \operatorname{Ca}_{F_{2}} - 0,8 \ \% \end{array} \right\} \begin{array}{c} 6,7 \ \% \\ 7,05 \ \% \\ \operatorname{H}_{2}\operatorname{O} = 92,5:5=18,5 \end{array} \right\} \begin{array}{c} 26 \\ l \operatorname{H}_{2}\operatorname{O} = \frac{92,5:5=18,5}{26} \end{array} \right\} \begin{array}{c} l \operatorname{Na}_{2}\operatorname{SO}_{4} = \frac{4,2 \times 100}{6,7} = 69,68 \ \text{MM} \\ l \operatorname{Ca}_{F_{2}} = \frac{0,8 \times 119}{7,5} = 12,69 \ \text{MM} \\ l \operatorname{H}_{2}\operatorname{O} = \frac{18,5 \times 113}{26} = 80,4 \ \text{MM} \end{array}$$

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

$$\begin{array}{c} \operatorname{Na}_{2}\operatorname{SO}_{4} - 4,2 \ \% \\ \operatorname{Na}_{F} - 2,9 \ \% \\ \operatorname{Ca}_{F_{2}} - 1,6 \ \% \\ \operatorname{H}_{2}\operatorname{O} = 91,3:5=18,26 \end{array} \right\} \begin{array}{c} 7,1 \ \% \\ 26,96 \\ \operatorname{H}_{2}\operatorname{O} = \frac{18,26 \times 159}{26,96} = 107,7 \ \text{MM} \end{array}$$



Na,Ca//SO₄,F–H₂O при 0 °C



Рисунок 4.2. – Солевая часть диаграммы растворимости системы Na,Ca//SO₄,F–H₂O при 0 $^{\circ}$ C.

В вышеприведенных расчетах «*l*» обозначает положение фигуративной точки соответствующего соединения на координатном остове (стороны четырехугольника) и внутри диаграммы в смеси.

Из рисунка 4.2 следует, что при 0 °С поле кристаллизации Фо (CaF₂) в исследуемой четырёхкомпонентной системе Na,Ca//SO₄,F–H₂O при 0 °C занимает её значительную часть, что характеризует её малую растворимость в приведённых условиях. Содержание геометрических образов: полей, кривых, точек (рис.4.2) приведено в таблице 4.2.

89

Содержание геометрических образов системы Na,Ca//SO₄,F–H₂O при 0 $^{\rm o}C$

Обозначения	Солержание обозначения				
геометрических образов	Содержание обозначения				
E ³	Точка совместной кристаллизации Во+Мб				
21	в системе NaF–Na ₂ SO ₄ –H ₂ O				
F ³	Точка совместной кристаллизации Мб+Гп				
22	в системе Na_2SO_4 – $CaSO_4$ – H_2O				
E_{2}^{3}	Точка совместной кристаллизации Гп+Фо				
-3	в системе CaF ₂ -CaSO ₄ -H ₂ O				
E ³	Точка совместной кристаллизации Во+Фо				
-4	в системе NaF-CaF ₂ -H ₂ O				
E_{*}^{4}	Точка совместной кристаллизации Во+Мб+Фо				
-1	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				
F^3 F^4	Кривая совместной кристаллизации Во+Мб в				
$L_1 - L_1$	системе NaF–Na ₂ SO ₄ –H ₂ O				
F^3 F^4	Кривая совместной кристаллизации Мб+Гп				
$L_2 - L_2$	в системе Na_2SO_4 – $CaSO_4$ – H_2O				
Γ^3 Γ^4	Кривая совместной кристаллизации Гп +Фо				
$L_3 - L_2$	в системе CaSO ₄ CaF ₂ H ₂ O				
F^3 Γ^4	Кривая совместной кристаллизации Во+Фо				
$L_4 - L_1$	в системе NaF-CaF ₂ -H ₂ O				
$E_1^3 \operatorname{Na_2SO_4} E_2^3 E_2^4 E_1^4$	Поле кристаллизации Мб				
$E_{2}^{3}_{\text{CaSO}_{4}}E_{3}^{3}E_{2}^{4}$	Поле кристаллизации Гп				
$E_3^3 {}_{\mathrm{CaF}_2} E_4^3 E_1^4 E_2^4$	Поле кристаллизации Фо				
$E_{4}^{3}_{ m NaF}E_{1}^{3}E_{1}^{4}$	Поле кристаллизации Во				

На рисунке 4.3 представлены микрофотографии индивидуальных равновесных твёрдых фаз и их совместная кристаллизация на тройных и четверных нонвариантных точках.

Здесь и далее представленные микрофотографии отсняты и обработаны согласно [61-63], после отделения их от маточного раствора, последующего промывания этиловым спиртом и высущиванием в сушильном шкафу. Они использованы как один из физико-химических методов установления индивидуальности равновесных твёрдых фаз.





 M6
 Bo

 Image: Bo model
 Image: Bo model

 Image: Bo

Рисунок 4.3. – Микрофотографии равновесных твёрдых фаз системы Na,Ca//SO₄,F–H₂O при 0 °C (увеличение в 260 раз).

4. 3. Изучение растворимости системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 25 °C

В литературе относительно данной системы не обнаружены сведения о растворимости и фазовых равновесиях. В гл.Ш приведены результаты установления фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 25 °C методом трансляции. В данном разделе рассмотрены результаты экспериментального изучения растворимости в нонвариантных точках системы, характеризующих её и установленных методом трансляции.

Исследуемая четырёхкомпонентная система включает следующие трёхкомпонентные системы: Na₂SO₄–CaSO₄–H₂O, NaF–CaF₂–H₂O, NaF– Na₂SO₄–H₂O и CaF₂–CaSO₄–H₂O. Равновесными твёрдыми фазами исследуемой системы при 25 °C являются: Na₂SO₄·10H₂O - мирабилит (Mб); Na₂SO₄·CaSO₄ – глауберит (Гб); CaSO₄·2H₂O - гипс (Гп); NaF – вильомит (Во); CaF₂ - флюорит (Фо) и Na₂SO₄·NaF– шейрерит (Шр).

Для опытов были использованы следующие реактивы: $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (хч); $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (х.ч); NaF (ч); CaF_2 (ч). Соли Гб, Гл и Шр для опытов получали согласно литературным данным [31-32]. Опыты проводили по схеме согласно методу донасыщения [57]. Данные о растворимости в нонвариантных точках уровня трехкомпонентного состава [31] и четырехкомпонентного состава, полученные нами, представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3

N⁰	Состав жидкой фазы, мас. %					
точек	Na ₂ SO ₄	CaSO ₄	Фазовые			
						составы осадков
1	2	3	4	5	6	7
e ₁	34	-	-	-	66	Мб
e ₂	-	0,219	-	-	99,78	Гп

Растворимость в нонвариантных точках системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 25 °C

1	2	3	4	5	6	7
e ₃	-	-	3,97	-	96,03	Во
e ₄	-	-	-	0,252	99,74	Фо
E ₁ ³	21,75	0,197	-	-	78,05	Μб+Γб
E ₂ ³	25,87	0,188	-	-	73,94	Γπ+Γδ
E ₃ ³	-	-	3,28	0,00178	96,71	Βο+Φο
E ₄ ³	8,67	-	2,35	-	88,98	Во+Шр
E ₅ ³	24,34	-	0,38	-	75,28	Шр+Мб
E ₆ ³	-	0,20	-	0,022	99,78	Γπ+Φο
E_1^4	4,61	0,176	0,3	-	96,054	Мб+Гб+Шр
E_{2}^{4}	3,76	0,141	-	0,03	96,069	Γб+Γπ+Φο
E_{3}^{4}	3,92	0,035	3,28	0,00178	96,76	Шр+Во+Фо
E_{4}^{4}	5,83	0,107	0,062	0,06175	93,93	Гб+Шр+Фо

По данным представленной таблицы впервые построена диаграмма растворимости системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 25 °C [64], которая представлена на рисунке 4.4. Как видно из рисунка 4.4. геометрические образы исследованной системы смещены к углу расположения сульфата натрия. Это связано со значительной растворимостью последнего по сравнении с другими составными частями системы в приведенных условиях.

Положения нонвариантных точек на диаграмме, исходя из данных растворимости, установлены массцентрическим методом [15].

Для точки *e*₁ (равновесная твёрдая фаза Мб)

$$\frac{\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}}{21,71 \ \% + 78,29 \ \% = 100 \ \%} \quad l \text{ Na}_2\text{SO}_4 = \frac{21,71x99}{21,71+(78,29:5)} = \frac{2149,29}{37,36} = 57,52 \ \text{MM}$$

Для точки *е*₂ (равновесная твёрдая фаза Гп)

CaSO₄ - H₂O
$$l$$
 CaSO₄ = $\frac{0,219x99}{0,219+(99,75:5)} = \frac{21,68}{20,17} = 1,07 \text{ MM}$
0,219 % +99,78 % =100 % l H₂O = $\frac{19,95x99}{20,17} = 99,92 \text{ MM}$

Для точки
$$e_3$$
 (равновесная твёрдая фаза Во)
NaF – H₂O l NaF = $\frac{3,44x191}{3,77+(96,23:5)} = \frac{720,07}{23,016} = 31,28$ мм
3,77 % + 96,23% = 100 % l H₂O = $\frac{19,24x191}{23,016} = 159,66$ мм

Для точки
$$e_4$$
 (равновесная твёрдая фаза Фо)
CaF₂ – H₂O l CaF₂ = $\frac{0.078 \times 191}{0.078 + (99.92:5)} = \frac{14.89}{20.06} = 0.74$ мм

0,078 % + 99,92 % = 100 % $H_2O = \frac{19,98 \times 191}{20,06} = 190,23 \text{ MM}$

Для точки E_1^3 с равновесными твёрдыми фазами Мб+Гб Na₂SO₄ – 21,57 % CaSO₄ – 0,197 % 21,97 % H₂O – 78,05:5=15,61% 37,58 % lH₂O = $\frac{15,61 \times 100}{37,58}$ = 41,53 MM

Для точки E_2^3 с равновесными твёрдыми фазами Гп+Гб Na₂SO₄ - 25,87 % CaSO₄ - 0,188 % ${}^{2}26,058$ % H₂O - 73,94:5=14,78 % ${}^{3}37,58$ / H₂O = $\frac{14,78 \times 100}{40,846}$ = 36,18 мм Для точки E_3^3 с равновесными твёрдыми фазами Во+Фо NaF - 3, 28 % CaF₂ - 0,00178 % ${}^{3}0,261$ % H₂O - 96,71:5=19,34 % ${}^{2}22,62$ % ${}^{1}H_2O = \frac{19,34 \times 100}{32.62} = 85,49$ мм Для точки E₄³ с равновесными твёрдыми фазами Гп+Гб

$$\begin{array}{c} \operatorname{Na_2SO_4 - 8,67 \ \%} \\ \operatorname{NaF - 2,35 \ \%} \end{array} \right\}_{28,816 \ \%} l \operatorname{Na_2SO_4} = \frac{8,67 \times 100}{11,02} = 78,67 \text{ mm} \\ \operatorname{H_2O - 88,98:5 = 17,796 \ \%} \end{array} \right\}_{22,62 \ \%} l \operatorname{H_2O} = \frac{17,796 \times 100}{28,816} = 61,75 \text{ mm}$$

Для точки
$$E_5^3$$
 с равновесными твёрдыми фазами Шр+Мб
Na₂SO₄ - 24,34 %
NaF - 0,38 % 28,816 %
H₂O - 75,28:5=15,056 % $39,776$ / H₂O = $\frac{15,05 \times 100}{39,776}$ = 37,85 мм

Для точки E_6^3 с равновесными твёрдыми фазами Гп+Фо CaSO₄ – 0,20 % CaF₂ – 0,022 % H₂O – 99,78:5=19,956 % $l CaSO_4 = \frac{0,20 \times 100}{0,222} = 90,09 \text{ MM}$ $l H_2O = \frac{19,956 \times 100}{20,176} = 98,90 \text{ MM}$

Для точки E_1^4 с равновесными твёрдыми фазами Мб+Гб+Шр Na₂SO₄ - 4,61 % CaSO₄ - 0,176 % 4,76 % NaF - 0,3 % H₂O = 94,914:5=18,98 $l Na_2SO_4 = \frac{4,61 \times 100}{4,786} = 96,32 \text{ MM}$ $l NaF = \frac{0,3 \times 99}{5,086} = 5,83 \text{ MM}$ $l H_2O = \frac{18,98 \times 111}{24,068} = 87,53 \text{ MM}$ Для точки E₂⁴ с равновесными твёрдыми фазами Гб+Гп+Фо

$$\begin{array}{l} \operatorname{Na_2SO_4 - 3,76\%} \\ \operatorname{CaSO_4 - 0,141\%}^3,901\% \\ \operatorname{CaF_2 - 0,03\%}^3,931\% \\ \operatorname{H_2O} = 96,069:5=19,21 \end{array} \begin{array}{l} l \operatorname{Na_2SO_4} = \frac{3,76 \times 100}{3,901} = 96,38 \text{ MM} \\ l \operatorname{CaF_2} = \frac{0,03 \times 112}{3,931} = 0,85 \text{ MM} \\ l \operatorname{CaF_2} = \frac{0,03 \times 112}{3,931} = 0,85 \text{ MM} \\ l \operatorname{CaF_2} = \frac{96,069:5=19,21}{23,144} \end{array} \right\} 23,144 \qquad l \operatorname{H_2O} = \frac{19,21 \times 113}{23,144} = 93,79 \text{ MM} \end{array}$$

Для точки E₃⁴ с равновесными твёрдыми фазами Шр+Во+Фо

$$\begin{array}{c} \operatorname{Na_2SO_4 - 3,92 \%} \\ \operatorname{CaSO_4 - 0,035\%}^3,955 \% \\ \operatorname{NaF - 3,28 \%}^7,235 \% \\ \operatorname{H_2O} = 92,76:5 = 18,55 \end{array} \right\} l \operatorname{Na_2SO_4} = \frac{3,92 \times 100}{3,955} = 99,11 \text{ MM} \\ l \operatorname{NaF} = \frac{3,28 \times 100}{7,235} = 45,33 \text{ MM} \\ 25,785 \qquad l \operatorname{H_2O} = \frac{15,55 \times 156}{25,785} = 94,07 \text{ MM} \end{array}$$

Для точки E₄⁴ с равновесными твёрдыми фазами Гб+Шр+Фо

$$\begin{array}{c} \operatorname{Na_2SO_4} - 5,83 \% \\ \operatorname{CaSO_4} - 0,107\% & 5,937 \% \\ \operatorname{NaF} - 0,062\% \\ \operatorname{H_2O} = 93,93:5 = 18,78 \end{array} \begin{array}{c} l \operatorname{Na_2SO_4} = \frac{5,83 \times 100}{5,937} = 98,19 \text{ MM} \\ l \operatorname{NaF} = \frac{0,062 \times 101}{5,99} = 1,04 \text{ MM} \\ l \operatorname{NaF} = \frac{0,062 \times 101}{5,99} = 1,04 \text{ MM} \\ \operatorname{Lag} = \frac{18,78 \times 114}{24,776} = 86,41 \text{ MM} \end{array}$$



Рисунок 4.4. – Диаграмма растворимости четырёхкомпонентной системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 25 °C.

В приведенных расчетах «*l*» обозначает положение фигуративной точки соответствующего соединения на координатном остове (стороны четырехугольника) и внутри диаграммы в смеси.

На рисунке 4.5 приведена солевая часть диаграммы растворимости изученной системы при 25 °C.



Рисунок 4.5. – Солевая часть диаграммы растворимости системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 25 °C.

Как следует из этого рисунка, в исследуемой четырёхкомпонентной системе поле кристаллизации Фо (CaF₂) занимает её значительную часть, что характеризует малую растворимость данной соли в приведённых условиях. Малую растворимость проявляют также Во (NaF) и Гп (CaSO₄·2H₂O). Растворимость Шр (NaF·CaSO₄), Гб (Na₂SO₄· CaSO₄) и Мб (Na₂SO₄·10H₂O) в приведенных условиях значительно больше, поэтому поля их кристаллизации занимают значительно меньшую часть исследованной системы.

Описание содержания геометрических образов (поля, кривые, точки) рисунка 4.5 приведено в таблице 4.4.

Содержание геометрических образов системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 25 $^{\rm o}{\rm C}$

Обозначения геометрических образов	Содержание обозначения			
1	2			
E ₁ ³	Точка совместной кристаллизации Мб+Гб в системе Na ₂ SO ₄ -CaSO ₄ -H ₂ O			
E ₂ ³	Точка совместной кристаллизации Гб+Гп в системе Na ₂ SO ₄ -CaSO ₄ -H ₂ O			
E ₃ ³	Точка совместной кристаллизации Во+Фо в системе NaF-CaF ₂ -H ₂ O			
E43	Точка совместной кристаллизации Шр + Во в системе Na ₂ SO ₄ -NaF- H ₂ O			
E ³ ₅	Точка совместной кристаллизации Мб+Шр в системе Na ₂ SO ₄ -NaF-H ₂ O			
E ₆ ³	Точка совместной кристаллизации Гп+Фо в системе CaSO ₄ CaF ₂ H ₂ O			
E ₁ ⁴	Точка совместной кристаллизации Мб+Гб+Шр в системе Na,Ca//SO ₄ ,F-H ₂ O			
E ₂ ⁴	Точка совместной кристаллизации Гб+Гп+Фо в системе Na,Ca//SO ₄ ,F-H ₂ O			
E ₃ ⁴	Точка совместной кристаллизации Шр+Во+Фо в системе Na,Ca//SO ₄ ,F-H ₂ O			
E_{4}^{4}	Точка совместной кристаллизации Гб+Шр+Фо в системе Na,Ca//SO ₄ ,F-H ₂ O			
$E_1^3 - E_1^4$	Кривая совместной кристаллизации Мб+Гб в системе Na ₂ SO ₄ –CaSO ₄ – H ₂ O			
$E_{2}^{3}-E_{2}^{4}$	Кривая совместной кристаллизации Гб+Гп в системе Na ₂ SO ₄ –CaSO ₄ – H ₂ O			

1	2				
$F_{-}^{3} - F_{-}^{4}$	Кривая совместной кристаллизации Во+Фо				
	в системе NaF–CaF ₂ –H ₂ O				
F^3 r4	Кривая совместной кристаллизации Во+Шр				
$E_4 - E_3$	в системе Na ₂ SO ₄ -NaF-H ₂ O				
$F^3 - F^4$	Кривая совместной кристаллизации Мб+Шр				
$L_5 - L_1$	в системе Na ₂ SO ₄ -NaF-H ₂ O				
E_{6}^{3} - E_{2}^{4}	Кривая совместной кристаллизации Гп+Фо				
	в системе CaSO ₄ CaF ₂ H ₂ O				
E_1^3 Na ₂ SO ₄ $E_1^4 E_5^3$	Поле кристаллизации Мб				
$E_1^3 E_1^4 E_4^4 E_2^4 E_2^3$	Поле кристаллизации Гб				
$E_2^3 \text{ CaSO}_4 E_6^3 E_2^4$	Поле кристаллизации Гп				
$E_6^3 \operatorname{CaF}_2 E_3^4 E_4^4 E_2^4$	Поле кристаллизации Фо				
$CaF_2 NaF E_4^3 E_3^4$	Поле кристаллизации Во				
$E_4^3 E_3^4 E_4^4 E_1^4 E_3^5$	Поле кристаллизации Шр				

Как было отмечено выше, достижение равновесия в исследуемой системе контролировалось кристаллооптическим методом [61-63], то есть наблюдением за твёрдыми фазами осадка с помощью микроскопа и их фотографированием. На рисунке 4.6 представлены микрофотографии индивидуальных равновесных твёрдых фаз и их совместная кристаллизация на тройных и четверных нонвариантных точках.



Мб

Шр

Гб





Фо



Γп







Мб + Шр

Шр +Во

Bo+Φo



Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 25 °C (увеличение в 260 раз).

4.4. Изучение растворимости системы CaSO₄-CaCO₃-CaF₂-H₂O при 25 °C

В литературе сведения о растворимости и фазовых равновесиях относительно системы CaSO₄–CaCO₃–CaF₂–H₂O не обнаружены. В гл.Ш приведены результаты установления фазовых равновесий системы CaSO₄–CaCO₃–CaF₂–H₂O при 25 °C методом трансляции. В данном разделе рассмотрены результаты выполненных исследований по экспериментальному изучению растворимости в нонвариантных точках системы, характеризующих её и установленных методом трансляции.

Равновесными твёрдыми фазами исследуемой системы при 25° С являются: CaSO₄·2H₂O - гипс (Гп); CaCO₃ – кальцит (Сц) и CaF₂ - флюорит (Фо). Для опытов были использованы следующие реактивы: CaSO₄·2H₂O (х.ч); CaCO₃ (ч); CaF₂ (ч), они проводили согласно методу донасыщения [57].

В таблице 4.5 представлены данные о растворимости в нонвариантных точках уровня трехкомпонентного состава [31-32] и уровня четырёхкомпонентного состава, которые получены нами.

Таблица 4.5

Растворимость в нонвариантных точках системы

CaSO₄-CaCO₃-CaF₂-H₂O при 25 °C

N⁰	C	Фазовый состав			
точек	CaCO ₃	CaF ₂	CaSO ₄	H ₂ O	осадков
1	2	3	4	5	6
e ₁	-	-	0,219	99,78	Гп
e ₂	-	0,0078	-	99,99	Фо
e ₃	0,0048	-	-	99,99	Сц
E ₁ ³	-	0,322	0,26	99,41	Гп+Фо
E_{2}^{3}	0,192	0,147	-	99,66	Фо+Сц
E_{3}^{3}	0,048	-	0,213	99,78	Сц+Гп
E_{1}^{4}	1,68	1,31	2,29	94,72	Гп+Фо+Сц

На основании полученных данных нами впервые построена диаграмма растворимости четырехкомпонентной системы CaSO₄-CaCO₃–CaF₂-H₂O при 25°C [51]. Солевая часть построенной диаграммы в виде равностороннего треугольника представлена на рисунке 4.7. Положения нонвариантных точек на диаграмме на основании данных растворимости установлены массцентрическим методом [15], получены следующие данные.

Для
$$E_1^3$$
 с равновесными твёрдыми фазами Гп+Фо
CaSO₄ - 0,26 %
CaF₂ - 0,322 % $\int_{0,58\%}^{0,58\%}$
H₂O - 99,42:5=19,98 % $\int_{20,46\%}^{0,26 \times 100} lH_2O = \frac{19,88 \times 100}{20,46} = 97,16 \text{ MM}$

Для точки
$$E_2^3$$
 с равновесными твёрдыми фазами Сц+Фо
CaCO₃-0,192 %
CaF₂ - 0,147 % $\left. \begin{array}{c} 0,339 \% \\ 0,339 \% \end{array} \right.$ $l \operatorname{CaCO}_3 = \frac{0,192 \times 100}{0,339} = 56,63 \text{ мм}$
H₂O - 99,66:5=19,93 % $\left. \begin{array}{c} 20,27 \% \\ 20,27 \% \end{array} \right.$ $l \operatorname{H}_2\text{O} = \frac{19,93 \times 100}{20,27} = 98,32 \text{ мм}$

Для точки
$$E_3^3$$
 с равновесными твёрдыми фазами Сц+Гп
CaCO₃-0,048 %
CaSO₄ - 0,213% 0,261 % l CaSO₄ = $\frac{0,26 \times 100}{0,58}$ = 44,82 мм
H₂O - 99,73:5=19,99% l H₂O = $\frac{19,99 \times 100}{20,2}$ = 98,9 мм

Для точки E_1^4 с равновесными твёрдыми фазами Сц+Фо+Гп CaCO₃ - 1,68 % 2,99 % $lCaCO_3 = \frac{1,68 \times 100}{2,99} = 56,2 \text{ MM}$ CaF₂ - 1,31 % 5,28 % $lCaSO_4 = \frac{2,29 \times 119}{5,29} = 37,29 \text{ MM}$ CaSO₄ - 2,29 % 24,22 $H_2O = 94,72:5=18,94$ $lH_2O = \frac{18,94 \times 163}{22,22} = 137,2 \text{ MM}$



Рисунок 4.7. – Диаграмма растворимости четырёхкомпонентной системы CaSO₄–CaCO₃–CaF₂–H₂O при 25 °C.

В приведенных расчетах «*l*» обозначает положение фигуративной точки соответствующего соединения на координатном остове (стороны четырехугольника) и внутри диаграммы в смеси.

На рисунке 4.8 представлена солевая часть диаграммы растворимости изученной системы.



Рисунок 4.8. – Солевая часть диаграммы растворимости системы CaSO₄-CaCO₃-CaF₂-H₂O при 25 °C.

Описание содержания геометрических образов (поля, кривые, точки) (рис.4.8) приведено в таблице 4.6.

Содержание геометрических образов системы CaSO₄-CaCO₃-CaF₂-H₂O

при 25 °С

Обозначения	
геометрических	Содержание обозначения
образов	
1	2
e ₁	Растворимость сульфата кальция в воде
e ₂	Растворимость фторида кальция в воде
e ₃	Растворимость карбоната кальция в воде
E13	Точка совместной кристаллизации Гп+Фо
	в системе CaF_2 – $CaSO_4$ – H_2O
E ₂ ³	Точка совместной кристаллизации Фо+Сц
	в системе CaF_2 – $CaSO_4$ – H_2O
E ₃ ³	Точка совместной кристаллизации Гп +Сц
	в системе CaSO ₄ CaCO ₃ H ₂ O
E ₁ ⁴	Точка совместной кристаллизации Гп+Сц+Фо
	в системе $CaSO_4$ - $CaCO_3$ - CaF_2 - H_2O
$e_1 - E_1^3$	Кривая кристаллизации Сц в системе CaSO ₄ –CaCO ₃ –H ₂ O
$e_2 - E_1^3$	Кривая кристаллизации Фо в системе CaF2–CaSO4–H2O
$e_2 - E_2^3$	Кривая кристаллизации Фо в системе CaF ₂ –CaCO ₃ –H ₂ O
$e_3 - E_2^3$	Кривая кристаллизации Сц в системе CaF ₂ –CaCO ₃ –H ₂ O
$e_3 - E_3^3$	Кривая кристаллизации Сц в системе CaCO ₃ –CaSO ₄ –H ₂ O
$E_1^3 - E_1^4$	Кривая совместной кристаллизации Фо+Гп
	в системе $CaCO_3$ – CaF_2 – $CaSO_4$ – H_2O
$E_{2}^{3}-E_{1}^{4}$	Кривая совместной кристаллизации Сц+Фо
	в системе CaCO ₃ CaSO ₄ CaF ₂ H ₂ O
$E_{3}^{3}-E_{1}^{4}$	Кривая совместной кристаллизации Сц + Гп
	в системе CaCO ₃ CaF ₂ CaSO ₄ H ₂ O

1	2
$E_1^3 E_1^4 E_3^3 E_1^3$	Поле кристаллизации Гп
$E_2^3 E_1^4 E_3^3 E_2^3$	Поле кристаллизации Сц
$E_1^3 E_1^4 E_2^3 E_1^3$	Поле кристаллизации Фо
$e_1 E_1^3 E_1^4 E_3^3 e_1$	Поля кристаллизация Гп в системе
	$CaSO_4$ - $CaCO_3$ - CaF_2 - H_2O
$e_2 E_1^3 E_1^4 E_2^3 e_2$	Поля кристаллизация Фо
	в системе $CaSO_4$ – $CaCO_3$ – CaF_2 – H_2O
$e_3 E_2^3 E_1^4 E_3^3 e_3$	Поля кристаллизация Сц
	в системе $CaSO_4$ – $CaCO_3$ – CaF_2 – H_2O

Как было отмечено выше, достижение равновесия в исследуемой системе контролировалось кристаллооптическим методом [61-63], то есть наблюдением за твёрдыми фазами осадка с помощью микроскопа и их фотографированием. На рисунке 4.9 представлены микрофотографии индивидуальных равновесных твёрдых фаз и их совместная кристаллизация на тройных и четверных нонвариантных точках.


Рисунок 4.9. – Микрофотографии равновесных твёрдых фаз системы CaSO₄-CaCO₃–CaF₂-H₂O при 25 °C (увеличение в 260 раз).

Заключение по четвертой главе

Выполненные экспериментальные исследования четырёхкомпонентных систем Na,Ca//SO₄,F-H₂O и CaSO₄-CaCO₃-CaF₂-H₂O подтверждают

достоверность данных, полученных нами методом трансляции относительно строении фазовых диаграмм этих систем. Таким образом, предварительное фазовых прогнозирование строения диаграмм исследованных нами четырёхкомпонентных систем методом трансляции позволили co значительно меньшим расходом материалов и времени осуществить их экспериментальное изучение. При этом было подтверждено, что равновесные твёрдые фазы с меньшей растворимостью занимают значительно большую часть системы, чем твёрдые фазы с большей растворимостью. Поэтому, поля твёрдых фаз с меньшей растворимостью имеют больше соприкосновения (кривые совместной кристаллизации) с полями кристаллизации других равновесных твёрдых фаз. Такие свойства твёрдых фаз могут быть использованы при выделения в чистом виде ИХ ИЗ сложных (многокомпонентных) систем.

ОБЩЕЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ литературы показывает, методам исследования что многокомпонентных систем посвящено значительное количество работ. Эти разбиение (триангуляции) методы основаны первичных на вторичные, многокомпонентных систем на известны как методы сингулярных звёзд, комплексная методология исследования многокомпонентных систем, математическое описание многокомпонентных систем с применением ЭВМ, вариационный метод, термодинамический метод анализа парагенеза минералов, графо аналитические методы и др. Однако все перечисленные методы имеют ограничение в своём применении, связанные с компонентностю исследуемой системы. Поэтому среди них трудно выделить универсальный метод, одни методы дополняют другие.

Признание принципа совместимости как третьего основного принципа физико – химического анализа позволило разработать метод трансляции – как наиболее универсального метода исследования многокомпонентных систем, позволяющий прогнозировать и построить диаграммы фазовых равновесий последних исходя из строения диаграмм частных составляющих систем. В данной диссертационной работе, для решения поставленных задач, использован метод трансляции.

Выбор объекта исследований определялся тем, что согласно анализу пятикомпонентная система $Na_{,}Ca//SO_{4},CO_{3},F - H_{2}O$ литературы не вообще. составляющие eë четырёхкомпонентные исследована a И трёхкомпонентные системы исследованы недостаточно. Вместе с тем, знание закономерностей, определяющих состояния фазовых равновесий И растворимости в ней представляют не только теоретический интерес, но и необходимо для создания оптимальных температурных и концентрационных параметров переработки природного минерального и технического сырья, в том числе жидких отходов производства алюминия.

Установлено, что для системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F – H₂O при 0 °C характерно наличие 7 индивидуальных равновесных твердых фаз, которые

участвуют в формировании такого же количества дивариантных полей на уровне четырёхкомпонентного состава и 17 дивариантных полей на уровне пятикомпонентного состава. Количество моновариантных кривых на уровне четырёхкомпонентного 15, состава составляет а на уровне пятикомпонентного состава – 18. Количество нонвариантных точек, образованных с участием 7 индивидуальных равновесных твёрдых фаз при 0 $^{\circ}$ С, на уровне четырёхкомпонентного состава, составляет 10, а на уровне пятикомпонентного состава – 7. На основании полученных методом трансляции данных построены фазовые диаграммы пятикомпонентной системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F – H₂O и составляющих её четырёхкомпонентных систем, которые фрагментированы по областям кристаллизации отдельных равновесных твёрдых фаз (для уровня четырёхкомпонентного состава) и кристаллизации двух фаз (для уровня пятикомпонентного состава).

Установлено, что пятикомпонентная система Na,Ca//SO₄,CO₃,F-H₂O при 25 °C характеризуется наличием 9 индивидуальных равновесных твёрдых фаз, которые участвуют в формировании 9 дивариантных полей на уровне четверного состава и 22 дивариантных полей на уровне пятикомпонентного состава. Установленные методом трансляции моновариантных кривых на уровнях четверного и пятерного состава составляют по 21, которые соответственно отражают равновесие двух и трех твердых фаз с насыщенным Количество нонвариантных точек составляет 14 раствором. И 7. соответственно для уровня четырёхкомпонентного и пятерного составов. Они отвечают равновесию трёх и четырёх фаз, соответственно для уровня четверного и пятерного составов, с насыщенным раствором. На основании полученных фазовые данных построены диаграммы исследованной пятикомпонентной системы и составляющих её четырёхкомпонентных систем с последующей фрагментаций их по дивариантным полям.

Выполненные экспериментальные исследования четырёхкомпонентных систем Na,Ca//SO₄,F-H₂O и CaSO₄-CaCO₃-CaF₂-H₂O подтвердили достоверность данных, полученных нами методом трансляции относительно

строения фазовых диаграмм этих систем. Таким образом, предварительное прогнозирование строения фазовых диаграмм исследованных нами четырёхкомпонентных систем методом трансляции позволило co значительно меньшим расходом материалов и времени осуществить их экспериментальное изучение. При этом было подтверждено, что равновесные твёрдые фазы с меньшей растворимостью занимают значительно большую часть системы, чем твёрдые фазы с большей растворимостью. Поэтому, поля кристаллизации твёрдых фаз с меньшей растворимостью имеют больше соприкосновения (кривые совместной кристаллизации) с полями кристаллизации других равновесных твёрдых фаз. Такие свойства твёрдых фаз могут быть использованы при выделения их в чистом виде из сложных (многокомпонентных) систем.

выводы

- **1.** Исследованы фазовые равновесия в пятикомпонентной системе Na,Ca//SO₄,CO₃,F–H₂O и составляющих её четырёхкомпонентных системах: Na₂SO₄-Na₂CO₃-NaF-H₂O; CaSO₄-CaCO₃-CaF₂-H₂O; Na,Ca//SO₄,F-H₂O; Na,Ca//CO₃,F -H₂O и Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O при 0 и 25°C методом трансляции.
- 2. Установлены все возможные фазовые равновесия на геометрических образах исследованных систем. Определено, что для исследуемой пятикомпонентной системе характерно существование следующего количества геометрических образов, соответственно, для 0 и 25°С: дивариантные поля семнадцать и двадцать два; моновариантные кривые восемнадцать и двадцать одно; нонвариантные точки семь и семь.
- 3. По полученным методам трансляции данных впервые построены замкнутые фазовые диаграммы пятикомпонентной системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F–H₂O и составляющих её четырехкомпонентных систем: Na₂SO₄-Na₂CO₃-NaF-H₂O; CaSO₄-CaCO₃-CaF₂-H₂O; Na,Ca//SO₄,F-H₂O; Na,Ca//CO₃,F-H₂O и Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O при 0 и 25°C.
- 4. Установленные методом трансляции фазовые диаграммы фрагментированы по областям кристаллизации отдельных твёрдых фаз (для уровня четырехкомпонентного состава) и совместной кристаллизации двух фаз (для уровня пятикомпонентного состава).
- **5.** Впервые изучена растворимость четырёхкомпонентных систем Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 0 и 25°C, CaSO₄–CaCO₃–CaF₂–H₂O при 25°C и на основании полученных данных построены их диаграммы.
- 6. Установленно, что повышение температуры с 0 до 25 °C сопровождается усложнением строения диаграммы растворимости системы Na,Ca//SO₄,F H₂O, связанное с образованием новых равновесных твёрдых фаз шейрерита (NaF·Na₂SO₄) и глауберита (Na₂SO₄·CaSO₄), что вполне согласуется с ословными принципами физико химического анализа.

ЛИТЕРАТУРА

- Аносов, В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. –М.: Наука, -1976. 504 с.
- Финдлей, А. Правило фаз и его применение / А. Финдлей. -М.: ГОНТИ.
 -1932. 304 с.
- 3. Курнаков, Н.С. Некоторые вопросы теории физико химического анализа / Н.С. Курнаков // ДАН СССР. -1939. -Т.25, №5, -С. 384 387.
- Трунин, А.С. О методологии экспериментального исследования многокомпонентных солевых систем / А.С. Трунин // Тр. Ин-та геол. И геофиз. СО АН СССР, 1980. № 443. – С.37 – 73.
- Тамман, Г. Руководство по гетерогенным равновесиям / Г. Тамман. -Л.: ОНТИ, -1935. - 328 с.
- Ван-дер-Ваальс, И.Д. Курс термостатики / И.Д. Ван-дер-Ваальс, Ф. Констамм. М.: ОНТИ, 1936. 892 с.
- Скрейнемакерс, Ф.А. Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия / Ф.А. Скрейнемакерс. -М., 1948. - 214 с.
- Курнаков, Н.С. Введение в физико-химический анализ / Н.С. Курнаков. – М. -Л.: Изд. АН СССР. -1940. - 562 с.
- Радищев, В.П. К теоретическому изучению многокомпонентных взаимных систем. Статья 1 / В.П. Радищев // Известия СФХА ИОНХ АН СССР. -1953. -Т.22. -С.33-52.
- Радищев, В.П. К теоретическому изучению многокомпонентных взаимных систем. Статья 2 / В.П. Радищев // Известия СФХА ИОНХ АН СССР, 1953. - Т.23. -С.46-60.
- Радищев, В.П. Многокомпонентные системы / В.П. Радищев. –М.: Изд. ИОНХ АН СССР, 1953. -502 с.
- Аносов, В.Я. К вопросу об изображении многокомпонентных систем методом спиральных координат / В.Я. Аносов // Известия СФХА ИОНХ АН СССР, 1936. -Т.9. -С.5-95.

- Аносов, В.Я. О Расчете смесей по методу векториального многоугольника (спиральных координат) / В.Я. Аносов // Известия АН СССР, сер. химия, 1983. -№4. -С.855-864.
- Горощенко, Я.Г. Физико-химический анализ гомогенных и гетерогенных систем / Я.Г. Горощенко. –Киев: Наукова думка, 1978. -490 с.
- Горощенко, Я.Г. Массцентрический метод изображения многокомпонентных систем / Я.Г. Горощенко. –Киев: Наукова думка, 1982. - 264 с.
- Трунин, А.С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем / А.С. Трунин. -Самара, 1997. -307 с.
- 17. Бережной, А.С. Многокомпонентные системы окислов / А.С. Бережной.
 –Киев: Наукова думка, 1970. 544 с.
- Посыпайко, В.И. Методы исследования многокомпонентных солевых систем / В.И. Посыпайко. –М.: Наука, 1978. -256 с.
- Краева, А.Г. Вопросы моделирования фазовых превращений: В сб. «Многофазные физико-химические системы» / А.Г. Краева, Н.Л. Добрецов. – Новосибирск: Наука, 1980. -С.4-23.
- Елисеев, Э.Н. Вариационный физико-химический анализ процессов кристаллизации многокомпонентных систем / Э.Н. Елисеев. –Л.: «Наука», 1971. -128 с.
- 21. Коржинский, Д.С. Физико-химические основы анализа парагенезиса минералов / Д.С. Коржинский. М.: АН СССР, 1957. 184 с.
- 22. Коржинский, Д.С. Теоретические основы анализа парагенезиса минералов / Д.С. Коржинский. М.: Наука, 1973. 288 с.
- 23. Вант Гофф, Я.Г. Океанические соляные отложения / Я.Г. Вант Гофф. Л.: ОНТИ, 1936, -244 с.
- 24. Жариков, В.А. Основы физико-химической петрологии / В.А. Жариков.
 –М.: Изд. МГУ, 1976. 420 с.

- Копелович, И.М. Об аналитическом изображении многокомпонентных систем / И.М. Копелович // Журнал неорганической химии. -1961. -Т.6. -№12. -С.2724-2726.
- Палатник, Л.С. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах / Л.С. Палатник, А.И. Ландау. –Харьков: Изд. Харьковского университета, 1962. - 406 с.
- Солиев, Л. Прогнозирование строения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных водно-солевых систем методом трансляции / Л. Солиев. -М., 1987, 28 с. Деп. в ВИНИТИ АН СССР 20.12.87 г., № 8990 В 87.
- Солиев, Л. Прогнозирование фазовых равновесий в многокомпонентной системе морского типа методом трансляции (Книга 1) / Л. Солиев. Душанбе: ТГПУ им. К. Джураева, 2000. 247 с.
- Солиев, Л. Фазовые равновесия в системе Na,Ca//SO₄,F–H₂O при 0°C на уровне четырёхкомпонентного состава / Л. Солиев, М. Усмонов // Доклады АН Республики Таджикистан, 2011. -Т.54. -№9. –С.747-758.
- Seshadri, H. J. Scientific Industry Research / H. SesHadri, J. Lobo. 1957. -V.16. -№12. -P.8531-8540.
- Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Т.1. Кн.1-2. –СПб.: Химиздат, 2003. -1151 с.
- Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Т.П. Кн.1-2. – СПб.: Химиздат, 2004. -1193 с.
- 33. Авлоев, Ш.Х. 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. -22 с.
- Teeple, J.E. The industrial Development of Searles Lake Brines / J.E. Teeple. 1929. -P.78-82.

- Фурман, А.А. Приготовление и очистка рассола / А.А. Фурман, С.С. Шрайбман. -М.: Химия, 1966. 245с.
- Морозова, В.А. Системы NaF–Na₂CO₃–NaHCO₃–H₂O, Na₂SO₄–Na₂CO₃– NaHCO₃–H₂O и Na₂CO₃–NaHCO₃–H₂O при 0°C / В.А. Морозова, Э.П. Рженицкий, Е.В. Портянникова // Журнал неорганической химии, 1977. -T.22. -№11. - C.3135-3137.
- Солиев, Л. Фазовые равновесия в системе Na,K//SO₄,CO₃,F–H₂O при 0°C на уровне четырёхкомпонентного состава / Л. Солиев, Ш.Х. Авлоев, Ш. Турсунбадалов, И.М. Низомов, Дж. Мусуджонова // Вестник Таджикского государственного педагогического университета, серия естественные науки, 2008. -№3(31). -С.49-56.
- Мирсаидов, У.М. Проблемы экологии и комплексная переработка минерального сырья и отходов производства / У.М. Мирсаидов М.Э. Исматдинов, Х.С. Сафиев. –Душанбе: Дониш. -1999. - 53 с.
- 39. Лангариева, Д.С. Физико-химические основы переработки алюминиевого производства с использованием местных сырьевых материалов / Д.С. Лангариева // Автореф. дисс. канд. хим. наук. -Душанбе, -2002. -22 с.
- Сафиев, Х.С. Десульфатизация раствора шламовых полей алюминиевого производства / Х.С. Сафиев, Б.С. Азизов, Д.Р. Рузиев М.М. Абдуллоев // Доклады АН Республики Таджикистан. -1999. -Т.42. -С.46-49.
- 41. Солиев, Л. Схематические диаграммы фазовых равновесий многокомпонентных систем / Л. Солиев // Журнал неорганической химии. -1988. -Т.33. -№ 5. -С.1305-1310.
- Солиев, Л. Фазовые равновесия системы CaCO₃-CaSO₄-CaF₂-H₂O при 0°C / Л. Солиев, М. Усмонов // Известия Таджикского отделения международной академии наук высшей школы (ТО МАН ВШ). -2012. №1. -С.122-125.

- 43. Солиев, Л. Растворимость в системе CaSO₄- CaCO₃-CaF₂-H₂O при 25°C
 / Л. Солиев, М. Усмонов, И. Низомов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2012. -T.55. -№10. -C.811-816.
- 44. Солиев, Л. Фазовые равновесия системы Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O при 0°C / Л. Солиев, М. Усмонов // Вестник Таджикского государственного педагогического университета. -2010. -№2(63). -С.64-69.
- 45. Солиев, Л. Фазовые равновесия системы Na,Ca//CO₃,F–H₂O при 0°C / Л. Солиев, М. Усмонов // ТО МАН ВШ. -2013. -№5. -С.62-66.
- 46. Солиев, Л. Фазовые равновесия системы Na,Ca//SO₄,CO₃,F-H₂O при 0°C
 / Л. Солиев, М.Усмонов // Журнал неорганической химии. -2013. -T.58. №4. -C.530-534.
- 47. Footea, H.W. -J.Am.Chem / H.W. Footea, I.F. Schairer. Soc. -1930. №52. P.4203.
- Авлоев, Ш.Х. Фазовые равновесия в системе Na₂SO₄-Na₂CO₃-NaF-H₂O при 0 и 25°C / Ш.Х. Авлоев, Л. Солиев // Вестник Таджикского государственного национального университета. -2006. -№5(31). -С.122-126.
- 49. Солиев, Л. Фазовые равновесия в системе Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 25°C / Л. Солиев, М.Усмонов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2010. Т.53. -№8. -С.612-616.
- Усмонов, М. Растворимость в системе Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 0°C / М. Усмонов, Л. Солиев // Журнал неорганической химии. -2013. -T.58. №12. -C.1677-1680.
- Солиев, Л. Растворимость в системе CaSO₄-CaCO₃-CaF₂-H₂O при 25°C / Л. Солиев, М. Усмонов, И. Низомов // Доклады АН Республики Таджикистан. 2012. -T.55. -№10. -C.811-816.
- 52. Солиев, Л. Фазовые равновесия в системы Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 25°C / Л. Солиев, М. Усмонов // Материалы научной конф., посвящ. «Году образования и технических знаний. -Душанбе, 2010. -С.97-99.

- 53. 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 научной конф. «Эколобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы». –Улан-Уде, 2014.
- 54. Солиев, Л. Фазовые равновесия системы Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O при 25°C / Л. Солиев, М. Усмонов // Известия ТО МАН ВШ. -2010. -№1. -С.77-81.
- Солиев, Л. Фазовые равновесия системы Na,Ca//CO₃,F–H₂O при 25°C / Л. Солиев, М. Усмонов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2011. -Т.54. -№3. -С.205-209.
- Солиев, Л. Фазовые равновесия в системе Na,Ca//SO₄,CO₃,F-H₂O при 25°C / Л. Солиев, М. Усмонов // Журнал неорганической химии. -2012. Т.57. -№3. -С.510-515.
- 57. Горощенко, Я.Г. Определение положения нонвариантных точек на диаграммах растворимости методом донасыщения / Я.Г. Горощенко, Л. Солиев, Ю.И. Горников // Украинский химический журнал. -1987. -Т.53. -№6. -С.568-571.
- Крешков, А.П. Основы аналитической химии. Т.2 / А.П. Крешков. Л.: Химия, -1970. - 456 с.
- Анализ минерального сырья: под общей ред. Ю.Н. Книпович, Ю.В. Морачевского. – Л.: Госхимиздат, 1959. -947 с.
- Резников, А.А. Методы анализа природных вод / А.А. Резников, Е.П. Муликовская, И.Ю. Соколов. – М.: Недра, 1970. -488 с.
- 61. Татарский, В.Б. Кристаллооптика и иммерсионный метод исследования минералов / В.Б. Татарский. М.: Недра, 1965. 306 с.
- 62. Татарский, В.Б. Кристаллооптика и иммерсионный метод анализа веществ / В.Б. Татарский. -Л.: ЛГУ, 1948. 268 с.
- Б. Методы определения породообразующих карбонатных минералов / В.Б. Татарский. Л.-М.: Гостоптехиздат, -1959.

- 64. Усмонов, М. Растворимость в системе Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 25°C / М. Усмонов, Л. Солиев // Журнал неорганической химии. -2014. –Т.59. №12. -С.1759-1763.
- 65. Трунин, А.С. Реализация комплексной методологии исследования химического взаимодействия и фазовых равновесий в многокомпонентных системах / А.С.Трунин // Деп. в ВИНИТИ АН СССР, № 707-82. деп.от 17.02.82 г.
- 66. Трунин, А.С. Основные тенденции в использовании диаграмм состояния солевых систем / А.С. Трунин // Деп. в ВИНИТИ АН СССР, № И 72-82. деп.от 12.02.82 г.
- 67. Трунин, А.С. Комплексная методология химического взаимодействия в многокомпонентных солевых системах / А.С. Трунин // Деп. в ВИНИТИ АН СССР, № 1731-82. деп.от 12.02.82 г.
- 68. Трунин, А.С. Выявление характера и месторасположения точек нонвариантного равновесия / А.С. Трунин // Деп. в ВИНИТИ АН СССР, № 5143-82. деп.от 12.02.82 г.
- Бержной, А.С. О субсолидусном строении многокоспонентных физикохимических систем / А.С. Бержной // Укр. химии. журнал. -1968. –Т.34. №9. –С.920-927.
- Бергман, А.Г. Изображение стабильного комплекса взаимной системы из девяти солей на развертках / А.Г. Бергман, В.А. Очеретный // Журн. неорган. химии. – 1962. –Т.7. №10. –С.2466-2474.
- Очеретный, В.А. Применение принципа солей антогонистов к разбиению диаграмм составов пятерных взаимных систем / В.А. Очеретный, А.Г. Бергман // Укр. химии. журнал. -1967. –Т.33. –С.279-284.
- Домбровская, Н.С. Реакции обмена в пятерной взаимной системе из девяти солей Na,K,Ag//Cl,Br,NO₃ / Н.С. Домбровская, Е.А. Алексеева // Журн. неорган. химии. – 1956. –Т.1. №9. –С.2052-2070.

- Домбровская, Н.С. Методы разбиения диаграмм свойства многокомпонентных систем по индексам вершин дя призмы І-го рода / Н.С. Домбровская, Е.А. Алексеева // Журн. неорган. химии. 1960. –Т.5. №11. –С.2612-2620.
- 74. Домбровская, Н.С. Методы разбиения диаграмм свойства многокомпонентных безводных солевых систем для призмы II-го рода / Н.С. Домбровская, Е.А. Алексеева // Журн. неорган. химии. 1961. –Т.6. №3. –С.702-711.
- Домбровская, Н.С. Установление относительной стабильность солей в многокомпонентных взаимных системах / Н.С. Домбровская, В.И. Посыпайко // Журн. неорган. химии. – 1962. –Т.7. №10. –С.2434-2437.
- Громаков, С.Д. Методы расчета свойства пятерных систем по данным для двойных систем / С.Д. Громаков // Журн. физ. химии. – 1957. –Т.31. №12. –С.2597-2612.
- 77. Громаков, С.Д. Методы расчета свойства пятерных систем по данным для двойных систем / С.Д. Громаков // Журн. физ. химии. 1958. –Т.32.
 № 2. –С.232-257.
- Громаков, С.Д. Методы расчета свойства поликомпонентных систем любой мерности по данным для двойных систем / С.Д. Громаков // Журн. физ. химии. 1960. –Т.34. №11. –С.2432-2447.
- Громаков, С.Д. Методы расчета свойства поликомпонентных систем любой мерности по данным для двойных систем.
 Поликомпонентные взаимные системы / С.Д. Громаков // Журн. физ. химии. 1964. –Т.38. №6. –С.1402-1413.
- Фролов, Е.А. К построению диаграмм многокомпонентных систем / Е.А. Фролов, А.Ф. Фролов // Журн. физ. химии. – 1969. –Т.43. №10. –С.2662-2668.
- Фролов, А.Ф. Парные симплексный метод разложения и соотношения в системах сложных треугольных координата / А.Ф. Фролов // Упр. зап. Ярославского технологического инс – та. – 1970. № 13. -С. 263-272.

- Носков, Н.И. Многомерные физико-химические диаграммы по принципу многомерной аксонометрии / Н.И. Носков // ДАН СССР, -1954. –Т.94. №1. –С.89-92.
- Носков, Н.И. Построение изображений многокомпонентных систем способом многомерной аксонометрии / Н.И. Носков // Изв. СФХА ИОНХ АН СССР, 1955. –Т.27. –С.14-29.
- 84. Ламбин, Л.Н. О построении диаграмм многокомпонентных систем / Л.Н. Ламбин, Н.П. Ярмолник // Изв. АН БССР, сер, Физ.тех.наук. -1958. №2. –С.10-16.
- Ламбин, Л.Н. Метод построения диаграмм многокомпонентных систем / Л.Н. Ламбин, Н.П. Ярмолник // Журн. прикл.химии. -1959. –Т32. №3. – С.548-556.
- Перельман, Ф.М. Методы изображения многокомпонентных систем. Системы пятикомпонентные / Ф.М. Перельман. –М.: Изд. АН СССР, -1956. - 136 с.
- Перельман, Ф.М. Изображение химических диаграмм с любим числом компонентов / Ф.М. Перельман. –М.: Наука, - 1965. -98 с.
- 88. Harvice, E. The prediction of mineral soliblities natural water the Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O system from zero to high concentrion at 25 °C / E. Harvice, J.H/ Weare // Geohim at Cosmochim Acta. -1980. –V.44. № 7. –P.981-987.
- Pitser, K.S. Termodinfmics of electrolyes. I. Theoretical basic and general aquations / K.S. Pitser // J. Phys. Chem. -1973. –V.77. №2. –P.268-277.
- 90. Pitser, K.S. Termodinfmics of electrolyes. II. Actinity an osmotic coefficients fo strong electrolytes with onler bothJons univalent / K.S. Pitser, G. Mayarga // J. Phys. Chem. -1973. –V.77. №19. –P.2300-2308.
- 91. Pitser, K.S. Termodinfmics of electrolyes. III Actinity an osmotic coefficients fo 2-2 electrolytes / K.S. Pitser, G. Mayarga // J. Solition. chem. -1974. –V.3. №7. –P.359-366.

- 92. Pitser, K.S. Termodinfmics of electrolyes. IV. Actinity an osmotic coefficients for mixed electrolytes / K.S. Pitser, J. Kim // J. Amer. chem. Soc. -1974. –V.96. №18. –P.5701-5707.
- 93. Eugster, H.P. Mineral eguilibria in a sixcomponents seawater system Na-K-Mg-Ca-SO₄-Cl at 25°C / H.P. Eugster, C.F. Harvie, J.H. Weare // Geochim at Cosmochim. Acta. – 1980. –V.44. №9. –P. 1335-1347.
- 94. Wood, J.R. Termodinamica of brine-Salt eguilibra. I. The systems NaCl KCl-MgCl₂-CaCl₂ –H₂O and NaCl –MgSO₄-H₂O at 25°C / J.R. Wood // Geochim at Cosmochim. Acta. 1975. –V.39. №8. –P. 1147-1163.
- 95. Harvie, C.F. Mineral eguilibria in a sixcomponents seawater system Na-K-Mg-Ca-SO₄-Cl at 25°C. II. Compositions of the soturoted solution / C.F. Harvie, H.P. Eugster, J.H. Weare // Geochim at Cosmochim. Acta. 1982. V.46. №9. –P. 1603-1618.
- 96. Солиев, Л. Прогнозирование фазовых равновесий в многокомпонентной системе морского типа методом трансляции. / Л. Солиев. –Душанбе.: 2011, -147 с.
- 97. Тошов, А.Ф. Прогнозирование фазовых равновесии в системе К,Mg,Ca//SO₄,Cl – H₂O методом трансляции / А.Ф. Тошов // Автореф. дисс. канд. хим. наук. –Душанбе, 2000. -22 с.
- 98. 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. -23 с.
- 99. Турсунбадалов, Ш.Т. Фазовые равновесия и растворимость в системе Na,K//SO₄,CO₃,HCO₃ – H₂O при 0 и 25°C / Ш.Т. Турсунбадалов // Автореф. дисс. канд. хим. наук. –Душанбе, 2010. -24 с.
- 100. Мусоджонова, Дж. М. Фазовые равновесия и растворимость в системе Na,K// SO₄,HCO₃,F – H₂O при 0 и 25°C / Дж. М. Мусоджонова // Автореф. дисс. канд. хим. наук. –Душанбе, 2011. -23 с.
- 101. 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, T.XLIII; № 1. -С. 31-34.

- 102. 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.
- 103. Мирсаидов, У. Технологические основы получения криолитглиноземного 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.
- 104. Мирсаидов У. Кинетика процесса спекания производства криолитглиноземной 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.
- 105. Абдуллоев, М. М. Десулфатизация 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.
- 106. 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.
- 107. 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 //Доклады АН Республики Таджикистан. -2000. -Т. 43. №1. -С. 31-35.
- 108. 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.

- 109. 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.
- 110. 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.
- 111. Азизов, Б. Физико-химическое и технологическое основы комплексной переработки жидких и твёрдых отходов производства алюминия / Б. Азизов, Автореф. дисс. докт. технич. наук. -Душанбе, -2003, -50 с.