

**ТАДЖИКСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. С. АЙНИ**

На правах рукописи

ЖУМАЕВ МАЪРУФЖОН ТАГОЙМУРОТОВИЧ

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И РАСТВОРИМОСТЬ В
СИСТЕМЕ Na, Ca // SO₄, CO₃, HCO₃ - H₂O ПРИ 0 И 25 °С**

Специальность: 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 – 2017

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
Глава I. Методы изучения многокомпонентных систем и состояние изученности пятикомпонентной системы Na,Ca//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O (Обзор литературы)	9
1.1. Методы изучения многокомпонентных систем	9
1.2. Состояние изученности пятикомпонентной системы Na,Ca//SO ₄ ,CO ₃ ,HCO ₃ -H ₂ O	14
1.2.1. Четырёхкомпонентная система Na ₂ SO ₄ -Na ₂ CO ₃ -NaHCO ₃ -H ₂ O... ..	15
1.2.2. Четырёхкомпонентная система CaSO ₄ -CaCO ₃ -Ca(HCO ₃) ₂ -H ₂ O... ..	18
1.2.3. Четырёхкомпонентная система Na,Ca//SO ₄ ,CO ₃ -H ₂ O	19
1.2.4. Четырёхкомпонентная система Na,Ca//SO ₄ ,HCO ₃ -H ₂ O	22
1.2.5. Четырёхкомпонентная система Na,Ca//CO ₃ ,HCO ₃ -H ₂ O	22
Глава II. Прогнозирование фазовых равновесий на геометрических образах, построение диаграммы пятикомпонентной системы Na,Ca//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O и составляющих её четырёхкомпонентных систем методом трансляции при 0 °С	25
2.1. Четырёхкомпонентная система Na ₂ SO ₄ -Na ₂ CO ₃ -NaHCO ₃ -H ₂ O ..	26
2.2. Четырёхкомпонентная система CaSO ₄ -CaCO ₃ -Ca(HCO ₃) ₂ -H ₂ O ..	31
2.3. Четырёхкомпонентная система Na,Ca//SO ₄ ,CO ₃ -H ₂ O	35
2.4. Четырёхкомпонентная система Na,Ca//SO ₄ ,HCO ₃ -H ₂ O	38
2.5. Четырёхкомпонентная система Na,Ca//CO ₃ ,HCO ₃ -H ₂ O	42
2.6. Пятикомпонентная система Na,Ca//SO ₄ ,CO ₃ ,HCO ₃ -H ₂ O	46
Глава III. Прогнозирование фазовых равновесий на геометрических образах, построение диаграммы пятикомпонентной системы Na,Ca//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O и составляющих её четырёхкомпонентных систем методом трансляции при 25 °С	55

3.1. Четырёхкомпонентная система $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$...	55
3.2. Четырёхкомпонентная система $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$..	59
3.3. Четырёхкомпонентная система $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$	62
3.4. Четырёхкомпонентная система $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$	66
3.5. Четырёхкомпонентная система $\text{Na,Ca//CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$	72
3.6. Пятикомпонентная система $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$	76

Глава IV. Определение растворимости в инвариантных точках, найденных методом трансляции.....85

4.1. Методика определения растворимости в инвариантных точках.....	85
4.2. Определение растворимости в инвариантных точках системы $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ при 0 и 25 °С.....	90
4.3. Определение растворимости в инвариантных точках системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0 °С.....	101
4.4. Определение растворимости в инвариантных точках системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25 °С.....	107
4.5. Определение растворимости в инвариантных точках системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25 °С.....	115
Общие выводы.....	122
Условные обозначения.....	123
Литература	124

Введение

Актуальность работы. 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 позволяют определить 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 кальция» (№ ГР 0114ТJ00343).

Целью данной работы является определение возможных фазовых равновесий в пятикомпонентной системе $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$, составляющих её четырёхкомпонентных систем при 0 и 25 °С, построение их замкнутых фазовых диаграмм методом трансляции и изучение растворимости в их неинвариантных точках.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи:**

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

- на основании данных о фазовых равновесиях 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 $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$, составляющих её четырёхкомпонентных системах: $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Na,Ca//CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0 и 25 °С 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 системах $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0 и 25°С; $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ при 0 и 25°С; $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25 °С, на основании полученных данных впервые построены их диаграммы.

Практическая значимость работы:

- 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, гидрокарбонаты натрия и кальция.

Выносимые на защиту основные положения диссертационной работы:

- результаты определения фазовых равновесий в четырехкомпонентных системах $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Na,Ca//CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0 и 25 °С методом трансляции, а также строения их диаграмм;

- результаты определения фазовых равновесий в пятикомпонентной системе $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0 и 25 °С методом трансляции, а также строения её диаграмм;

- результаты изучения растворимости в четырехкомпонентных системах: $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0 и 25°С; $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ при 0 и 25°С; $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25 °С, а также строения их диаграммы.

Апробация работы. Основное содержание диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: ежегодные научно-теоретических конференциях профессорско - преподавательского состава Таджикского государственного педагогического университета им. С. Айни (Душанбе, -2009-2016); посвященной «Году образования и технических знаний» (Душанбе, 2010); Республиканской конференции «Новые теоретические и прикладные исследования по химии в

Республики Таджикистан» (Душанбе, 2010); Республиканской научно – практической конференции «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений (Душанбе, 2011); республиканской конференции, посвященной 60 – летию Академии наук республики Таджикистан (Душанбе, 2011); Республиканской научно практической конференции «Вклад биологии и химии в обеспечение продовольственной безопасности и развитие инновационных технологий в Таджикистане», посвященной 80 – летию ХГУ им. академика Б.Гафурова и 80 – летию факультета биологии и химии (Худжанд, 2012); Международной конференции «Химическая термодинамика и кинетика» (Донецк, 2012); Республиканской конференции «Комплексообразование в растворах». (Душанбе, 2012); Республиканской научно-методической конференции «Современные проблемы естественно-математических наук и методическая подготовка учителей» (Душанбе, 2013); Республиканской научной конференции «Химия, технология и экология воды», посвящённая году «сотрудничество по водной проблеме» и 55-летию кафедры «Общая и неорганическая химия» (Душанбе, 2013); VI Международной конференции «Современные проблемы физической химии» (Донецк, 2013); Международной конференции «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан – Уде, 2014); Международной конференции «Теплофизические исследования и измерения при контроле качества веществ, материалов и изделия» (Душанбе, 2014); Научной конференции «Актуальные проблемы современной науки» (Душанбе, 2015); Международной научно-практической конференции, посвященной 1150-летию персидского-таджикского учёного-энциклопедиста, врача, алхимика и философа Абу Бакра Мухаммада ибни Закария Рази (Душанбе, 2015); Международной конференции «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан – Уде, 2015); VI Международной научно-практической конференции «Современные

тенденции развития науки и технологии» (Белгород, 30 сентября 2015); XII Нумановский чтения «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан» (Душанбе, 2015); Международной научно-практической конференции «Научные исследования и разработки в эпоху глобализации» (Киров, 2016); II Всероссийской молодёжной конференции – школы «Достижения химии в агропромышленном комплекс» с международным участием (Уфа, 2016); XI Международного Курнаковского совещания по физико-химическому анализу в рамках XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (Россия, Воронеж, 2016); Международной конференции «Термический анализ и калориметрии (RTAC) (Россия, Санкт-Петербург, 2016).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 39 работ в т.ч. 22 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ и 17 тезисов докладов.

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

Объём и структура диссертационной работы. Диссертация представляет собой рукопись, изложенную на 136 страницах компьютерного набора, состоит из введения, 4-х глав и выводов, содержит 45 рисунков и 39 таблиц, список цитируемой литературы включает 102 наименования.

ГЛАВА I. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ И СОСТОЯНИЕ ИЗУЧЕННОСТИ ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$

(ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

1.1. Методы изучения многокомпонентных систем.

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

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

экспериментального исследования шестикомпонентной системы, состоящей из 56 частных двух-, трёх-, четырёх-, пятикомпонентных систем, требуется изучить около 100000 смесей, что практически невозможно.

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

Увеличение числа компонентов в химических системах также усложняет строение их диаграмм, становится невозможным их изображение в области всего состава на одной чертеже.

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

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

Исследование химической системы методом сингулярных звёзд, основоположником которого был Н. С. Курнаков, подразумевает разделение процесса исследования многокомпонентных систем на два этапа: теоретический анализ строения фигуры определенного состава и экспериментальное исследование системы. Однако, этот метод не

позволяет непосредственно строить диаграммы фазовых равновесий. Он лишь указывает на появление химического взаимодействия и прогнозирует области кристаллизации фаз. Этот метод применим только к взаимным системам. Кроме того, как отмечается в работе [13], полное исследование систем с числом компонентов более 5 этим методом является не рациональным. Рекомендуется исследовать, также, многокомпонентные системы по фрагментам.

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

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

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

давления и химического потенциала, вполне подвижных компонентов, являющихся факторами равновесия [17].

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

Таким образом, создание методологии физико-химического анализа, пригодной для решения все усложняющихся задач требует углубления теории физико-химического анализа. До недавнего времени общие закономерности строения диаграмм состояния описывались двумя основными принципами физико-химического анализа: непрерывности и соответствия [1]. На основе обобщения строения диаграмм состояния сформулирован третий основной принцип физико-химического анализа – принцип совместимости компонентов в химических системах [12, 20]. Согласно принципу совместимости любой набор компонентов, не зависимо от их числа и состава совместим в одной физико-химической системе, в результате чего элементы строения диаграмм состояния с числом компонентов n транслируются в области состава систем с числом компонентов $n+1$, и свойство систем в области гомогенности проявляется как сумма отдельных составных частей.

Практическое применение принципа совместимости для исследования многокомпонентных систем позволило разработать новый метод построения диаграмм фазовых равновесий – построения схематических диаграмм [21], где можно отображать все возможные

геометрические образы, характерные для данной системы, их взаимное расположение без увязки с координатным остовом.

Пятикомпонентная система $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$, которая является предметом изучения в данной диссертационной работе, исследована методом трансляции. Метод трансляции вытекает из принципа совместимости [12, 20] и предусматривает, что при переходе от n к $n+1$ компонентным системам, элементы строения n компонентных систем увеличивают свою размерность на единицу и транслируясь в трансформированной форме на уровень $n+1$ компонентного состава системы участвуют в формировании её геометрических образов. Например, невариантные точки превращаются в монвариантные кривые, монвариантные кривые - в дивариантные поля и т. д. Формирование элементов строения системы на уровне $n+1$ компонентного состава происходит в соответствии с их топологическими свойствами и правилом фаз Гиббса.

Применение метода трансляции для прогнозирования фазовых равновесий в многокомпонентных водно-солевых системах более подробно рассмотрено в работах [22, 23, 73].

Применение метода трансляции было успешно апробировано при исследовании шестикомпонентной системы $\text{Na,K,Mg,Ca//SO}_4,\text{Cl-H}_2\text{O}$, составляющих её пятикомпонентных систем: $\text{NaCl - KCl - MgCl}_2\text{- CaCl}_2\text{- H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{ - K}_2\text{SO}_4\text{ - MgSO}_4\text{ - CaSO}_4\text{ - H}_2\text{O}$; $\text{Na, K, Mg // SO}_4, \text{Cl - H}_2\text{O}$; $\text{Na, K, Ca // SO}_4, \text{Cl-H}_2\text{O}$; $\text{Na, Mg, Ca // SO}_4, \text{Cl - H}_2\text{O}$; $\text{K, Mg, Ca // SO}_4, \text{Cl-H}_2\text{O}$ [23-26], пятикомпонентных систем: $\text{Na, K // SO}_4, \text{CO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$ [27-31], $\text{Na, K // CO}_3, \text{HCO}_3, \text{F - H}_2\text{O}$ [32-36], $\text{Na, K // SO}_4, \text{CO}_3, \text{HCO}_3\text{ - H}_2\text{O}$ [37-41], $\text{Na, K // SO}_4, \text{HCO}_3, \text{F - H}_2\text{O}$ [42-46], $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{ - Na}_2\text{CO}_3\text{ - NaHCO}_3\text{- NaF - H}_2\text{O}$ [47-48], $\text{Na, Ca // SO}_4, \text{CO}_3, \text{F - H}_2\text{O}$ [49-53].

Исследование пятикомпонентной системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$, которая является предметом рассмотрения в данной диссертационной работе, кроме научно-теоретического значения

представляет также значительный практический интерес. Она входит в состав более сложной шестикомпонентной системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$, закономерности фазовых равновесий в которых определяют условия оптимальной переработки природного и технического минерального сырья, содержащего сульфаты, карбонаты, гидрокарбонаты, фториды натрия и кальция, примером которых могут служить жидкие отходы промышленного производства алюминия, в частности на Турсунзадеевском алюминиевом заводе [54].

Следует отметить, что проблемам переработки жидких отходов производства алюминия на Турсунзадеевском алюминиевом заводе РТ посвящены ряд работ [55-67]. Большинство выполненных исследований по проблеме утилизации жидких отходов алюминиевого производства носят технологический характер.

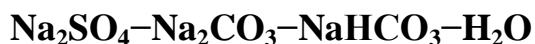
Выполненная нами диссертационная работа направлена на разработку научных основ решения данной проблемы путем исследования растворимости и фазовых равновесий в соответствующих химических системах, построения их диаграмм и таким образом установления существующих закономерностей, которые определяют оптимальные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

1.2. Состояние изученности пятикомпонентной системы

$\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Исследуемая пятикомпонентная система $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ включает следующие четырехкомпонентные системы: $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na,Ca//CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$.

1.2.1. Четырёхкомпонентная система



Согласно существующих литературных данных данная четырёхкомпонентная система при 0 °С исследована методом растворимости [68, 69], результаты которых представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Растворимость и фазовые равновесия в системе

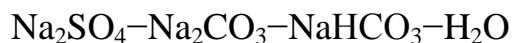


№ п/п	Состав жидкой фазы, мас. %				Равновесная твёрдая фаза
	Na ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	NaHCO ₃	H ₂ O	
1.	2,27	3,14	4,42	90,17	Мб + Нх
2.	2,12	5,13	4,37	88,38	Мб + Нх + С·10
3.	2,29	5,32	2,30	90,09	Мб + С·10
4.	0,49	5,46	4,33	89,72	Нх + Мб

Если принять твёрдые растворы на основе Мб и С·10 как индивидуальные равновесные твёрдые фазы, то из приведённой таблицы вытекает, что для системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 0 °С обнаружена только одна нонвариантная точка (опыт № 2) с равновесными твёрдыми фазами Мб+Нх+С·10. Остальные исследованные точки (опыты 1-4) относятся к моновариантным кривым системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$. Как показывает сопоставление данных растворимости компонентов для моновариантных кривых и нонвариантной точки, их содержание в насыщенном растворе отличается незначительно. Образование соединения четверного состава для системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 0 °С не обнаружено. Данные о растворимости и фазовых равновесиях на уровне трехкомпонентного состава четырёхкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 0 °С, также, хорошо представлены в литературе [70, 71]. Эти данные скомпонованы в таблице 2.

Таблица 1.2.

Растворимость и фазовые равновесия в трехкомпонентных системах $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$, при $0\text{ }^\circ\text{C}$, составляющих четырехкомпонентную систему



№ п/п	Состав жидкой фазы, масс. %				Равновесная твёрдая фаза
	Na_2SO_4	Na_2CO_3	NaHCO_3	H_2O	
1.	4,3	0	-	95,7	Мб
2.	3,0	5,0	-	92	Мб
3.	2,8	6,0	-	94,58	Мб+С·10
4.	0	6,50	-	93,5	С·10
5.	4,3	-	0	95,70	Мб
6.	3,57	-	1,80	94,63	Мб
7.	2,78	-	4,14	93,08	Мб
8.	2,57	-	5,61	91,82	Мб + Нх
9.	1,00	-	6,26	92,74	Нх
10.	0	-	6,49	93,51	Нх
11.	-	0	6,50	93,5	Нх
12.	-	4,00	5,10	90,9	Нх
13.	-	5,60	4,60	89,8	Нх + С·10
14.	-	5,90	1,40	92,7	С·10
15.	-	6,40	0		С·10

Как следует из данных таблицы 2 все трехкомпонентные системы, составляющие четырехкомпонентную систему $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$, имеют эвтоническую природу, для них не характерно образование соединений двойного и тройного составов.

На основании экспериментальных данных построена проекция изотермы растворимости системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ на три плоскости при $0\text{ }^\circ\text{C}$. Замкнутая фазовая диаграмма системы, на которой были бы отражены все геометрические образы (точки, кривые, поля) и их взаимное расположение, не построена.

Данные о растворимости и фазовых равновесиях системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$ на уровне четырехкомпонентного состава, отсутствуют.

На уровне трехкомпонентного состава система $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$ достаточно хорошо изучена методом растворимости [70-71]. Экспериментальные данные о растворимости и фазовых равновесиях в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$ на уровне трехкомпонентного состава скомпонованы в таблице 3.

Таблица 3.

Растворимость и фазовые равновесия в трёхкомпонентных системах $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$, составляющих четырехкомпонентную систему $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$, при $25\text{ }^\circ\text{C}$

№ п/п	Состав жидкой фазы, мас. %				Равновесная твёрдая фаза
	Na_2SO_4	Na_2CO_3	NaHCO_3	H_2O	
1.	21,90	-	0	78,10	Мб
2.	20,80	-	3,77	75,43	Мб
3.	20,68	-	4,16	24,16	Мб + Нх
4.	20,59	-	4,15	75,26	Мб + Нх
5.	11,14	-	6,03	82,83	Нх
6.	9,87	-	5,75	84,38	Нх
7.	0	-	9,39	90,61	Нх
8.	-	0	9,6	90,4	Нх
9.	-	7,29	5,91	86,8	Нх
10.	-	13,70	4,20	82,1	Нх
11.	-	14,95	4,00	81,05	Нх
12.	-	17,48	3,95	78,57	Нх + Тр
13.	-	19,48	2,88	76,57	Тр
14.	-	21,30	2,18	76,52	Тр
15.	-	22,69	1,52	75,79	Тр + С·10
16.	-	22,90	0	77,10	С·10
17.	21,8	0	-	78,20	Мб
18.	19,6	5,00	-	75,40	Мб
19.	17,8	10,0	-	72,20	Мб
20.	16,7	15,0	-	63,80	Мб
21.	16,4	18,3	-	65,30	Мб + С·10
22.	8,9	20,0	-	71,10	С·10
23.	0	22,9	-	77,10	С·10

Сопоставление данных о растворимости и фазовых равновесиях в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ на уровне трехкомпонентного состава при 0 (табл. 2) и 25 °С (табл. 3) показывает, что с увеличением температуры растёт растворимость мирабилита ($\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) с 4-5 до 21-22 %, декагидрата карбоната натрия (С·10) с 6-7 до 22-23 %, а NaHCO_3 - растёт незначительно.

Состав твёрдых фаз в трехкомпонентных системах $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ не меняется и природа этих систем, как и при 0 °С, является эвтонической. В системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ с повышением температуры до 25 °С появляется новая фаза трона ($\text{NaHCO}_3\cdot \text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), что приводит к усложнению строения её диаграммы по сравнению с изотермой при 0 °С. Если для системы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 0 °С были характерны две кривые кристаллизации (Нх и С·10) и одна точка совместной кристаллизации (Нх + С·10), то при 25 °С для этой системы свойственна уже три кривые кристаллизации (Нх, С·10 и Тр) и две точки совместной кристаллизации двух фаз (Нх + Тр и С·10 + Тр).

Для изотермы 25 °С, также как и для изотермы 0 °С, замкнутая фазовая диаграмма четырёхкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ не построена.

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

В литературе отсутствуют данные о растворимости и состоянии фазовых равновесий в четырёхкомпонентной системе $\text{CaSO}_4\text{--CaCO}_3\text{--Ca(HCO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ как при 0, так и 25 °С. Крайне мала и информация о состоянии изученности трехкомпонентных систем: $\text{CaSO}_4\text{--CaCO}_3\text{--H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4\text{--Ca(HCO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{CaCO}_3\text{--Ca(HCO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$. Данные о растворимости в трехкомпонентной системе $\text{CaSO}_4\text{--CaCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ взяты из работ [70-71] и скомпонованы в таблице 4.

Таблица 4.

Растворимость фазовых равновесий в трехкомпонентной системе $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$, составляющая четырехкомпонентную систему $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$, при 0 и 25 °С

№ п/п	Состав жидкой фазы, масс. %			Равновесная твёрдая фаза
	CaSO_4	CaCO_3	H_2O	
При 0 °С				
1.	0	0,0031	99,995	Сц
2.	0,150	0,0015	99,782	Гп + Сц
3.	0,176	0	99,781	Гп
При 25 °С				
4.	0	0,0048	99,995	Сц
5.	0,175	0,0038	99,782	Гп + Сц
6.	0,213	0	99,781	Гп

Как следует из этой таблицы 4. все трехкомпонентные системы, составляющие четырехкомпонентную систему $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$, на уровне трехкомпонентного состава при 0 и 25 °С имеют эвтоническую природу, с увеличением температуры растёт растворимость гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), а карбоната кальция (CaCO_3) и $\text{Ca(HCO}_3)_2$ - растёт незначительно.

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

1.2.3. Четырёхкомпонентная система $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Согласно существующих литературных данных эта четырёхкомпонентная система не исследована.

Данные о растворимости и фазовых равновесиях на уровне трехкомпонентного состава четырёхкомпонентной системы

Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O при 0⁰C взяты из [70-71] и скомпонованы в таблице 5.

Таблица 5.

Растворимость и фазовые равновесия в трехкомпонентных системах Na₂SO₄-CaSO₄-H₂O, CaCO₃-Na₂CO₃-H₂O при 0⁰C, составляющие четырехкомпонентную систему Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O

№ п/п	Состав жидкой фазы, масс. %					Равновесная твёрдая фаза
	Na ₂ SO ₄	CaSO ₄	Na ₂ CO ₃	CaCO ₃	H ₂ O	
1.	4,5	0	-	-	95,50	Мб
2.	4,34	0,196	-	-	95,46	Мб + Гп
3.	0	0,201	-	-	99,79	Гп
4.	-	-	6,57	0	93,43	С·10
5.	-	-	12,20	2,648	85,15	Гл + С·10
6.	-	-	12,00	0,00480	87,99	Гл
7.	-	-	4,30	0,0048	95,69	Гл + Сц
8.	-	-	0	0,0048	99,99	Сц

Как следует из приведенной таблице трехкомпонентная система Na₂SO₄-CaSO₄-H₂O относится к эвтонической, а в трехкомпонентной системе CaCO₃-Na₂CO₃-H₂O образуется двойная соль - гейлюссит (Na₂CO₃·CaCO₃·5H₂O). Данные о растворимости и фазовых равновесиях системы Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O при 0⁰C на уровне четырехкомпонентного состава отсутствуют. Замкнутая фазовая диаграмма системы не построена.

Экспериментальные данные о растворимости и фазовых равновесиях в системе Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O при 25⁰C на уровне трехкомпонентного состава взяты из [70-71] и скомпонованы в таблице 6.

Таблица 6.

Растворимость и фазовые равновесия в трехкомпонентных системах $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{CaCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, составляющие четырехкомпонентную систему $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, при 25 °С

№ п/п	Состав жидкой фазы, мас. %					Равновесная твёрдая фаза
	Na_2SO_4	CaSO_4	Na_2CO_3	CaCO_3	H_2O	
1.	21,80	0	-	-	78,2	Мб
2.	21,75	0,197	-	-	78,05	Мб + Гб
3.	32,72	0,070	-	-	67,21	Гб
4.	25,87	0,188	-	-	73,94	Гб + Гп
5.	0	0,219	-	-	99,78	Гп
6.			22,95	0	77,05	С·10
7.			22,64	0,132	77,22	С·10 + Гл
8.			-	0,132	99,64	Гл + Сц
9.			-	0,104	99,89	Сц

Сопоставление данных о растворимости и фазовых равновесиях в системе $\text{CaCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ показывает, что с повышением температуры от 0 (табл. 5) до 25 °С (табл. 6) растворимость мирабилита растёт с 6-7 до 22-23 %, а растворимость гипса растёт незначительно. В системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ с повышением температуры до 25 °С появляется новая фаза глауберит ($\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{CaSO}_4$), что приводит к усложнению строения её диаграммы по сравнению с изотермой 0 °С.

Для изотермы 25 °С, также как и для 0 °С, замкнутая фазовая диаграмма четырехкомпонентной системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, на которой были бы отражены все геометрические образы (точки, кривые, поля) и их взаимные расположение, не построена.

1.2.4. Четырехкомпонентная система Na,Ca//SO₄,HCO₃-H₂O

В литературе отсутствуют данные о растворимости и состоянии фазовых равновесий в четырёхкомпонентной системе Na,Ca//SO₄,HCO₃-H₂O как при 0, так и 25 °С.

Существующие литературные данные показывают, что трехкомпонентные системы: Na₂SO₄-CaSO₄-H₂O; Na₂SO₄-NaHCO₃-H₂O; CaSO₄-Ca(HCO₃)₂-H₂O и NaHCO₃-Ca(HCO₃)₂-H₂O, составляющие четырехкомпонентную систему Na,Ca//SO₄,HCO₃-H₂O, при 0 и 25 °С изучены частично.

Литературные данные [70-71] показывают, что три трехкомпонентные системы Na₂SO₄-NaHCO₃-H₂O; CaSO₄-Ca(HCO₃)₂-H₂O и NaHCO₃-Ca(HCO₃)₂-H₂O, составляющие четырехкомпонентную систему, при 0 °С относятся к эвтонической и для них характерны по одной нонвариантной точке.

Согласно [70-71], в системе Na₂SO₄-CaSO₄-H₂O с повышением температуры до 25 °С образуется новая фаза двойная соль - глауберит (Na₂SO₄·CaSO₄), что усложняет строение её диаграммы, по сравнению с изотермой 0 °С. Замкнутая фазовая диаграмма четырёхкомпонентной системы Na,Ca//SO₄,HCO₃-H₂O для изотермы 0 и 25 °С не построена.

1.2.5. Четырехкомпонентная система Na,Ca//CO₃,HCO₃-H₂O

В литературе отсутствуют данные о растворимости и состоянии фазовых равновесий в четырёхкомпонентной системе Na,Ca//CO₃,HCO₃-H₂O как при 0°С, так и при 25 °С.

Существующие данные [70-71] о растворимости в трехкомпонентных системах: Na₂CO₃-CaCO₃-H₂O; Na₂CO₃-NaHCO₃-H₂O; CaCO₃-Ca(HCO₃)₂-H₂O и NaHCO₃-Ca(HCO₃)₂-H₂O, показывают, что

все трехкомпонентные системы, кроме первой, относятся к эвтоническому типу при 0 и 25 °С.

С повышением температуры до 25°С в системе Na₂CO₃-CaCO₃-H₂O появляется новая фаза гейлюссит (Na₂CO₃·CaCO₃·5H₂O), что приводит к усложнению строения её диаграммы по сравнению с изотермой 0°С. Для указанной четырёхкомпонентной системы замкнутая фазовая диаграмма, как для 0, так и 25 °С не построена.

Заключение по литературному обзору

Данные о состоянии изученности пятикомпонентной системы Na,Ca//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O и составляющих её четырёх- и трехкомпонентных систем при 0 и 25 °С скомпонованы в таблице 7.

Таблица 7.

Состояние изученности пятикомпонентной системы Na,Ca//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O и составляющих её четырёх- и трехкомпонентных систем

№ п/п	Системы	Компонентность	Изотерма, °С	
			0	25
1.	Na,Ca//SO ₄ ,CO ₃ ,HCO ₃ -H ₂ O	5	-	-
2.	Na ₂ SO ₄ -Na ₂ CO ₃ -NaHCO ₃ -H ₂ O	4	-	-
3.	CaSO ₄ -CaCO ₃ -Ca(HCO ₃) ₂ -H ₂ O	4	-	-
4.	Na,Ca//SO ₄ ,CO ₃ -H ₂ O	4	-	-
5.	Na,Ca//SO ₄ ,HCO ₃ -H ₂ O	4	-	-
6.	Na,Ca//CO ₃ ,HCO ₃ -H ₂ O	4	-	-
7.	Na ₂ SO ₄ -CaSO ₄ -H ₂ O	3	+	+
8.	Na ₂ CO ₃ -CaCO ₃ -H ₂ O	3	+	+
9.	Na ₂ SO ₄ -Na ₂ CO ₃ -H ₂ O	3	+	+
10.	CaSO ₄ -CaCO ₃ -H ₂ O	3	+	+
11.	Na ₂ SO ₄ -NaHCO ₃ -H ₂ O	3	+	+
12.	Na ₂ CO ₃ -NaHCO ₃ -H ₂ O	3	+	+
13.	CaSO ₄ -Ca(HCO ₃) ₂ -H ₂ O	3	-	-
14.	CaCO ₃ -Ca(HCO ₃) ₂ -H ₂ O	3	-	-
15.	NaHCO ₃ -Ca(HCO ₃) ₂ -H ₂ O	3	-	-

Как видно из представленной таблицы пятикомпонентная система $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ не исследована вообще. Из четырехкомпонентных систем исследована только одна $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при $0\text{ }^\circ\text{C}$, однако, её диаграмма растворимости или фазовых равновесий, также, не построена. Остальные четырехкомпонентные системы не исследованы вообще и их диаграммы растворимости или фазовых равновесий не построены.

Из трехкомпонентных систем достаточно хорошо исследованы при 0 и $25\text{ }^\circ\text{C}$ следующие системы: $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Трехкомпонентные системы: $\text{CaSO}_4\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{NaHCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ вообще не исследованы, поэтому при прогнозировании строение четырёхкомпонентных систем, включающих эти тройные системы принимаются как простые эвтонические.

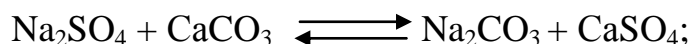
ГЛАВА II. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ НА ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ОБРАЗАХ, ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ Na,Ca//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O И СОСТАВЛЯЮЩИХ ЕЁ ЧЕТЫРЁХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ ТРАНСЛЯЦИИ ПРИ 0 °С

Пятикомпонентная система Na,Ca//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O включает следующие семь составных частей : Na₂SO₄, Na₂CO₃, CaSO₄, CaCO₃, NaHCO₃, Ca(HCO₃)₂ и H₂O. Однако, согласно общепринятым правилам [1], она состоит из пяти компонентов. Число компонентов в подобных взаимных системах определяется следующим образом: по числу ионов, могущие образоваться при диссоциации солей.

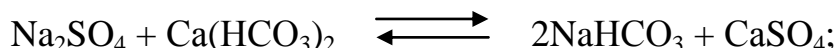
В водных растворах исследуемой системы имеются катионы Na⁺, Ca²⁺ и анионы SO₄²⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻, т.е. 5 ионов, следовательно она является пятикомпонентной.

Исследуемая пятикомпонентная система включает 5 четырехкомпонентных подсистем: Na₂SO₄-Na₂CO₃-NaHCO₃-H₂O; CaSO₄-CaCO₃-Ca(HCO₃)₂-H₂O; Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O; Na,Ca//SO₄,HCO₃-H₂O; Na,Ca//CO₃,HCO₃-H₂O. Первые две системы включают соли с общим ионом. Между ними нет реакции взаимного обмена. Поэтому для них число составных частей (3 соли и вода) могут быть компонентами. В трех остальных системах имеет место реакции взаимного обмена, поэтому они являются взаимными. Например:

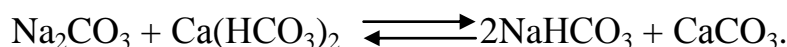
- для системы Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O:



- для системы Na,Ca//SO₄,HCO₃-H₂O:



- для системы Na,Ca//CO₃,HCO₃-H₂O:



Таким образом, хотя эти системы имеют по 5 составных частей (4 соли и вода), число компонентов в каждой из них равно 4, т. к. число

составных частей (5) минус число реакций взаимного обмена (1), равно 4. По числу ионов они также являются четырёхкомпонентными.

Для прогнозирования фазовых равновесий в исследуемой пятикомпонентной системе методом трансляции необходимо знание фазовых равновесий в составляющих её четырехкомпонентных подсистемах. Для этой цели нами использованы имеющиеся литературные данные о фазовых равновесиях в составляющих частных четырёхкомпонентных [68, 69] и трехкомпонентных [70, 71] системах, полученных методом растворимости, термодинамическими и графоаналитическими расчетами или любыми другими методами. При отсутствии таковых, фазовые равновесия на уровне четырехкомпонентного состава, прогнозированы методом трансляции [22-24], исходя из фазовых равновесий в составляющих четырёхкомпонентную систему трехкомпонентных системах.

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

2.1. Четырёхкомпонентная система $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$

Данная четырёхкомпонентная система включает следующие трехкомпонентные системы: $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$. Согласно работ [70, 71] эти трехкомпонентные системы хорошо изучены и при 0 °С. Они характеризуются следующими равновесными твёрдыми фазами в неинвариантных точках, которые здесь и далее обозначены буквой E с верхним индексом, указывающим на кратность точки (компонентность

системы) и нижним индексом, указывающим на порядковый номер точки (табл. 8).

Таблица 8.

Нонвариантные точки системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 0°C в области трехкомпонентного состава.

Система	Нонвариантная точка	Равновесные твёрдые фазы
$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$	E_1^3	Мб+Нх
$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$	E_2^3	С·10+Нх
$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$	E_3^3	Мб+С·10

Согласно этим данным на рисунке 1. приведена диаграмма фазовых равновесий четырёхкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 0°C на уровне трехкомпонентного состава в виде развернутой трехгранной призмы. На ней отражены все возможные дивариантные поля однонасыщения и моновариантные кривые двунасыщения, характерные соответствующим трехкомпонентным системам.

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



Согласно работ [68, 69] эта невариантная точка экспериментально обнаружена методом растворимости, что подтверждает данные, полученных нами методом трансляции.

Схематическая замкнутая диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ на уровне четырёхкомпонентного состава при 0°C , построенная методом трансляции [21], приведена на рисунке 2. и также рассмотрена в работе [72].

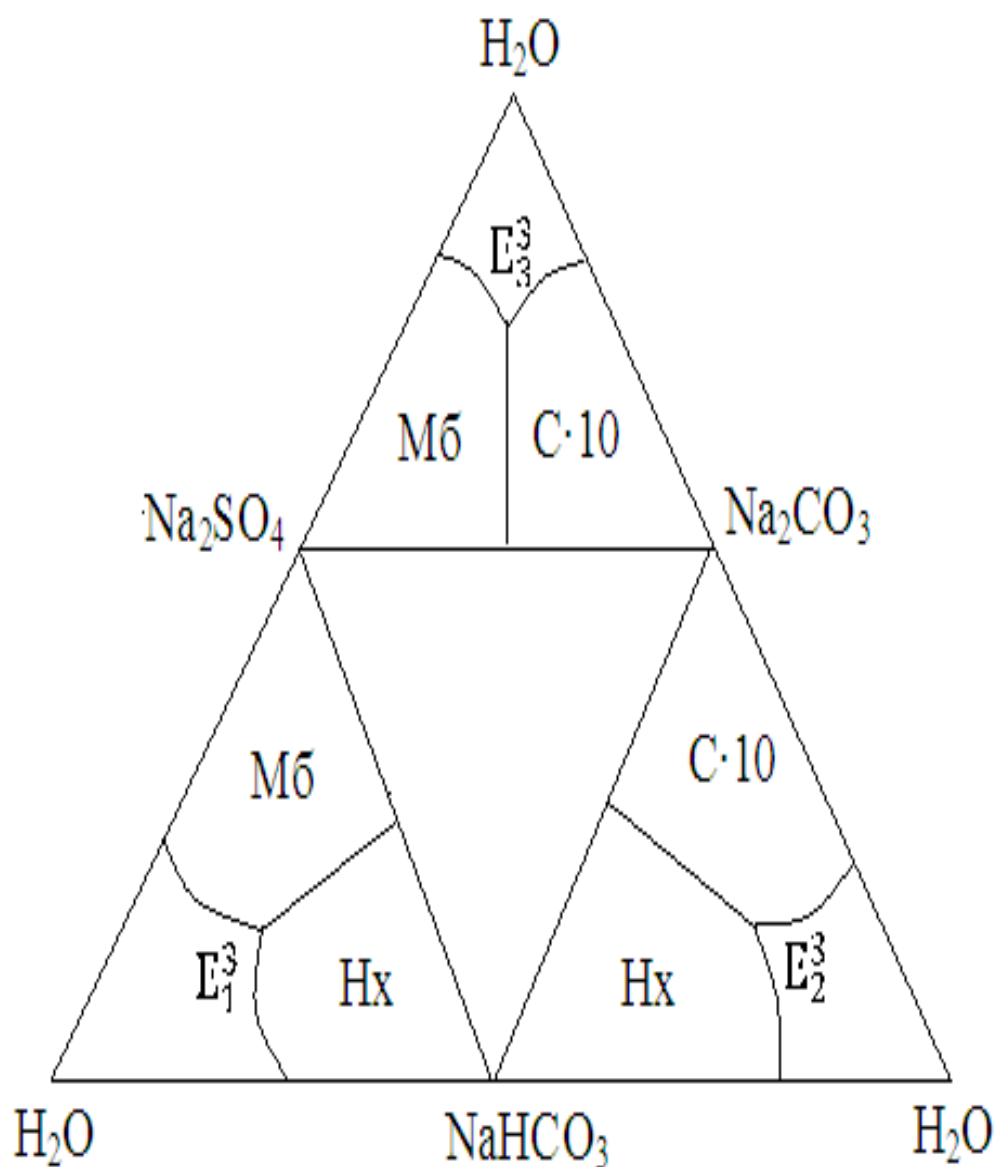


Рисунок 1. «Развёртка» диаграммы фазовых равновесий системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ на уровне трехкомпонентного состава

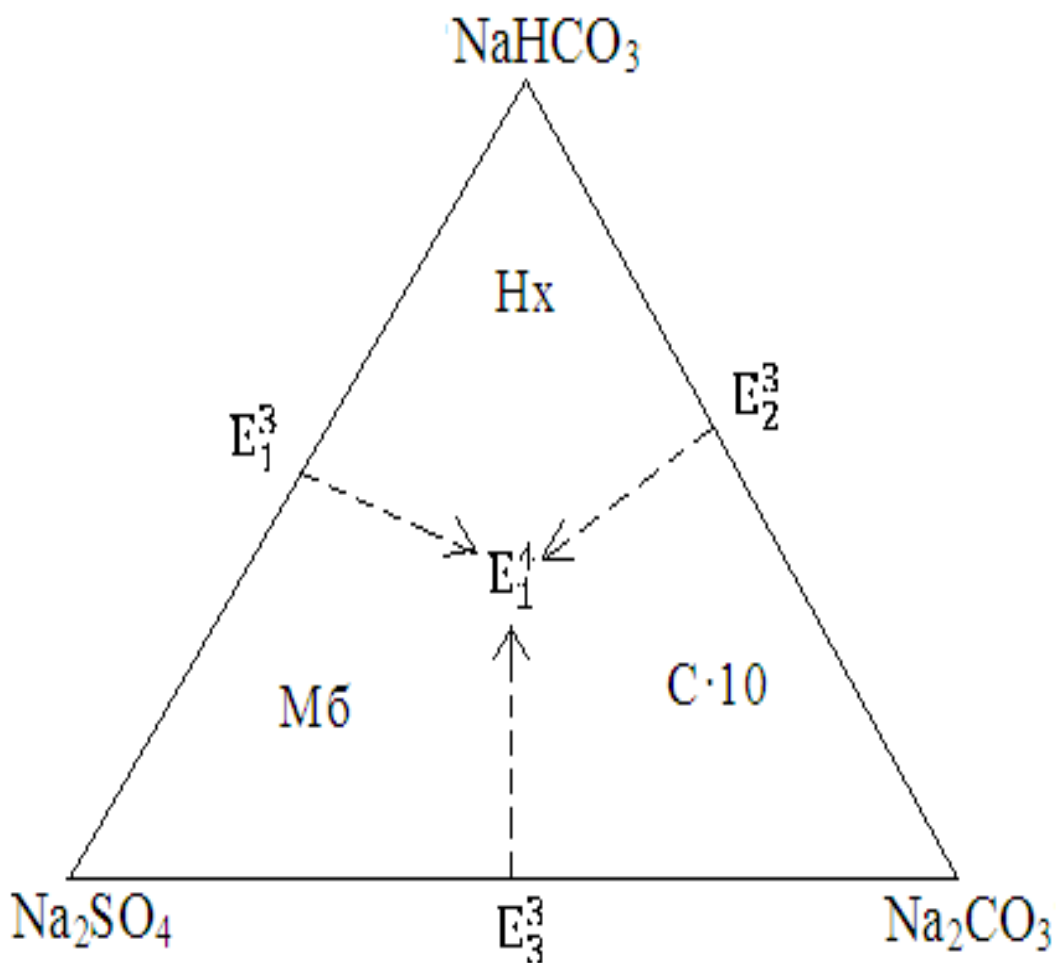


Рисунок 2. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при $0\text{ }^\circ\text{C}$ на уровне четырехкомпонентного состава

Как видно из рисунка, в качестве геометрической фигуры при этом использован равносторонний треугольник, стороны которого являются координатными остовами солевой части составляющих трехкомпонентных систем. Поэтому, на стороны треугольника схематично проецированы положения невариантных точек соответствующих трехкомпонентных систем. Трансляция их на уровень четырехкомпонентного состава, в виде моновариантных кривых, показана пунктирными линиями. Эти моновариантные кривые, согласно методу трансляции и с соблюдением правила фаз, взаимно пересекаясь образуют невариантные точки уровня четырехкомпонентного состава.

Обнаруженная методом трансляции невариантная точка уровня четырехкомпонентного состава (E_1^4), образована «сквозной» (трехсторонней) трансляцией [22, 24]. Кроме данной невариантной точки исследуемой системе, также, характерны три поля кристаллизации индивидуальных твердых фаз (Мб, С·10, Нх). Система характеризуется также тремя моновариантными кривыми двунасыщения, которые образованы в результате трансляции невариантных точек уровня трехкомпонентного состава на уровень четырехкомпонентного состава. Фазовый состав осадков в них идентичен фазовому составу соответствующих невариантных точек уровня трехкомпонентного состава.

Метод трансляции позволяет нам фрагментировать построенную диаграмму по полям кристаллизации отдельных фаз. В таблице 9 представлены перечень и контуры дивариантных полей системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C .

Таблица 9

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

№ п/п	Равновесные твердые фазы полей	Контуры полей на диаграмме (рис.2.)
1.	Мб	
2.	С·10	
3.	Нх	

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

Данная четырехкомпонентная система включает следующие трехкомпонентные системы: $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$; и $\text{CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$. Фазовые равновесия в этой системе методом растворимости не изучены [68-69] и для них возможны следующие инвариантные точки (табл.10.), как для систем простого эвтонического типа.

Таблица 10.

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

Система	Инвариантная точка	Равновесные твердые фазы
$\text{CaSO}_4\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$	E_1^3	Гп + СаГ
$\text{CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$	E_2^3	Сц + СаГ
$\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$	E_3^3	Гп + Сц

По этим данным построена схематическая диаграмма фазовых равновесий системы $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C на уровне трехкомпонентного состава в виде развернутой трехгранной призмы (рис. 3.).

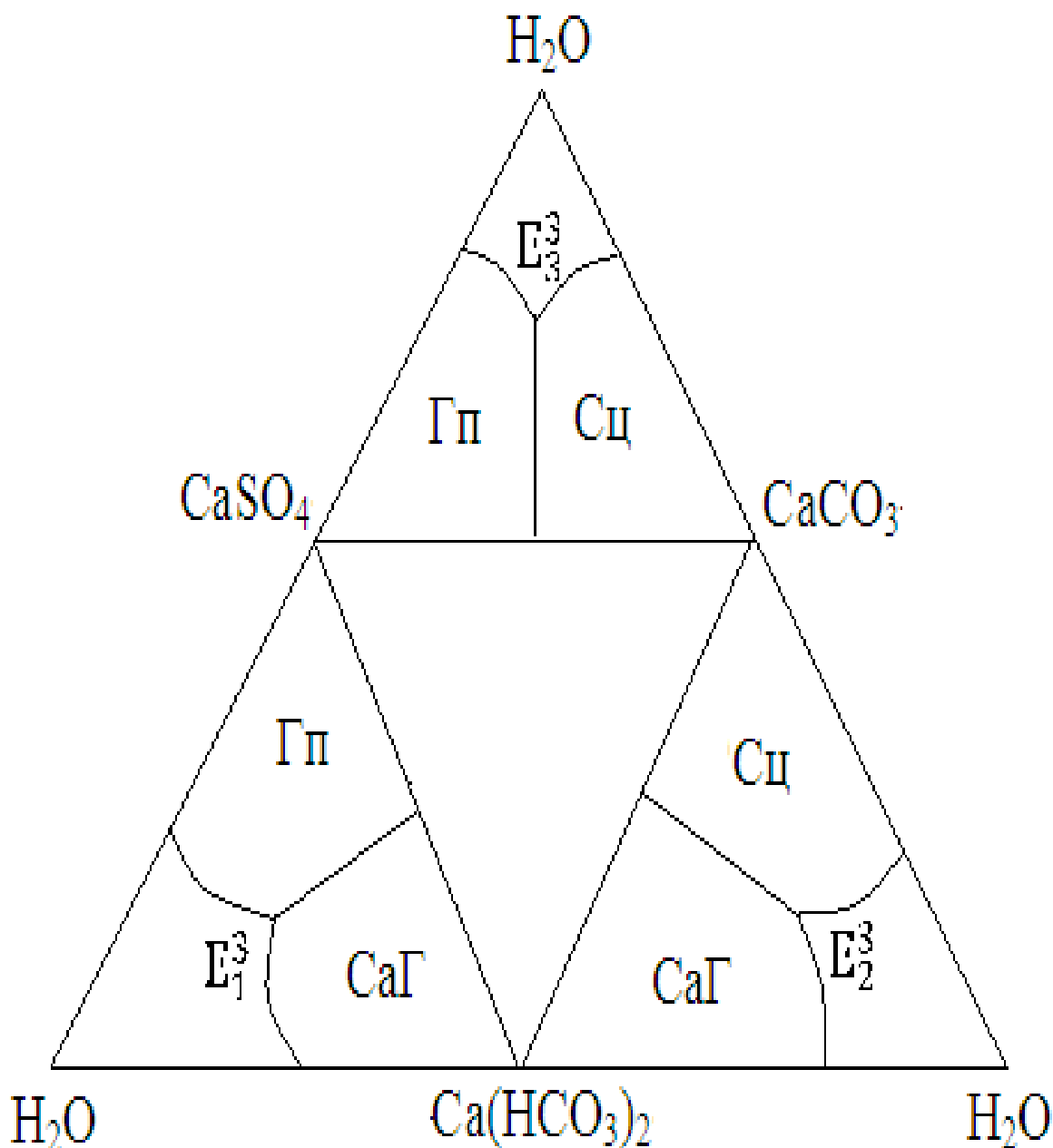


Рисунок 3. «Развёртка» диаграммы фазовых равновесий системы $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ при $0\text{ }^\circ\text{C}$ на уровень трёхкомпонентного состава

Для построения диаграммы фазовых равновесий системы $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ при $0\text{ }^\circ\text{C}$ методом трансляции на уровне четырехкомпонентного состава использовали данные о фазовых равновесиях уровня трехкомпонентного состава.

Моновариантные кривые, образованные при трансляции неинвариантных точек уровня трехкомпонентного состава, взаимно пересекаясь, образуют неинвариантные точки уровня четырехкомпонентного состава. Реализация этого процесса схематически показана на рисунке 4.

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

$$E_1^3 + E_2^3 + E_3^3 \text{ -----} \rightarrow E_2^4 = \Gamma\text{п} + \text{Сц} + \text{СаГ}.$$

Обнаруженная неинвариантная точка уровня четырехкомпонентного состава образуется путем «сквозной» трансляции.

Указанной системе также характерно наличие трех моновариантных кривых двунасыщения. Фазовый состав осадков в них идентичен фазовому составу соответствующих неинвариантных точек уровня трехкомпонентного состава.

На диаграмме отражены контуры полей кристаллизации отдельных фаз (дивариантные поля), которые имеют следующий вид (табл.11.)

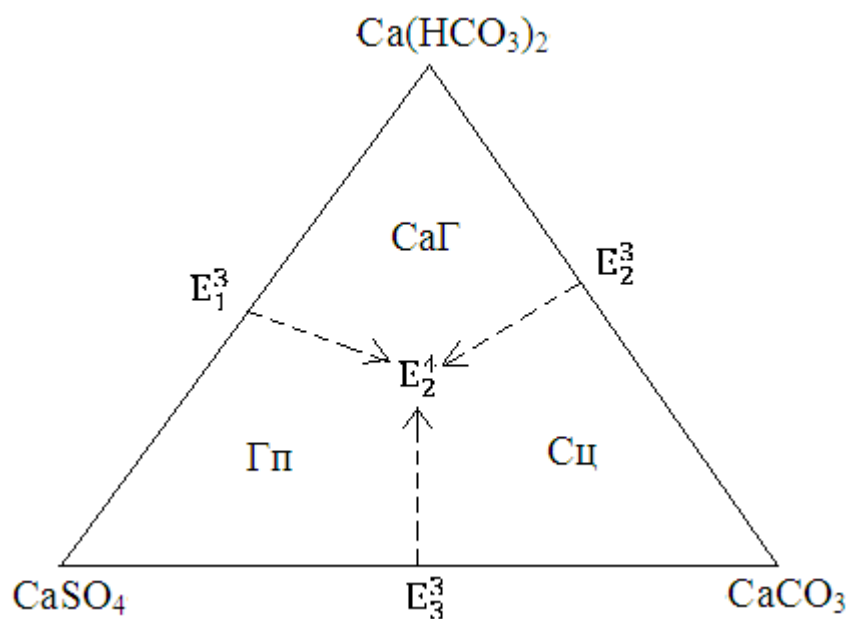


Рисунок 4. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C на уровне четырёхкомпонентного состава

Таблица 11.
Равновесные твёрдые фазы и контуры дивариантных полей системы $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C

№ п/п	Равновесные твёрдые фазы полей	Контуры полей на диаграмме (рис.4.)
1.	Гп	
2.	Сц	
3.	CaГ	

Строение диаграммы фазовых равновесий системы $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C нами рассмотрено также в работе [73].

2.3. Четырехкомпонентная система $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Данная четырехкомпонентная, взаимная система включает следующие трехкомпонентные системы: $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$; $\text{NaHCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$. Характерные для них невариантные точки с соответствующими равновесными твёрдыми фазами взяты из работ [68, 69] и представлены в таблице 12.

Таблица 12.

Невариантные точки системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C на уровне трехкомпонентного состава

Система	Невариантная точка	Равновесные твёрдые фазы
$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$	E_1^3	Мб + Нх
$\text{NaHCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$	E_2^3	Нх + СаГ
$\text{CaSO}_4\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$	E_3^3	Гп + СаГ
$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	E_4^3	Мб+ Гп

По этим данным построена схематическая диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C для уровня трехкомпонентного состава в виде развернутой призмы (рис.5).

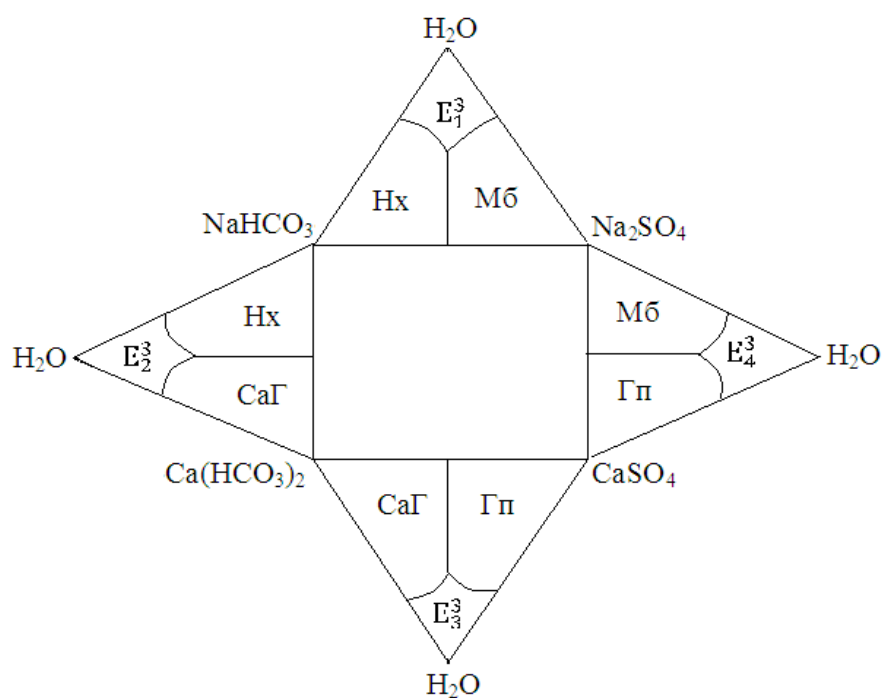


Рисунок 5. «Развёртка» диаграммы фазовых равновесий системы

$\text{Na, Ca//SO}_4, \text{HCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 0°C на уровне трехкомпонентного состава

Для прогнозирования фазовых равновесий в данной системе на уровне четырехкомпонентного состава были использованы данные [70-71]. Она также рассмотрена в работах [74-75].

На рисунке 6. приведена схематическая замкнутая диаграмма фазовых равновесий четырехкомпонентной системы $\text{Na, Ca//SO}_4, \text{HCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 0°C на уровне четырехкомпонентного состава [21], построенная на основе литературных данных с применением метода трансляции. Она проецирована на основе четырехгранной призмы, которая была использована для изображения схематической диаграммы фазовых равновесий исследуемой системы на уровне трехкомпонентного состава (рис. 5). На ней отражены все возможные геометрические образы: 2 нонвариантные точки, 4 дивариантных поля и 5 моновариантных кривых, которые имеют различную природу образования [22-24]. Нонвариантные точки данной системы на уровне четырехкомпонентного состава имеют следующий состав равновесных твёрдых фаз:

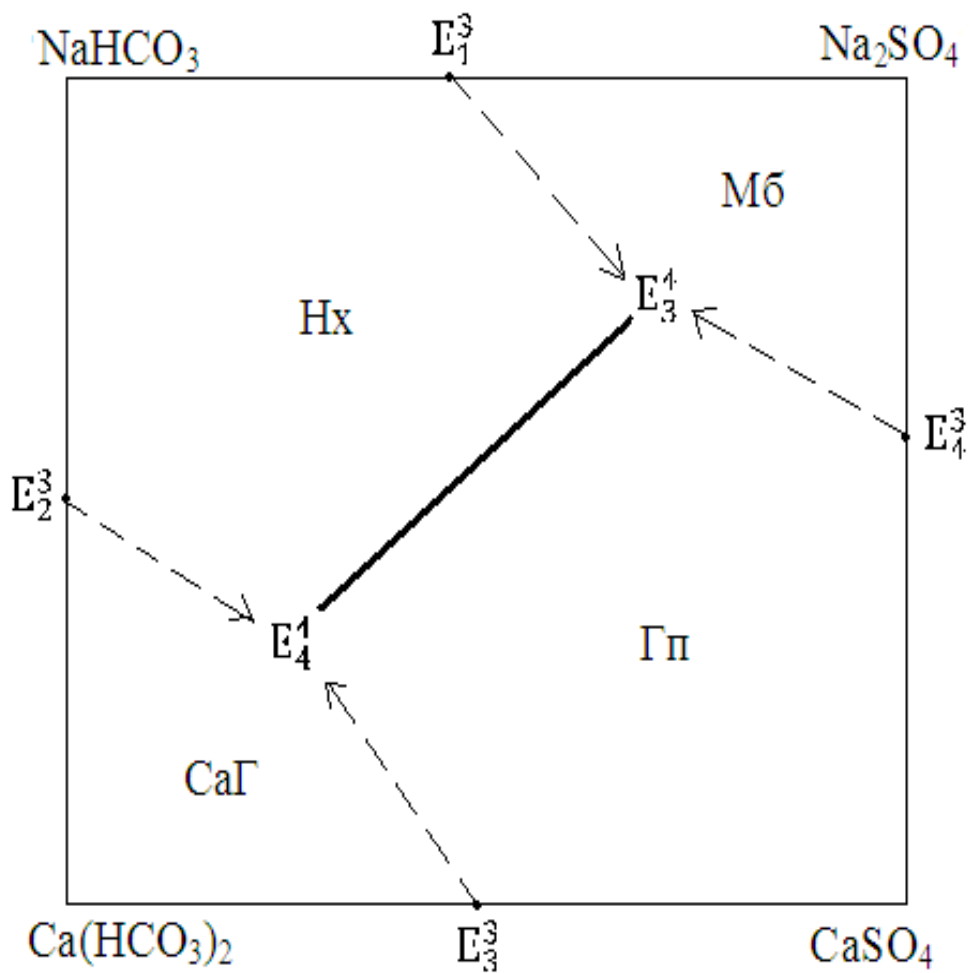


Рисунок 6. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Na, Ca//SO}_4, \text{HCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 0°C на уровне четырёхкомпонентного состава

Фазовый состав осадков моновариантных кривых, образованных в результате трансляции невариантных точек уровня трехкомпонентного состава, идентичен фазовому составу осадков соответствующих невариантным точкам, из которых они транслированы. Фазовый состав равновесных твёрдых фаз моновариантных кривых, проходящих между четверными невариантными точками, таков:



Контуры дивариантных полей кристаллизующихся индивидуальных твёрдых фаз приведены в таблице 13.

Таблица 13.

Равновесные твёрдые фазы и контуры дивариантных полей системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C

№ п/п	Равновесные твёрдые фазы полей	Контур полей на диаграмме (рис.6.)
1.	Нх	
2.	CaГ	
3.	Мб	
4.	Гп	

2.4. Четырёхкомпонентная система $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Данная четырёхкомпонентная система включает следующие трехкомпонентные системы: $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Ca(HCO}_3)_2\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Согласно работ [70, 71] первые три систем хорошо изучены экспериментально и для них обнаружены следующие невариантные точки (табл.14.). Строение системы $\text{CaSO}_4\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ принято как простое эвтоническое с одной невариантной точкой.

Таблица 14.

Невариантные точки системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C на уровне трехкомпонентного состава.

Система	Невариантная точка	Равновесные твёрдые фазы
$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$	E_1^3	Мб + С·10
$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	E_2^3	Мб + Гп
$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$	E_3^3 E_4^3	С·10 + Гл Сц + Гл
$\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$	E_5^3	Гп + Сц

На рисунке 7 приведена диаграмма фазовых равновесий исследуемой четырехкомпонентной системы на уровне трехкомпонентного состава при 0 °С в виде четырехгранной развернутой призмы. Как видно, на этом уровне компонентности она характеризуется пятью невариантными точками.

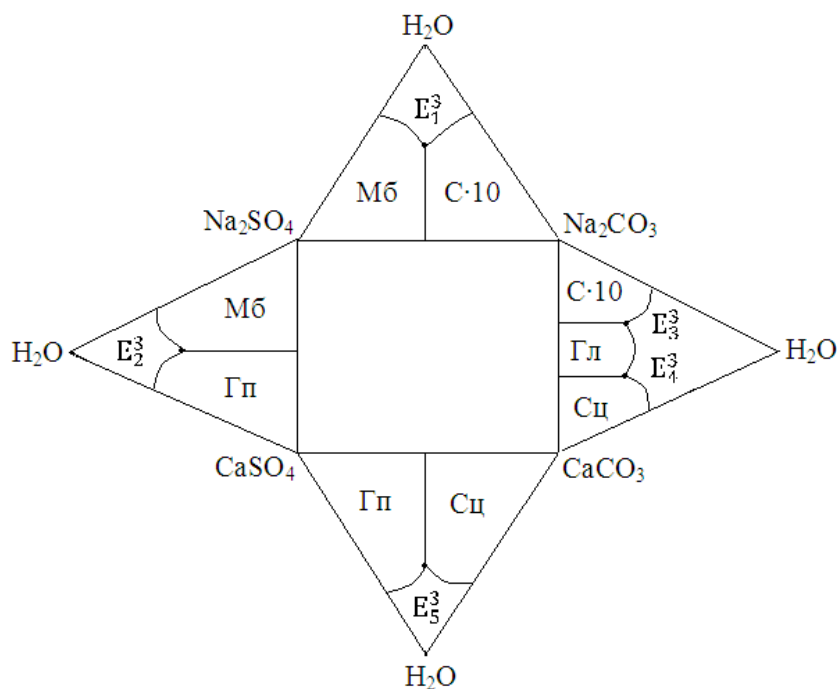
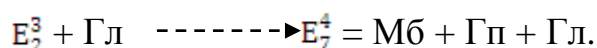
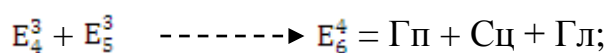
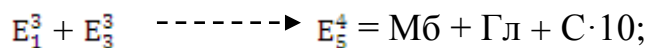


Рисунок 7. «Развёртка» диаграммы фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O при 0 °С на уровне трехкомпонентного состава

При трансляции этих точек на уровень четырехкомпонентного состава в виде моновариантных кривых и взаимном пересечении последних образуются следующие невариантные точки уровня четырёхкомпонентного состава с равновесными твердыми фазами:



Таким образом, методом трансляции обнаруживаются три невариантные точки, две из которых (E_5^4 , E_6^4) образованы «сквозной» и одна (E_7^4) «односторонней» трансляцией [22-24].

Построенная методом трансляции схематическая диаграмма фазовых равновесии системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C приведена на рисунке 8.

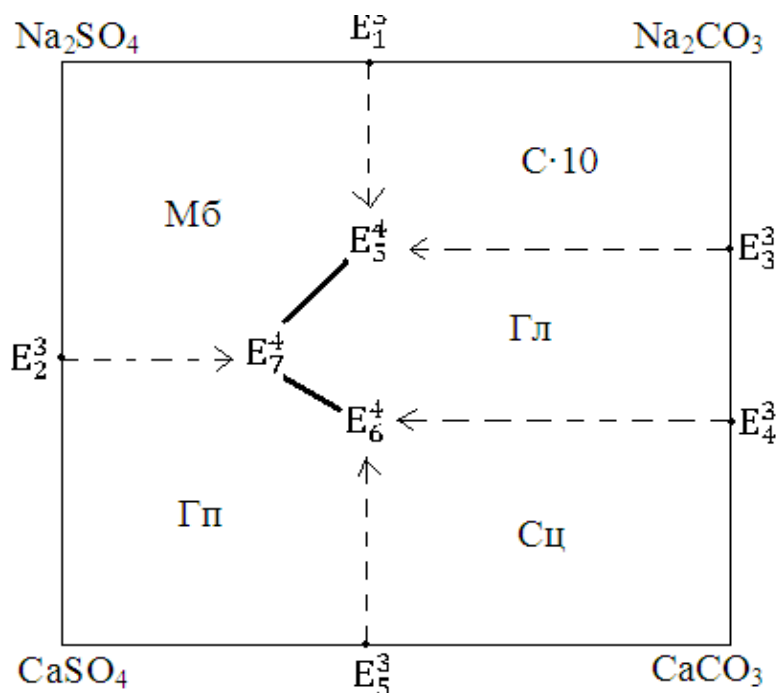
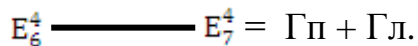
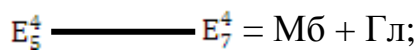


Рисунок 8. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C на уровне четырёхкомпонентного состава

Диаграмма проецирована на основании призмы, которая была использована для изображения диаграммы данной системы на уровне трехкомпонентного состава (рис. 7). На ней кроме вышеизложенных невариантных точек тринасыщения, также отображено наличие 5 дивариантных полей однонасыщения индивидуальными твердыми фазами (Мб, Гл, Гп, С·10, СаГ) и 7 моновариантных кривых двунасыщения. Моновариантные кривые имеют двойное происхождение. Пятеро из них образованы в результате трансляции невариантных точек уровня трехкомпонентного состава в область четырехкомпонентного состава и отмечены пунктирными линиями. Фазовый состав осадков этих моновариантных кривых идентичен фазовому составу осадков невариантных точек области трехкомпонентного состава, из которых они транслированы. Две

моновариантные кривые проходят между нонвариантными точками области четырехкомпонентного состава, которые отображены в виде жирных сплошных линий и имеют следующий фазовый состав осадков:



Строение системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при $0\text{ }^\circ\text{C}$ рассмотрено, также, в работе [76, 95].

Контур дивариантных полей кристаллизации индивидуальных твердых фаз системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при $0\text{ }^\circ\text{C}$ на диаграмме (рис.8.) представлены в таблице 15.

Таблица 15.

Равновесные твёрдые фазы и контуры дивариантных полей системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при $0\text{ }^\circ\text{C}$

№ п/п	Равновесные твёрдые фазы полей	Контур полей на диаграмме (рис.8.)
1.	Мб	
2.	Гп	
3.	С·10	
4.	Гл	
5.	Сц	

Как показывает структура диаграммы (рис. 8), поле кристаллизации гейлюссита (Гл) граничит с полями кристаллизации всех остальных индивидуальных равновесных твердых фаз системы. Это показывает, что данное поле занимает значительную часть исследуемой системы при 0 °С.

2.5. Четырехкомпонентная система Na,Ca//CO₃,HCO₃–H₂O

Данная четырехкомпонентная система включает следующие трехкомпонентные системы: Na₂CO₃–NaHCO₃–H₂O; Na₂CO₃–CaCO₃–H₂O; NaHCO₃–Ca(HCO₃)₂–H₂O и CaCO₃–Ca(HCO₃)₂–H₂O. Согласно работ [70, 71] хорошо изучены экспериментально методом растворимости первая и вторая системы, для них обнаружены следующие инвариантные точки с характерными для них равновесными твердыми фазами (табл. 16). Строение двух последних систем принято как простое эвтоническое с одной инвариантной точки.

Таблица 16

Инвариантные точки системы Na,Ca//CO₃,HCO₃–H₂O при 0 °С на уровне трехкомпонентного состава

Система	Инвариантная точка	Равновесные твердые фазы
Na ₂ CO ₃ –NaHCO ₃ –H ₂ O	E ₁ ³	С·10 + Нх
Na ₂ CO ₃ –CaCO ₃ –H ₂ O	E ₂ ³ E ₃ ³	С·10 + Гл Гл + Сц
NaHCO ₃ –Ca(HCO ₃) ₂ –H ₂ O	E ₄ ³	Нх + СаГ
CaCO ₃ –Ca(HCO ₃) ₂ –H ₂ O	E ₅ ³	СаГ + Сц

На рисунке 9 приведена диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//CO₃,HCO₃–H₂O на уровне трехкомпонентного состава при 0 °С, в

виде четырехгранной развернутой призмы. На этом уровне компонентности она характеризуется 5 нонвариантными точками.

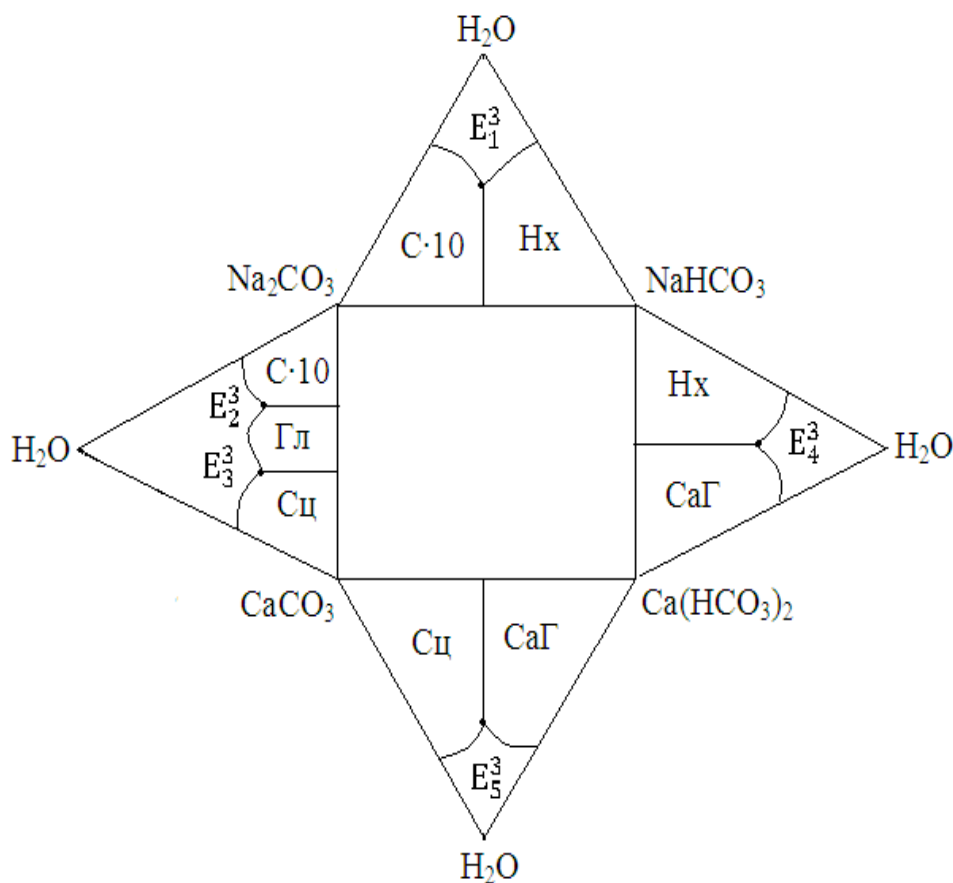
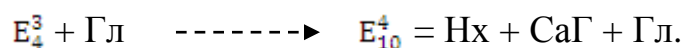
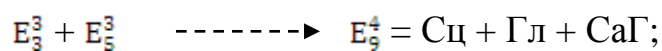
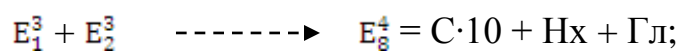


Рисунок 9. «Развёртка» диаграммы фазовых равновесий системы

Na,Ca//CO₃,HCO₃-H₂O при 0 °C на уровне трехкомпонентного состава

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



Как видно, из обнаруженных методом трансляции 3 нонвариантных точек, 2 образованы «сквозной» (E_8^4 , E_9^4) трансляцией и одна «односторонней» (E_{10}^4) трансляцией [22, 23].

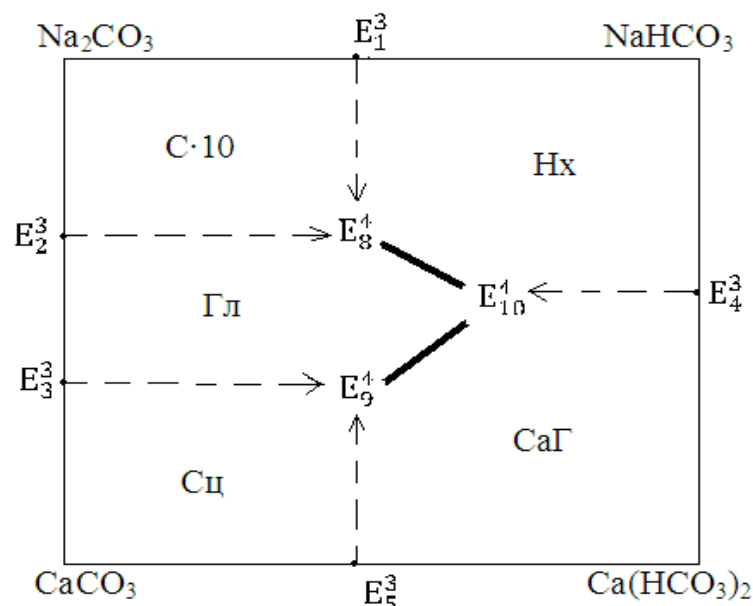


Рисунок 10. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Na, Ca//CO}_3, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C на уровне четырехкомпонентного состава

На указанном рисунке приведена схематическая замкнутая диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Na, Ca//CO}_3, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C на уровне четырехкомпонентного состава, которая проецирована на основании призмы, использованной для изображения диаграммы системы на уровне трехкомпонентного состава (рис. 9). На ней кроме 3 невариантных точек, также отражены 5 дивариантных полей однонасыщения, 7 моновариантных кривых двунасыщения. Моновариантные кривые имеют двойное происхождение. Пять из них образованы в результате трансляции невариантных точек уровня трехкомпонентного состава на уровень четырехкомпонентного состава и на диаграмме (рис. 10) отмечены пунктирными линиями. Фазовый состав осадков этих моновариантных кривых идентичен фазовому составу осадков невариантных точек уровня трехкомпонентного состава, из которого они транслированы. Две моновариантные кривые проходят между невариантными точками уровня четырехкомпонентного состава и на диаграмме (рис.10) отображены в виде жирных сплошных линий. Эти моновариантные кривые имеют следующий фазовый состав осадков:

$$E_8^4 \text{ ————— } E_{10}^4 = \text{Гл} + \text{Нх};$$

$$E_9^4 \text{ ————— } E_{10}^4 = \text{Гл} + \text{СаГ}.$$

Контурсы дивариантных полей кристаллизующихся индивидуальных твердых фаз системы $\text{Na,Ca//CO}_3,\text{HCO}_3\text{—H}_2\text{O}$ приведены в таблице 17.

Как видно из диаграммы фазовых равновесий системы $\text{Na,Ca//CO}_3,\text{HCO}_3\text{—H}_2\text{O}$ (рис. 10), поле кристаллизации гейлюссита (Гл) граничит со всеми другими полями кристаллизации равновесных твердых фаз. Это означает, что поле кристаллизации Гл занимает в приведенных условиях значительную часть исследуемой системы.

Строение системы $\text{Na,Ca//CO}_3,\text{HCO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 0°C рассмотрено также в работах [77,78-80].

Таблица 17

Равновесные твердые фазы и контурсы дивариантных полей системы $\text{Na,Ca//CO}_3,\text{HCO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 0°C

№ п/п	Равновесные твёрдые фазы полей	Контурсы полей на диаграмме (рис.10.)
1.	С·10	$\begin{array}{ccc} \text{Na}_2\text{CO}_3 & \text{—————} & E_1^3 \\ & & \\ E_2^3 & \text{-----} & E_8^4 \\ & & \\ & & E_9^4 \end{array}$
2.	Гл	$\begin{array}{ccc} E_2^3 & \text{-----} & E_8^4 \text{ ————— } E_{10}^4 \\ & & \\ E_3^3 & \text{-----} & E_9^4 \\ & & \\ & & E_5^3 \end{array}$
3.	Сц	$\begin{array}{ccc} E_3^3 & \text{-----} & E_9^4 \\ & & \\ \text{CaCO}_3 & \text{—————} & E_5^3 \end{array}$
4.	Нх	$\begin{array}{ccc} E_1^3 & \text{—————} & \text{NaHCO}_3 \\ & & \\ E_8^4 & \text{—————} & E_{10}^4 \leftarrow \text{---} E_4^3 \end{array}$
5.	СаГ	$\begin{array}{ccc} E_9^4 & \text{—————} & E_{10}^4 \leftarrow \text{---} E_4^3 \\ & & \\ E_5^3 & \text{—————} & \text{Ca(HCO}_3)_2 \end{array}$

2.6. Пятикомпонентная система Na,Ca//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O

Согласно полученных нами данных методом трансляции, система Na,Ca//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O на уровне четырехкомпонентного состава характеризуется следующими нонвариантными точками с соответствующим фазовым составом осадков (табл. 2.11).

Таблица 18

Нонвариантные точки системы Na,Ca//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O при 0⁰C на уровне четырехкомпонентного состава

Система	Нонвариантная точка	Равновесные твёрдые фазы
Na ₂ SO ₄ -Na ₂ CO ₃ -NaHCO ₃ -H ₂ O	E ₁ ⁴	Мб + С·10 + Нх
CaSO ₄ -CaCO ₃ -Ca(HCO ₃) ₂ -H ₂ O	E ₂ ⁴	Гп + СаГ + Сц
Na,Ca//SO ₄ ,HCO ₃ -H ₂ O	E ₃ ⁴	Мб + Нх + Гп
	E ₄ ⁴	Нх + Гп + СаГ
Na,Ca//SO ₄ ,CO ₃ -H ₂ O	E ₅ ⁴	С·10 + Мб + Гл
	E ₆ ⁴	Сц + Гп + Гл
	E ₇ ⁴	Мб + Гл + Гп
Na,Ca//CO ₃ ,HCO ₃ -H ₂ O	E ₈ ⁴	С·10 + Гл + Нх
	E ₉ ⁴	Гл + Сц + СаГ
	E ₁₀ ⁴	Гл + Нх + СаГ

При исследовании многокомпонентных систем одной из существенных проблем,, является поиск или выбор способа изображения их диаграммы состояния. Специалисты в области исследования многокомпонентных систем решают эту проблему по разному. Наиболее распространенным является способ, когда для этой цели используют призму (рис. 11.), но при этом изображают только солеую часть пятикомпонентной системы. Однако, при нанесении на неё соответствующих геометрических образов происходит наложение последних друг на друга, что затрудняет их чтение.

Нами для достижения наглядности рисунка и облегчения её чтения предложено использовать для изображения фазовых равновесий в

пятикомпонентных взаимных системах «развёртку» призмы (рис. 12.). Как видно, на «развёртке» удаётся изобразить все геометрические образы системы на данном уровне компонентности, их взаимные расположение и характерные для них фазовые равновесия.

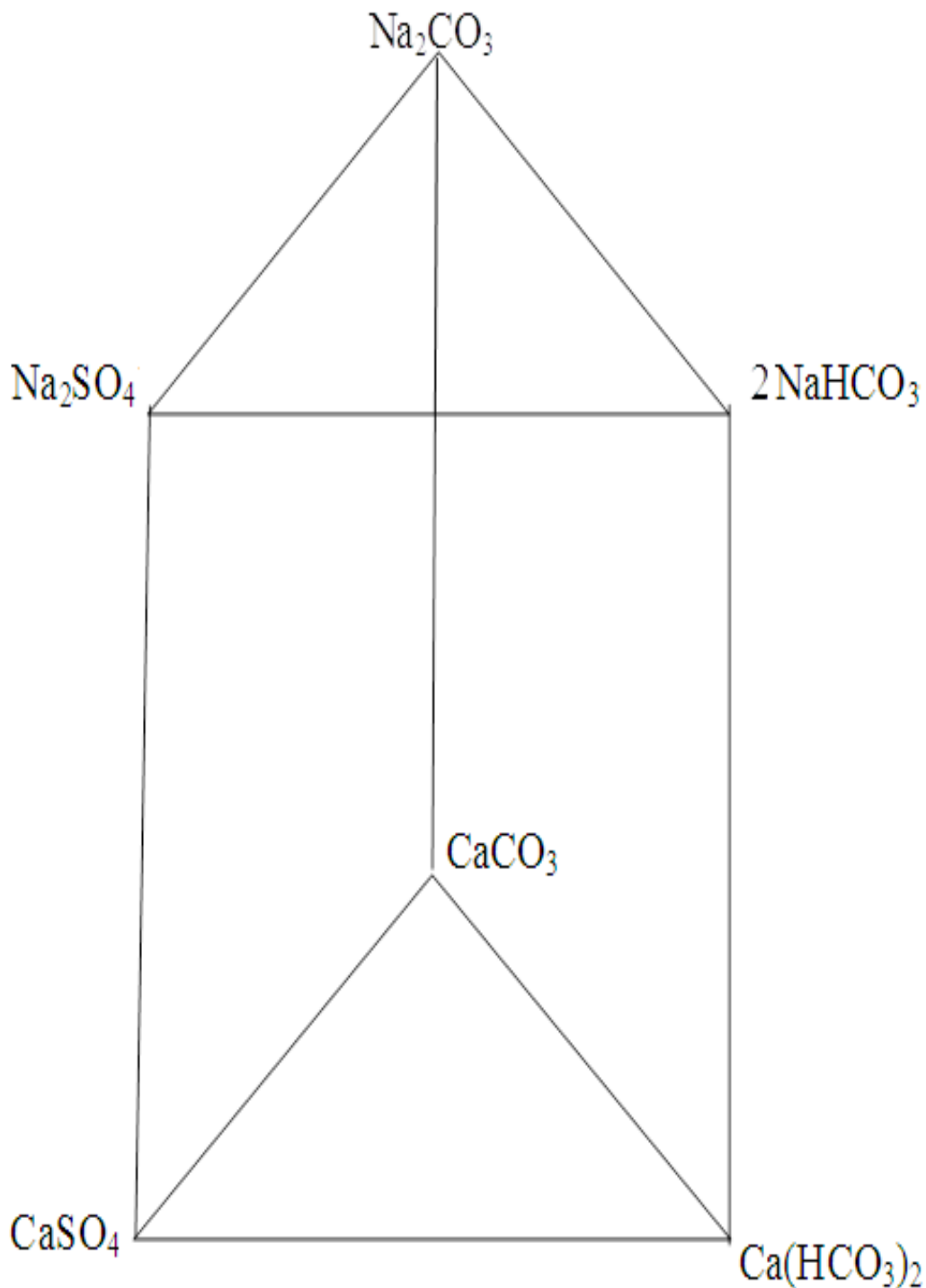
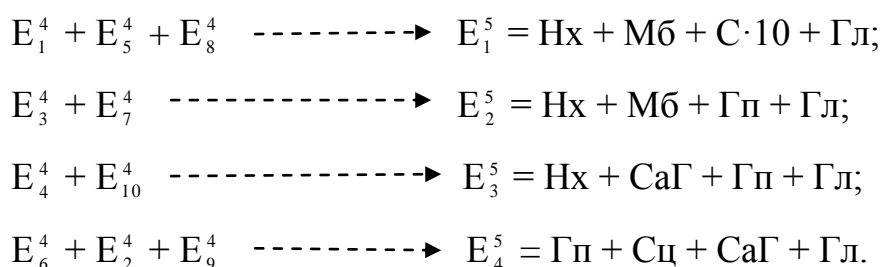


Рисунок 11. Геометрическая фигура (призма) для изображения солевой части пятикомпонентной взаимной системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$

С целью дальнейшей унификации (упрощения) приведенной диаграммы, например, объединения идентичных полей кристаллизации равновесных твёрдых фаз, её можно представлять в виде схемы [21]. На схематической диаграмме (рис. 13) сохраняется полная её информативность: наличие всех геометрических образов, их взаимное расположение и состав равновесных твёрдых фаз. Такие схематические диаграммы могут служить основой для изображения исследуемой системы на более высоком уровне компонентности методом трансляции, т.е. применение принципа совместимости элементов строения частных составляющих и общей системы в одной диаграмме [12].

Как видно из таблица 18, в пятикомпонентной системе Na,Ca//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O при 0 °С на уровне четырехкомпонентного состава, реализуются 10 нонвариантных точек.

Применение метода «сквозной» трансляции [22-24] показывает, что на уровне пятикомпонентного состава они образуют следующие нонвариантные точки:



Из обнаруженных пятерных нонвариантных точек в результате «сквозной» трансляции, две (E₁⁵ и E₄⁵) образованы трехсторонней трансляцией, что не противоречит основным принципам физико-химического анализа [1].

На рисунке 14 приведена схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O при 0 °С на уровне пятерного состава, с учетом всех обнаруженных нонвариантных точек. Как видно, на ней совмещены элементы строения пяти частных составляющих четырехкомпонентных систем и элементы строения

общей пятикомпонентной системы (дивариантные поля, моновариантные кривые, нонвариантные точки).

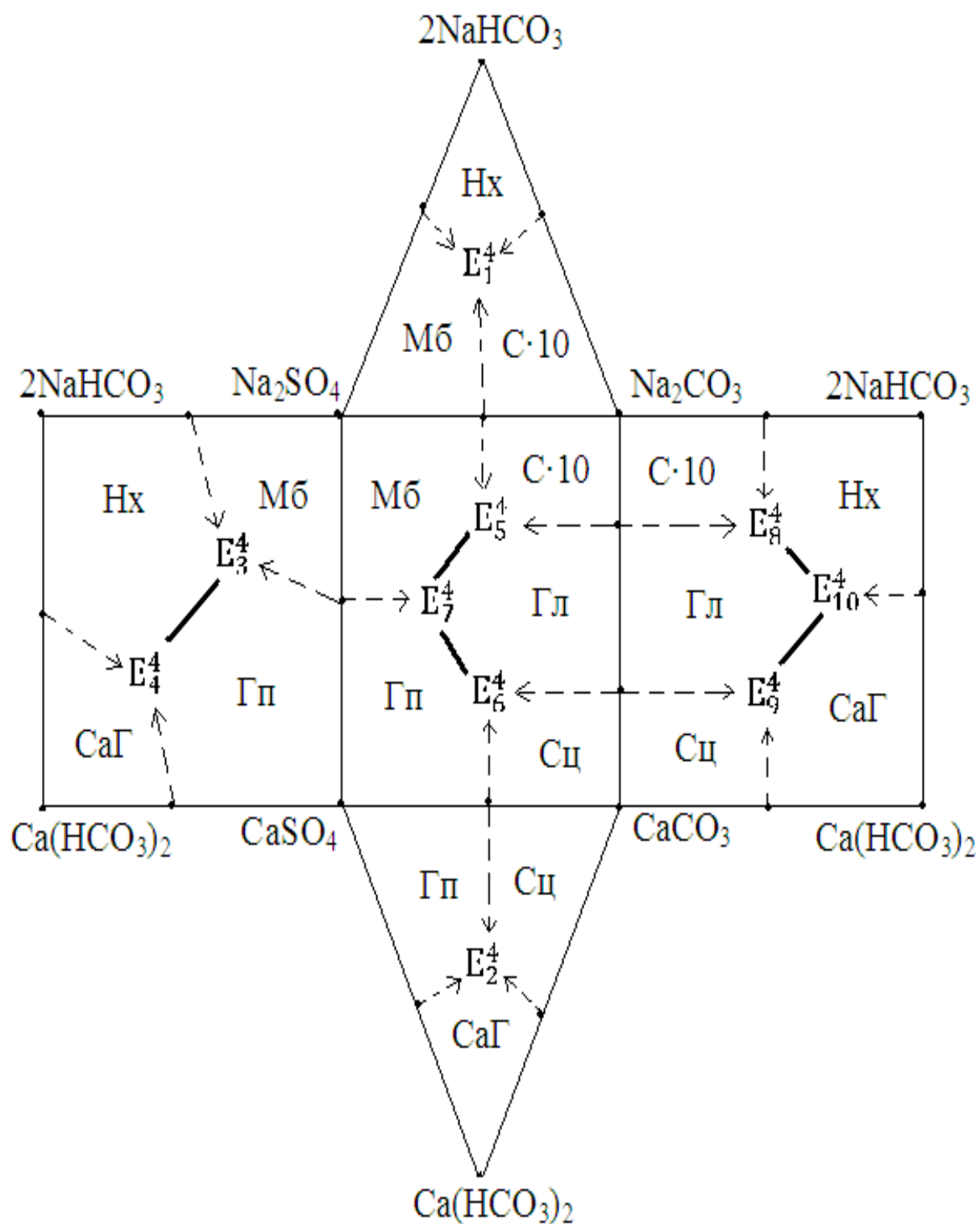


Рисунок 12. Диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O при 0 °С на уровне четырёхкомпонентного состава в виде «развертки» призмы

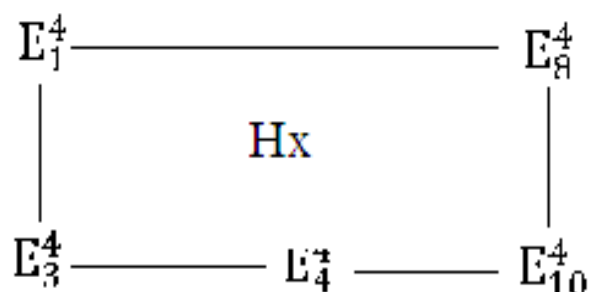
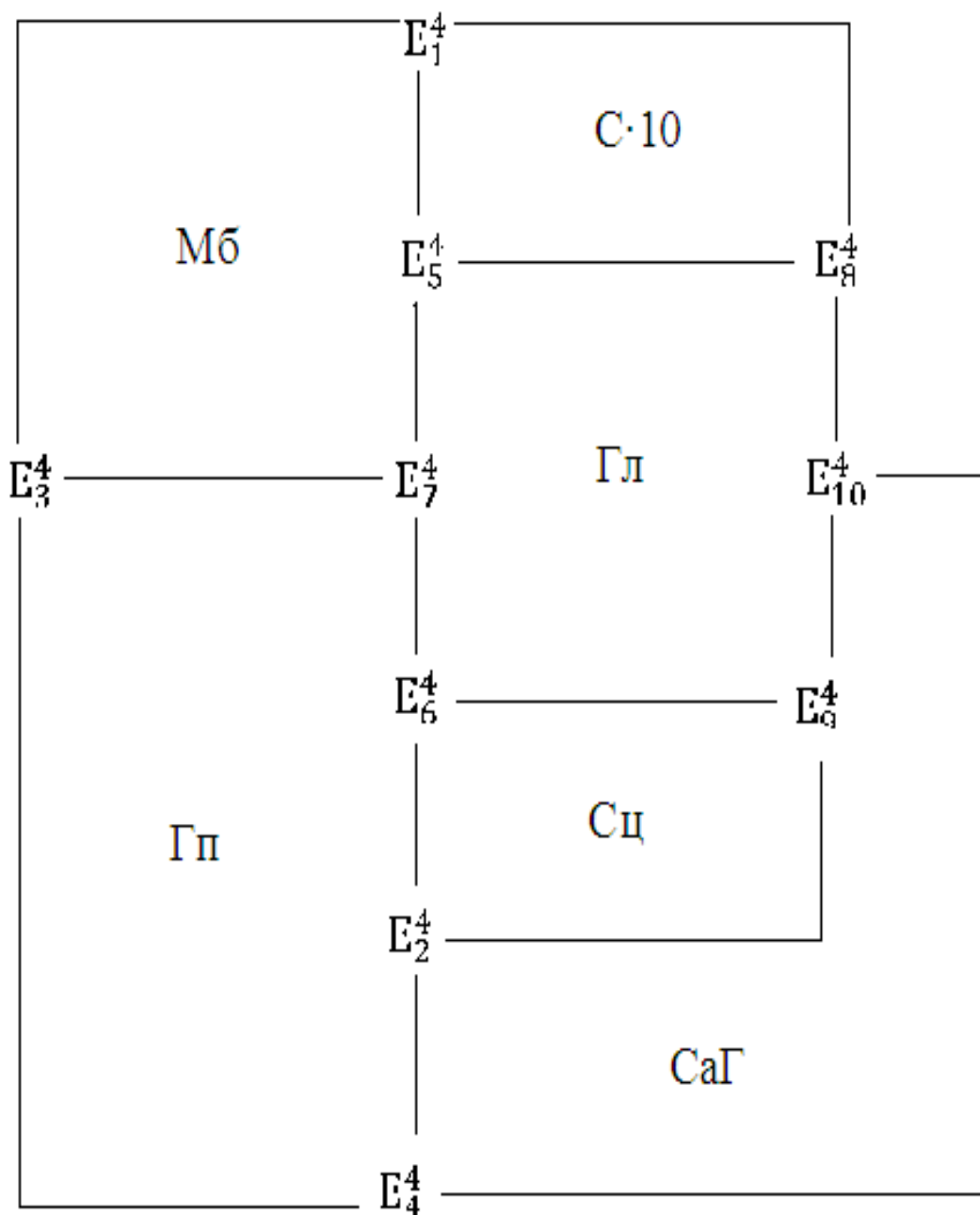


Рисунок 13. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Na, Ca//SO}_4, \text{CO}_3, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при $0\text{ }^\circ\text{C}$ на уровне четырёхкомпонентного состава

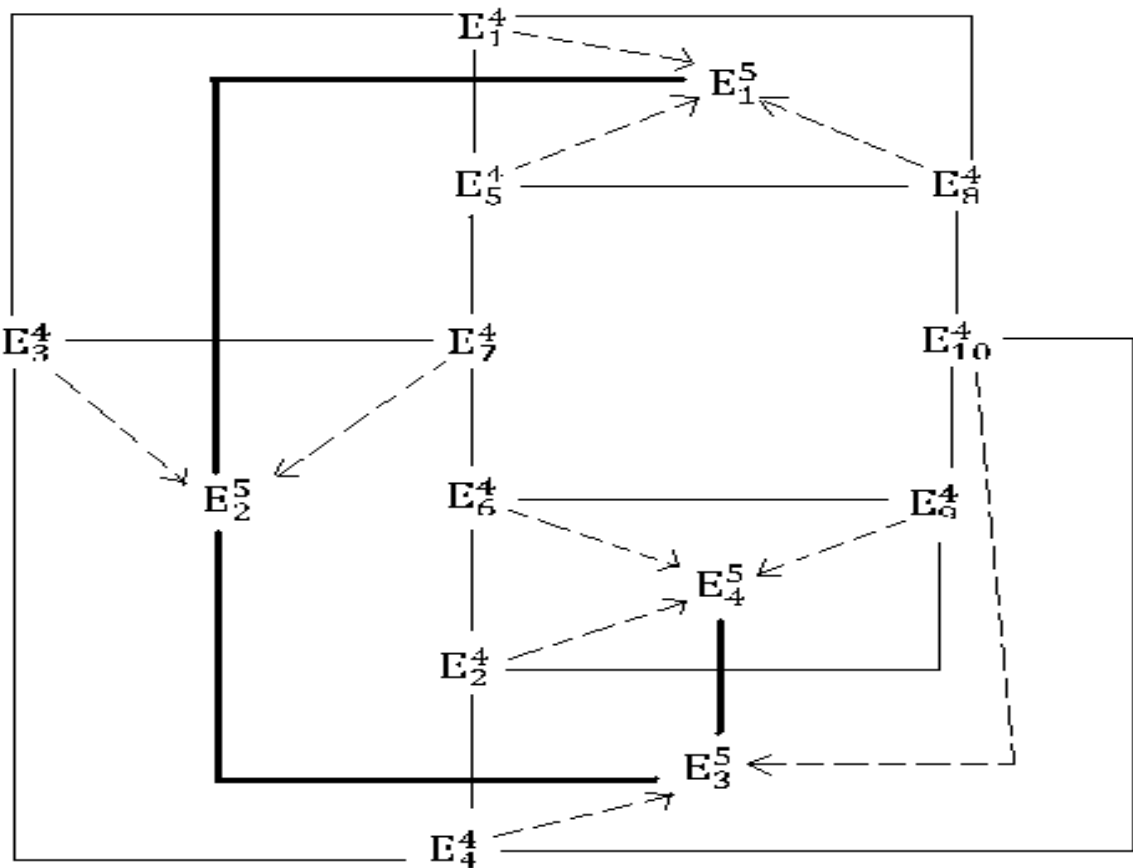
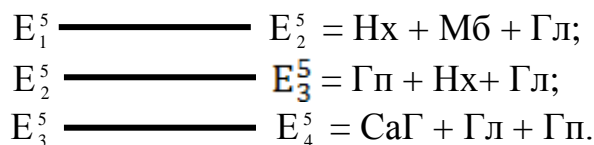


Рисунок 14. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Na, Ca//SO}_4, \text{CO}_3, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при $0\text{ }^\circ\text{C}$ на уровне пятикомпонентного состава

Анализ структуры построенной диаграммы показывает, что она на уровне пятикомпонентного состава, кроме 4 невариантных точек, фазовый состав осадков которых приведен выше, характеризуется также наличием 15 моновариантных кривых, 10 из них образованы в результате трансляции невариантных точек уровня четырехкомпонентного состава (они отмечены в виде пунктирных линий и направления трансляции указаны стрелками). Их фазовый состав осадков идентичен фазовому составу осадков соответствующих невариантных точек уровня четырехкомпонентного состава, которые приведены выше. 3 моновариантные кривые, проходящие между

нонвариантными точками уровня пятикомпонентного состава, имеют следующий фазовый состав осадков:

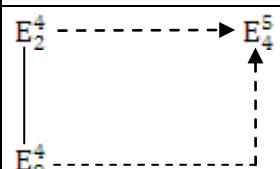
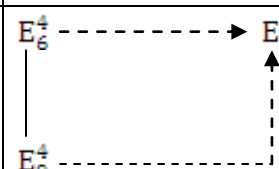

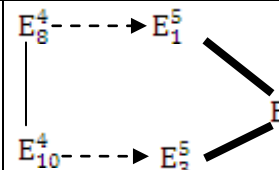
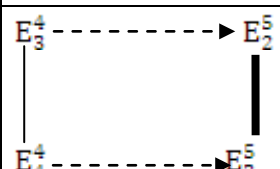
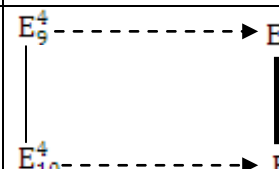
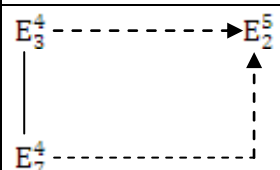


Исследуемая система на уровне пятикомпонентного состава характеризуется наличием 15 дивариантных полей, которые образованы в результате трансляции моновариантных кривых уровня четырехкомпонентного состава на уровень пятикомпонентного состава. Для упрощения чтения построенной диаграммы она фрагментирована по дивариантным полям двунасыщения, перечень которых приведён в таблице 19.

Таблица 19.

Равновесные твёрдые фазы и контуры дивариантных полей системы Na,Ca//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O при 0⁰C

Равновесные твердые фазы	Контур полей на диаграмме (рис.3)	Равновесные твердые фазы	Контур полей на диаграмме (рис.14)
1	2	3	4
Мб + Нх		СаГ + Нх	
Мб + С·10		Мб + Гл	
С·10 + Нх		С·10 + Гл	
Гп + СаГ		Гл + Гп	

1	2	3	4
Сц + СаГ		Сц + Гл	
Гп + Сц		Гл + Нх	
Нх + Гп		СаГ + Гл	
Мб + Гп			

Анализ построенной диаграммы исследуемой системы при 0 °С показывает, что наибольшее число полей совместных кристаллизаций с другими фазами образуют глазерит, Гл и Гп (6 и 5, соответственные). Это указывает на то, что поля кристаллизации этих соединений занимают значительную часть исследуемой системы.

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

На рисунке 15 приведён фрагмент изотермы 0 °С фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O в области парагенеза (совместной кристаллизации) гейлюссита с другими солями.

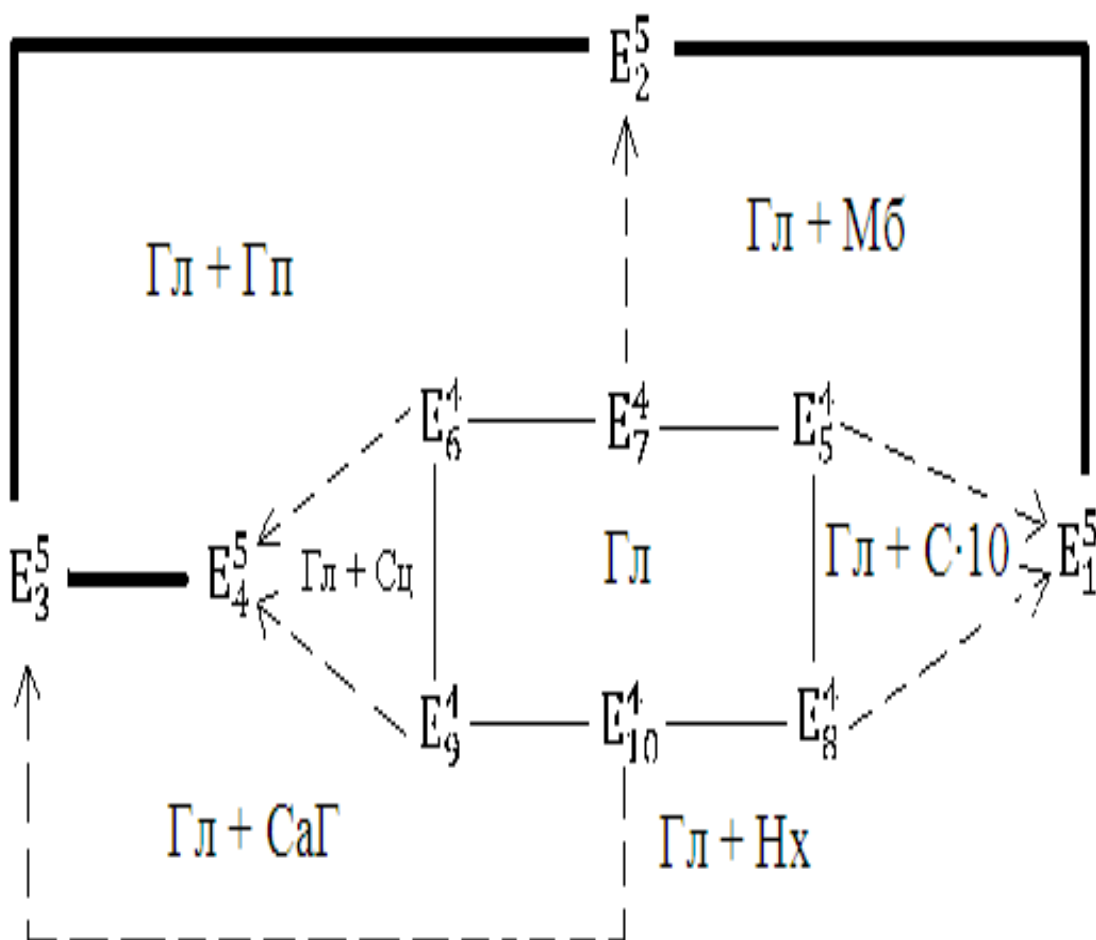


Рисунок 15. Фрагмент схематической диаграммы фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O при 0 °C на уровне парагенеза гейлюссита с другими солями

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

Строение системы Na,Ca//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O при 0 °C, установленное методом трансляции, рассмотрено также в работе [81].

ГЛАВА III. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ НА ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ОБРАЗАХ, ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ И СОСТАВЛЯЮЩИХ ЕЁ ЧЕТЫРЁХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ ТРАНСЛЯЦИИ ПРИ 25 °С.

Представляет интерес исследование фазовых равновесий приведённой системы при 25⁰С и сопоставление полученных результатов с изотермой 0⁰С. Известно, что с повышением температуры возможна полная или частичная дегидратация кристаллогидратов, а также образование новых смешанных или двойных солей, что могут существенно изменить строение диаграммы фазовых равновесий исследуемой системы. Ниже будут приведены результаты исследования фазовых равновесий системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и её составляющих четырёхкомпонентных подсистем методом трансляции при 25⁰С.

3.1. Четырёхкомпонентная система $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Данная четырёхкомпонентная система включает следующие трехкомпонентные системы: $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Согласно [70, 71] трехкомпонентные системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25⁰С, также, как при 0⁰С, характеризуются наличием одной неинвариантной точки, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия между компонентами с образованием новых фаз. В системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ с повышением температуры до 25⁰С появляется новая фаза - смешанная соль карбоната и гидрокарбоната натрия, которая известна под названием трона (Tr). Это приводит к образованию дополнительных геометрических образов в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$, в частности, к появлению второй неинвариантной

точки. Таким образом, фазовый состав невариантных точек системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ на уровне трехкомпонентного состава, будет таким (табл. 20.)

Таблица 20

Невариантные точки системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$ на уровне трехкомпонентного состава

Система	Невариантная точка	Равновесные твёрдые фазы
$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$	E_1^3	Мб + Нх
$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$	E_2^3 E_3^3	Мб + Тр Тр + С·10
$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$	E_4^3	С·10 + Мб

Как видно, число невариантных точек в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$, в связи с образованием новой равновесной фазы – Тр они увеличилось с одной до двух. По данным указанной таблицы построена «развёртка» диаграммы фазовых равновесий четырехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$ на уровне трехкомпонентного состава (рис. 16).

Фазовый состав осадков невариантных точек на уровне трехкомпонентного состава исследуемой системы показывает, что в результате их трансляции на уровень четырёхкомпонентного состава образуются следующие четверные невариантные точки:



Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ на уровне четырёхкомпонентного состава при $25\text{ }^\circ\text{C}$, построенная методом трансляции, приведена на рисунке 17, а также рассмотрена в работе [48].

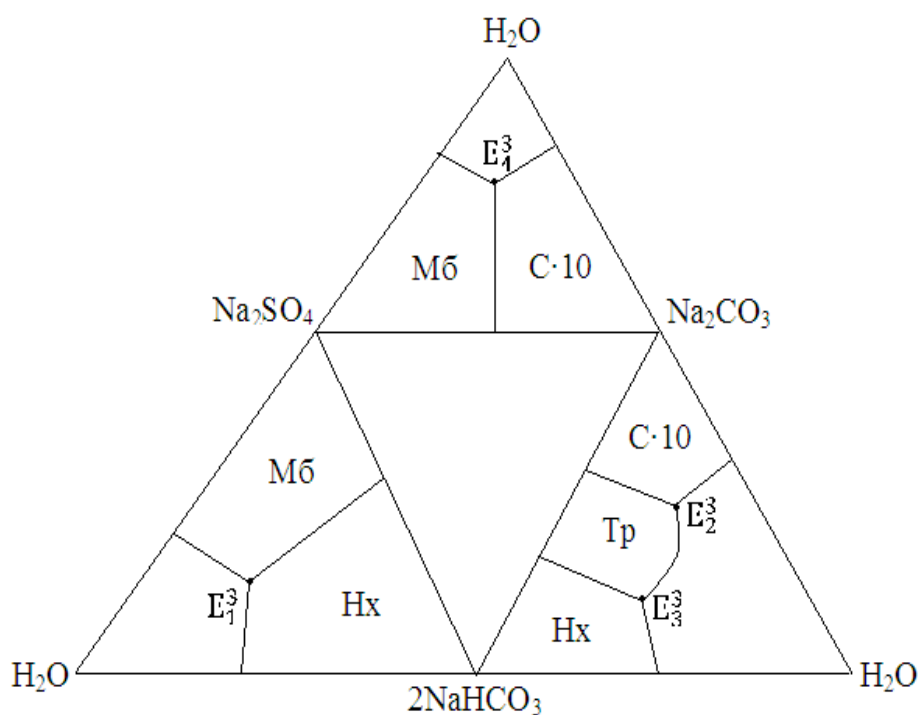


Рисунок 16. «Развёртка» диаграммы фазовых равновесий системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ на уровне трехкомпонентного состава

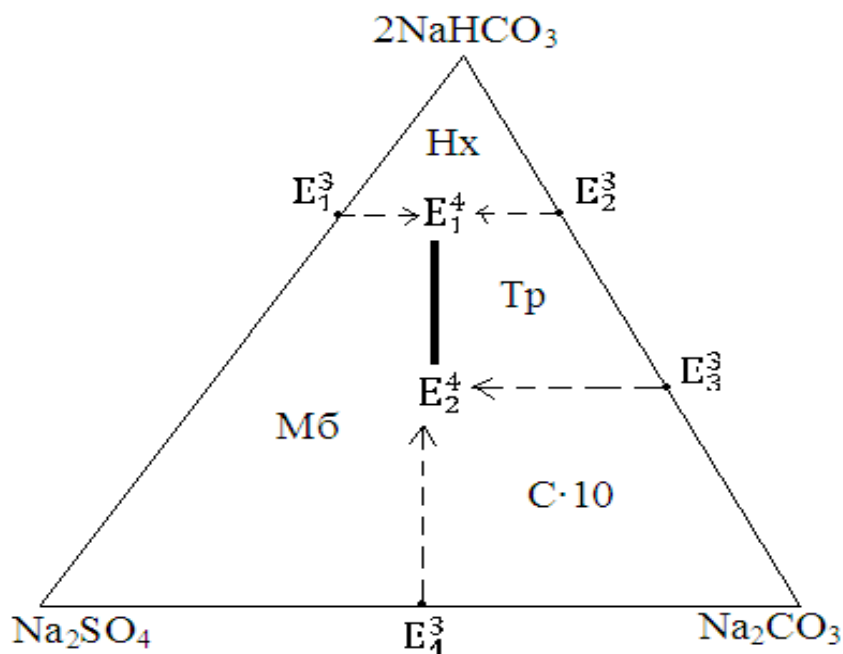
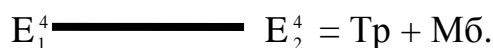


Рисунок 17. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C на уровне четырехкомпонентного состава

На диаграммах кроме вышеизложенных невариантных точек, отражены, также, дивариантные поля однонасыщения твёрдыми фазами Мб, С·10, Тр и Нх 5 моновариантных кривых двунасыщения, которые образованы в результате трансляции невариантных точек уровня трехкомпонентного состава на уровень четырехкомпонентного состава. Фазовый состав осадков в них идентичен фазовому составу соответствующих невариантных точек уровня трехкомпонентного состава. Однако, моновариантная кривая, проходящая между невариантными точками уровня четырехкомпонентного состава, характеризуется следующим фазовым составом осадка:



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

Увеличение числа геометрических образов при 25 °С, по сравнению с 0 °С, связано с образованием смешанной соли Тр ($\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в результате взаимодействия нахколита с карбонатом натрия.

Как видно из построенной диаграммы фазовых равновесий (рис.17), поле кристаллизации трона граничит с полями кристаллизации остальных трех равновесных фаз, характерных для исследуемой системы при 25 °С. Это свидетельствует о том, что поле кристаллизации Тр занимает значительную часть исследуемой системы в приведенных условиях.

Фрагментация построенной методом трансляции схематической диаграммы системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ изотермой 25 °С показывает на следующие контуры дивариантных полей равновесных твёрдых фаз (табл.21.). Строение системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ в указанных условиях рассмотрено также в работе [82].

Таблица 21.

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

№ п/п	Равновесные твёрдые фазы полей	Контуры полей на диаграмме (рис.17.)
1.	Мб	
2.	С·10	
3.	Нх	
4.	Тр	

Сопоставление количества геометрических образов исследуемой системы при температурах 0 и 25°C показывает следующее:

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

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

Данная четырёхкомпонентная система включает следующие трехкомпонентные системы: $\text{CaSO}_4\text{--Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$; $\text{CaCO}_3\text{--Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4\text{--CaCO}_3\text{--H}_2\text{O}$. Согласно работ [68, 69] равновесия в них относительно хорошо изучены (табл. 7.). Их строение

нами принято как простое эвтонические и, поэтому, для них характерно наличие по одной нонвариантной точке (табл. 22.).

Таблица 22.

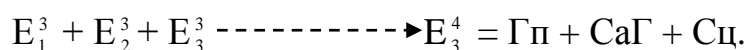
Нонвариантные точки системы $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$ на уровне трехкомпонентного состава

Система	Нонвариантная точка	Равновесные твёрдые фазы
$\text{CaSO}_4\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$	E_1^3	Гп + СаГ
$\text{CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$	E_2^3	СаГ + Сц
$\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$	E_3^3	Сц + Гп

По этим данным построена диаграмма фазовых равновесий системы $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$ на уровне трехкомпонентного состава в виде развернутой призмы (рис.18). На ней отражены все возможные дивариантные поля однонасыщения и моновариантные кривые двунасыщения, характерные соответствующим трехкомпонентным системам.

Для построения диаграммы фазовых равновесий системы $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$ методом трансляции на уровне четырехкомпонентного состава использовали данные уровня трехкомпонентного состава (табл. 22.).

На уровень четырехкомпонентного состава моновариантные кривые, образованные при трансляции нонвариантных точек уровня трехкомпонентного состава, взаимно пересекаясь образуют одну нонвариантную точку уровня четырёхкомпонентного состава. Математически это можно выразить так:



Реализация этого процесса схематически показана на рисунке 18.

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

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

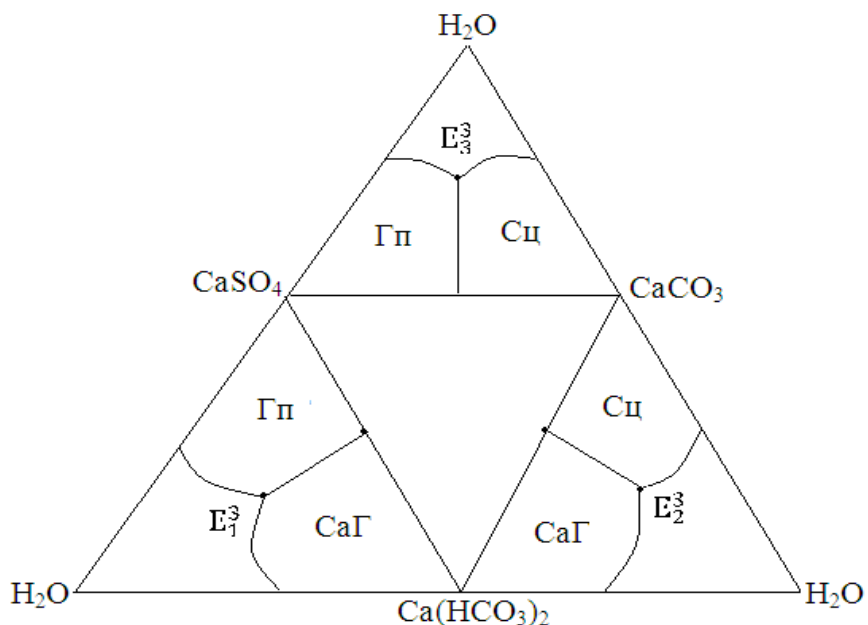


Рисунок 18. «Развёртка» диаграммы фазовых равновесий системы $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C на уровне трёхкомпонентного состава

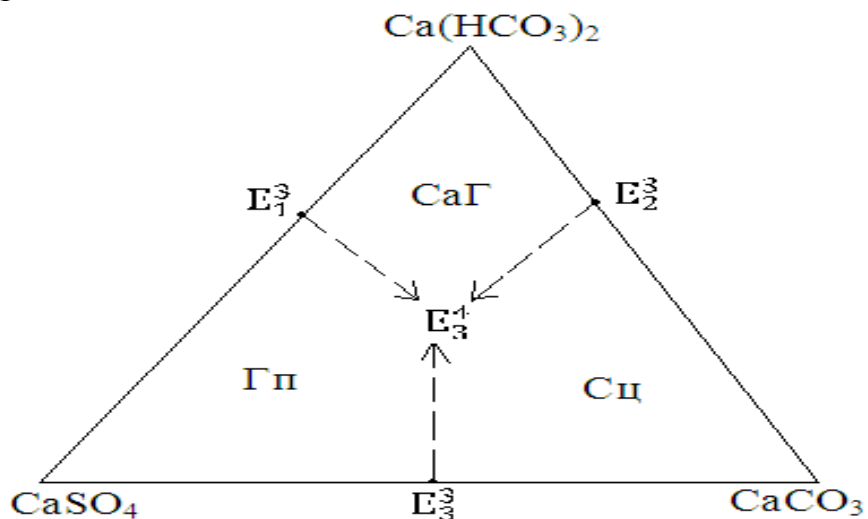


Рисунок 19. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C на уровне четырёхкомпонентного состава

На диаграмме, также, отражены контуры полей кристаллизации отдельных фаз (дивариантные поля), которые имеют следующий вид (табл.23.)

Таблица 23.

Равновесные твёрдые фазы и контуры дивариантных полей системы
CaSO₄-CaCO₃-Ca(HCO₃)₂-H₂O при 25 °С

№ п/п	Равновесные твёрдые фазы полей	Контуры полей на диаграмме (рис.19.)
1	Гп	
2	CaГ	
3	Сц	

Строение данной системы при 25 °С рассмотрено, также, в работе [82].

3.3. Четырехкомпонентная система Na,Ca//SO₄,HCO₃-H₂O

Данная четырехкомпонентная, взаимная система включает следующие трехкомпонентные системы: NaHCO₃-Na₂SO₄-H₂O; NaHCO₃-Ca(HCO₃)₂-H₂O; Ca(HCO₃)₂-CaSO₄-H₂O; Na₂SO₄-CaSO₄-H₂O. Характерные для них невариантные точки с соответствующими равновесными твёрдыми фазами взяты из работ [70, 71] и представлены в таблице 24.

Нонвариантные точки системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C на уровне трехкомпонентного состава

Система	Нонвариантная точка	Равновесные твёрдые фазы
$\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$	E_1^3	Нх + Мб
$\text{NaHCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$	E_2^3	СаГ + Нх
$\text{Ca(HCO}_3)_2\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	E_3^3	Гп + СаГ
$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	E_4^3	Мб + Гб
	E_5^3	Гб + Гп

По этим данным построена диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C уровня трехкомпонентного состава в виде развернутой призмы (рис.20.).

Для прогнозирования фазовых равновесий в данной системе на уровне четырехкомпонентного состава были использованы данные работ [70,71].

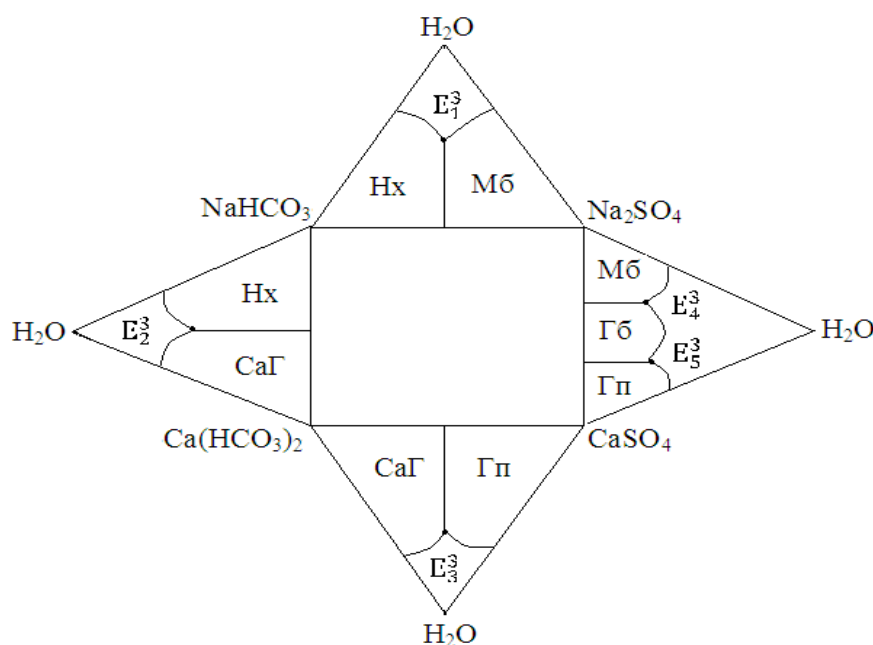


Рисунок 20. «Развёртка» диаграммы фазовых равновесий системы

$\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C на уровне трехкомпонентного состава

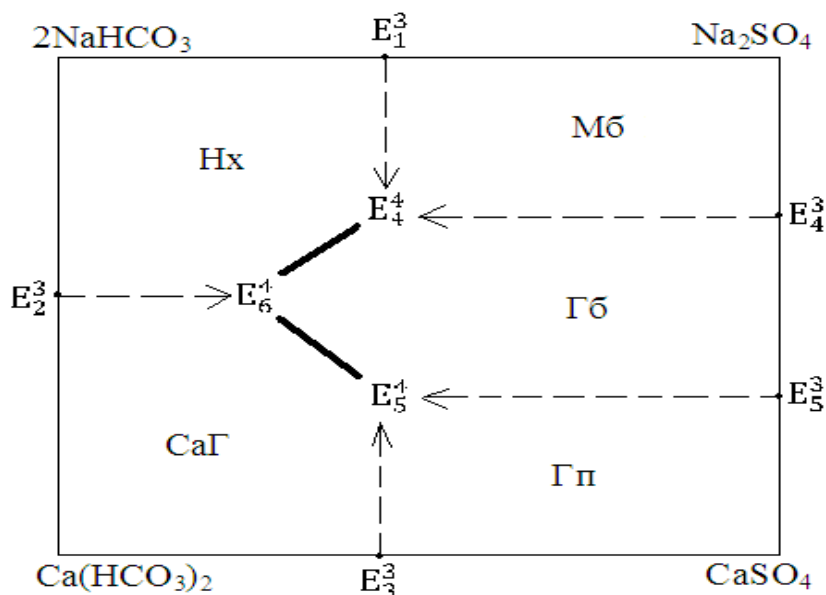
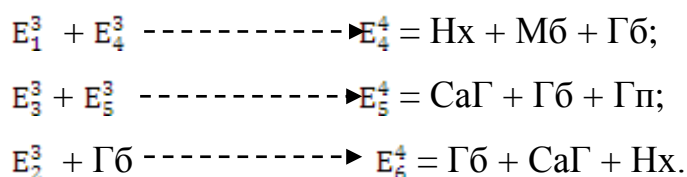


Рисунок 21. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,HCO₃-H₂O при 25 °С на уровне четырёхкомпонентного состава

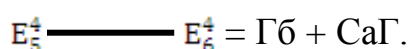
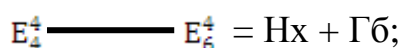
На рисунке 21. приведена схематическая [21] замкнутая диаграмма фазовых равновесий четырехкомпонентной системы Na,Ca//SO₄,HCO₃-H₂O при 25 °С на уровне четырехкомпонентного состава на основе литературных данных и с применением метода трансляции. Она проецирована на основе призмы, которая была использована для изображения диаграммы фазовых равновесий исследуемой системы на уровне трехкомпонентного состава (рис. 20). На ней отражены все возможные геометрические образы: 3 невариантных точек, 5 дивариантных полей и 7 моновариантных кривых, которые имеют различную природу образования [22-24].

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



Таким образом, из 3 невариантных точек, характерных для системы Na,Ca//SO₄,HCO₃-H₂O при 25 °С, две (E₄⁴ и E₅⁴) образованы по типу «сквозной» трансляции, а одна невариантная точка «односторонней» трансляции. Как видно из рисунка, все элементы строения диаграммы исследуемой системы замкнуты, что является основным показателем достоверности построенной диаграммы. Строение данной системы при 25 °С обсуждено, также, в работах [75,81,83-86].

Фазовый состав моновариантных кривых, образованных в результате трансляции невариантных точек уровня трехкомпонентного состава, идентичен фазовому составу соответствующих невариантных точкам, из которых они транслированы. Фазовый состав равновесных твёрдых фаз моновариантных кривых, проходящих между четверными невариантными точками, таков:



Контур дивариантных полей кристаллизующихся индивидуальных твёрдых фаз приведены в таблице 25.

Таблица 25.

Равновесные твёрдые фазы и контуры дивариантных полей системы Na,Ca//SO₄,HCO₃-H₂O при 25 °С

№ п/п	Равновесные твёрдые фазы полей	Контур полей на диаграмме (рис.21.)
1.	Нх	
2.	СаГ	
3.	Мб	

1	2	3
4.	Гб	
6.	Гп	

Анализ строения диаграммы фазовых равновесий исследуемой системы показывает, что поле кристаллизации глауберита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$) граничит со всеми полями кристаллизации других равновесных фаз. Это указывает на широкое распространение поля кристаллизации глауберита, по сравнению с полями кристаллизации других равновесных фаз в приведенных условиях, в связи с её малой растворимостью.

Сопоставление количества геометрических образов исследуемой системы при температурах 0 и 25 °С показывают следующее:

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

3.4. Четырехкомпонентная система $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Данная четырехкомпонентная система включает следующие трехкомпонентные системы: $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Согласно работ [70,71] трехкомпонентные системы хорошо изучены экспериментально и для них обнаружены следующие нонвариантные точки (табл.26.).

Таблица 26.

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

Система	Нонвариантная точка	Равновесные твёрдые фазы
Na ₂ SO ₄ -Na ₂ CO ₃ -H ₂ O	E ₁ ³	Мб + С·10
Na ₂ SO ₄ -CaSO ₄ -H ₂ O	E ₂ ³ E ₃ ³	Гб + Мб Гп + Гб
CaSO ₄ -CaCO ₃ -H ₂ O	E ₄ ³	Сц + Гп
Na ₂ CO ₃ -CaCO ₃ -H ₂ O	E ₅ ³ E ₆ ³	С·10 + Гл Гл + Сц

Как показывает сравнение с изотермой 0°С, исследуемой системы (см. гл. 2. табл. 14), количество нонвариантных точек увеличилось от 3 до 4. Это связано с тем, что в трехкомпонентной системе Na₂SO₄-CaSO₄-H₂O повышение температуры способствует образованию новой равновесной твёрдой фазы – Гб, что согласно основным принципам физико-химического анализа [1], приводит к появлению соответствующих геометрических образов на диаграмме. Поле её кристаллизации расположено между полями кристаллизации Мб и Гб. Вследствие образования этой новой равновесной твёрдой фазы в системе Na₂SO₄-CaSO₄-H₂O появляется новая нонвариантная точка, что видно из рисунка 22.

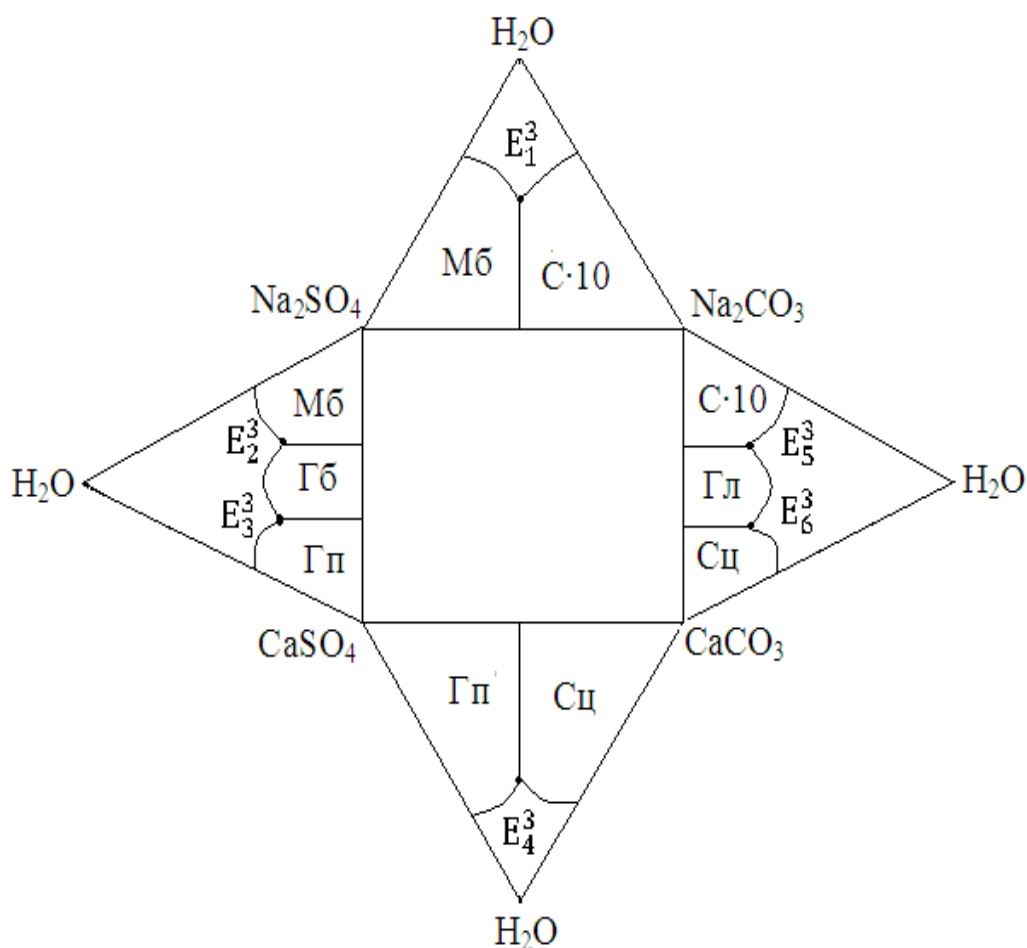
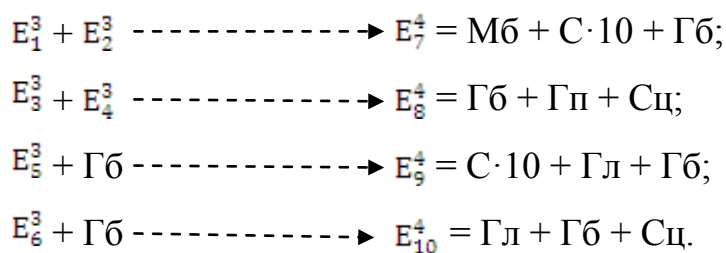


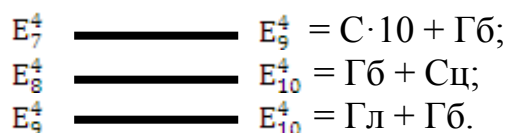
Рисунок 22. «Развёртка» диаграммы фазовых равновесий системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C на уровне трехкомпонентного состава

При трансляции этих точек на уровень четырехкомпонентного состава в виде моновариантных кривых и взаимном пересечении последних, согласно [22, 23-64] образуются следующие невариантные точки уровня четырехкомпонентного состава с равновесными твердыми фазами:



Как видно, из 4 невариантных точек уровня четырехкомпонентного состава две (E_7^4 , E_8^4) образованы в результате «сквозной», а две (E_9^4 , E_{10}^4) в результате «односторонней» трансляции [22-24].

На рисунке 23 приведена схематическая диаграмма фазовых равновесий системы $Na, Ca // SO_4, CO_3 - H_2O$ на уровне четырехкомпонентного состава при $25^\circ C$, построенная методом трансляции. На ней согласно принципу совместимости, совмещены элементы строения диаграммы исследуемой системы на уровнях четырехкомпонентного и трехкомпонентного составов. На ней кроме вышеизложенных невариантных точек тринасыщения, также отображено наличие 6 дивариантных полей однонасыщения индивидуальными твердыми фазами (Мб, Гб, Гп, Гл, Сц и С·10) и 9 моновариантных кривых двунасыщения. Моновариантные кривые имеют двойное происхождение. Шестеро из них образованы в результате трансляции невариантных точек уровня трехкомпонентного состава на уровень четырехкомпонентного состава и отмечены пунктирными линиями. Фазовый состав осадков этих моновариантных кривых идентичен фазовому составу осадков невариантных точек уровня трехкомпонентного состава, из которых они транслированы. Три моновариантные кривые проходят между невариантными точками области четырехкомпонентного состава, которые отображены в виде жирных сплошных линий и имеют следующий фазовый состав осадков:



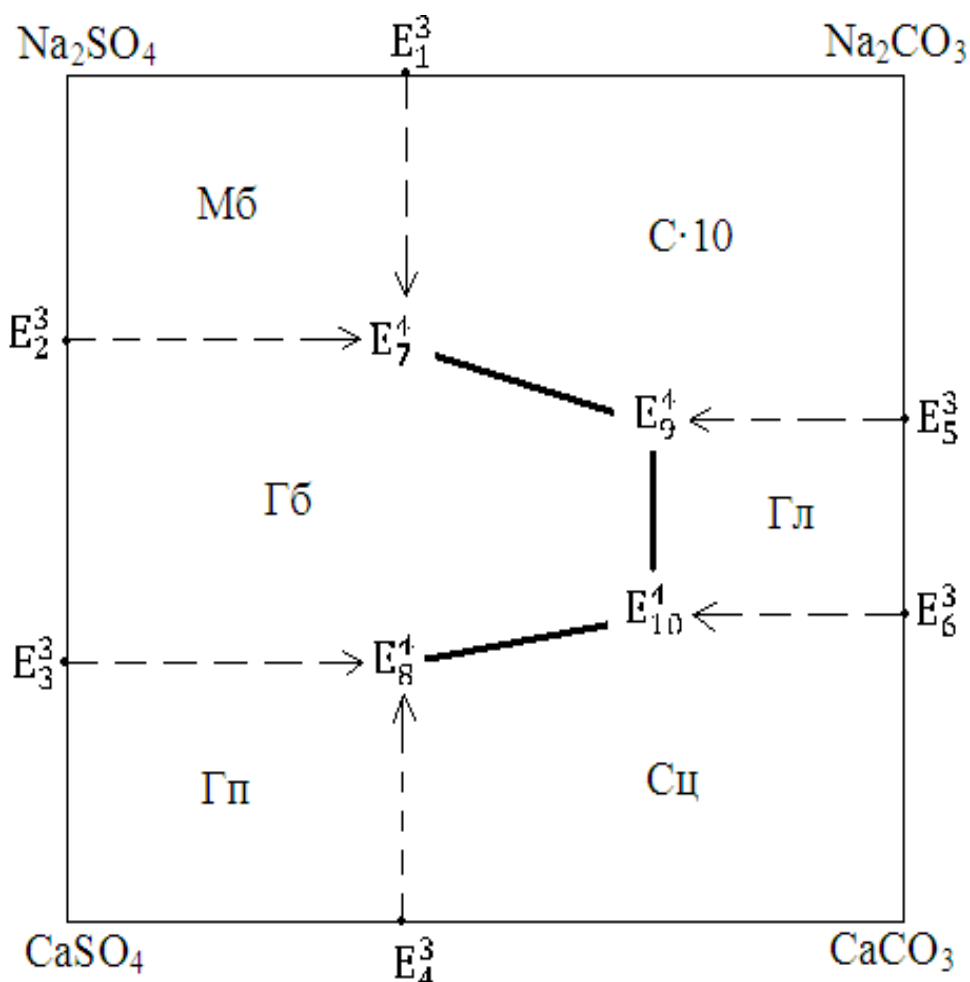


Рисунок 23. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C на уровне четырёхкомпонентного состава

Анализ структуры построенной диаграммы фазовых равновесий исследуемой системы при 25°C показывает, что поле кристаллизации глауберита (Гб) граничит с полями кристаллизации всех остальных индивидуальных равновесных твёрдых фаз системы. Это указывает на то, что данное поле занимает значительную часть исследуемой системы при 25°C .

Контур дивариантных полей кристаллизации индивидуальных твердых фаз системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C приведены на диаграммах (табл. 27).

Таблица 27.

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

№ п/п	Равновесные твёрдые фазы	Контур полей кристаллизации (рис.23.)
1.	Мб	
2.	Гб	
3.	Гп	
4.	С·10	
5.	Гл	
6.	Сц	

Строение системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C рассмотрено также в работах [81-97].

3.5. Четырехкомпонентная система Na,Ca//CO₃,HCO₃–H₂O

Данная четырехкомпонентная система включает следующие трехкомпонентные системы: Na₂CO₃–NaHCO₃–H₂O; Na₂CO₃–CaCO₃–H₂O; CaCO₃–Ca(HCO₃)₂–H₂O и NaHCO₃–Ca(HCO₃)₂–H₂O. Согласно работ [70,71], кроме систем CaCO₃–Ca(HCO₃)₂–H₂O и NaHCO₃–Ca(HCO₃)₂–H₂O они хорошо изучены экспериментально методом растворимости и для них обнаружены соответствующие невариантные точки с характерными для них равновесными твердыми фазами (табл. 28). Строение остальных трёхкомпонентных систем принято как простое эвтоническое с одной невариантной точкой.

Таблица 28

Невариантные точки системы Na,Ca//CO₃,HCO₃–H₂O при 25 °С на уровне трехкомпонентного состава

Система	Невариантная точка	Равновесные твёрдые фазы
Na ₂ CO ₃ –NaHCO ₃ –H ₂ O	E ₁ ³ E ₂ ³	С·10 + Тр Тр + Нх
Na ₂ CO ₃ –CaCO ₃ –H ₂ O	E ₃ ³ E ₄ ³	С·10 + Гл Гл + Сц
CaCO ₃ –Ca(HCO ₃) ₂ –H ₂ O	E ₅ ³	Сц + СаГ
NaHCO ₃ –Ca(HCO ₃) ₂ –H ₂ O	E ₆ ³	СаГ + Нх

Как видно, по сравнению с изотермой 0 °С (см. табл. 12.) число невариантных точек в системе Na,Ca//CO₃,HCO₃–H₂O на одно больше. Это связано с тем, что в трехкомпонентной системе Na₂CO₃–NaHCO₃–H₂O повышение температуры привело к образованию новой равновесной твёрдой фазы Троны (Тр), что согласно основным принципам физико-химического анализа [1], приводит к появлению соответствующих геометрических образов на диаграмме при 25 °С в трехкомпонентной системе Na₂CO₃–NaHCO₃–H₂O. Поле кристаллизации Троны расположено между полями кристаллизации С·10 и Нх.

На рисунке 24 приведена диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Na,Ca//CO}_3,\text{HCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ на уровне трехкомпонентного состава при 25°C в виде четырехгранной развернутой призмы. На этом уровне компонентности она характеризуется 6 невариантными точками.

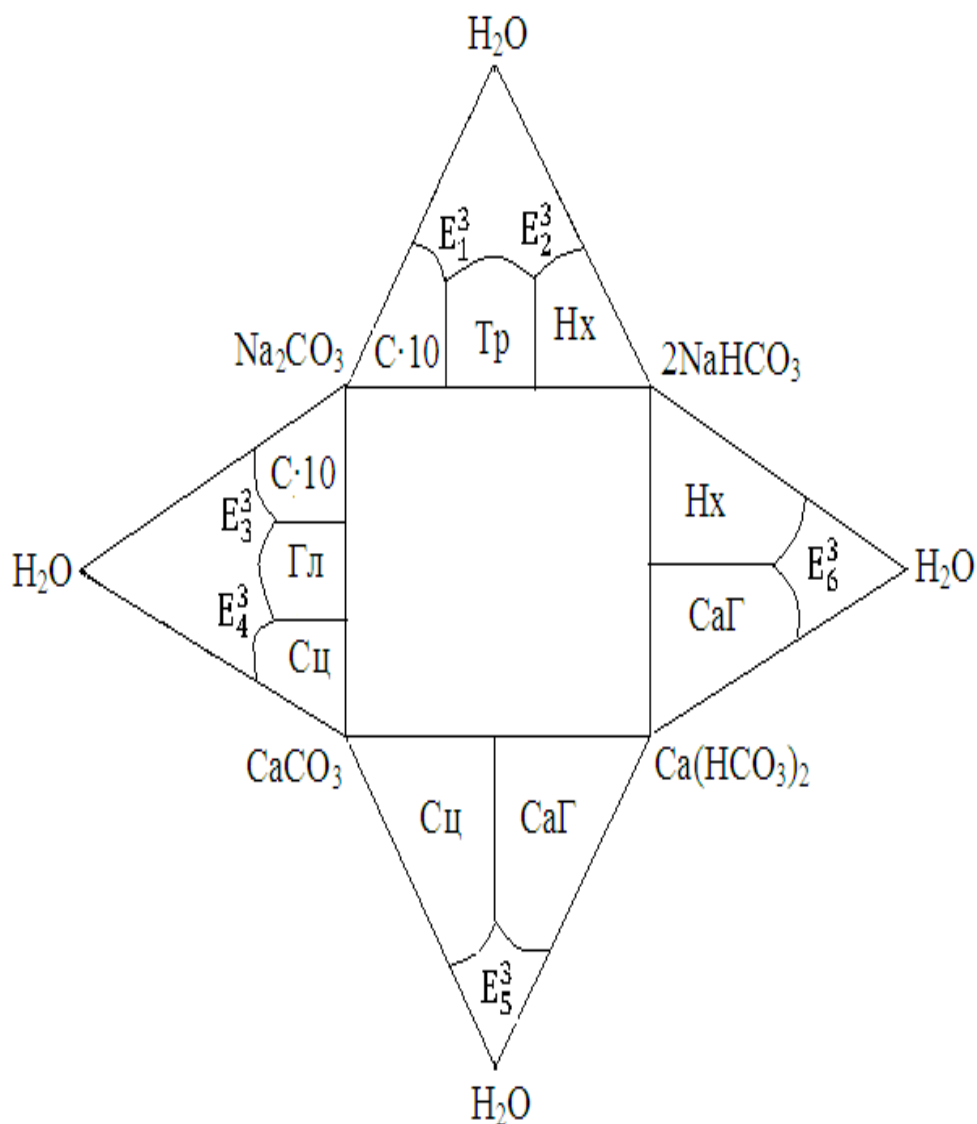
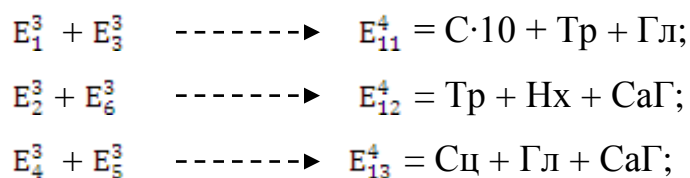
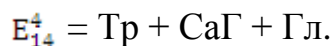


Рис. 3.9. «Развёртка» диаграммы фазовых равновесий системы $\text{Na,Ca//CO}_3,\text{HCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 25°C на уровне трехкомпонентного состава

«Сквозная» трансляция тройных невариантных точек системы $\text{Na,Ca//CO}_3,\text{HCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ на уровень четырехкомпонентного состава приводит к образованию следующих четверных невариантных точек с равновесными твёрдыми фазами:



Для замыкания дивариантных полей с равновесными твёрдыми фазами Тр, Гл и СаГ методом «промежуточной» трансляции была найдена невариантная точка с равновесными твёрдыми фазами:



Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//CO₃,HCO₃-H₂O на уровне четырехкомпонентного состава приведена на рисунке 25.

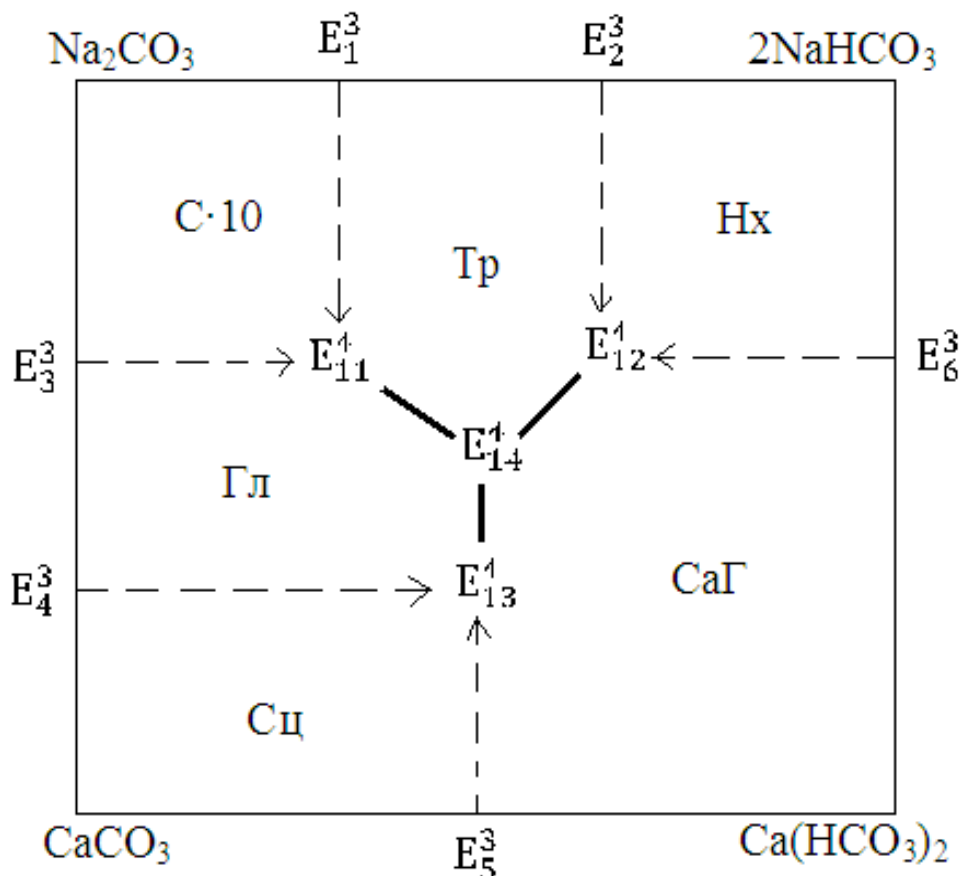
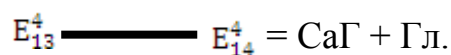
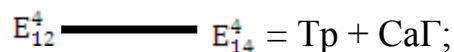
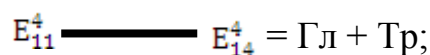


Рисунок 25. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//CO₃,HCO₃-H₂O при 25 °С на уровне четырехкомпонентного состава

На ней совмещены элементы строения системы на уровнях трех –и четырехкомпонентного составов. На диаграмме кроме положения невариантных точек, также отражены контуры дивариантных полей и моновариантных кривых. Из 9 моновариантных кривых 6 образованы в результате трансляции невариантных точек уровня трехкомпонентного состава на уровень четырехкомпонентного состава, и на диаграмме (рис. 25) отмечены пунктирными линиями. Их фазовый состав осадков идентичен фазовому составу осадков невариантных точек уровня трехкомпонентного состава из которого они транслированы. Три моновариантные кривые проходят между невариантными точками уровня четырехкомпонентного состава и на диаграмме (рис.25) отображены в виде жирных сплошных линий. Эти моновариантные кривые имеют следующий фазовый состав осадков:



Контуры дивариантных полей кристаллизирующихся индивидуальных твердых фаз системы Na,Ca//CO₃,HCO₃-H₂O изображены на диаграмме (табл. 29).

Таблица 29

Равновесные твердые фазы и контуры дивариантных полей системы Na,Ca//CO₃,HCO₃-H₂O при 25 °С

№ п/п	Равновесные твёрдые фазы	Контуры полей кристаллизации (рис.25.)
1.	С·10	
2.	Гл	

1	2	3
3.	Сц	<p>Diagram for CaCO₃ showing invariant points E₄³, E₁₃⁴, and E₅³. A solid line connects CaCO₃ to E₅³. Dashed lines connect E₄³ to E₁₃⁴ and E₄³ to E₅³. A dashed line also connects E₅³ to E₁₃⁴.</p>
4.	Тр	<p>Diagram for Tr showing invariant points E₂³, E₁₂⁴, E₁₄⁴, and E₁₁⁴. Solid lines connect E₂³ to E₁₂⁴ and E₁₁⁴ to E₁₄⁴. Dashed lines connect E₂³ to E₁₂⁴ and E₁³ to E₁₁⁴.</p>
5.	Нх	<p>Diagram for Нх showing invariant points E₂³, E₁₂⁴, and E₆³. A solid line connects E₂³ to NaHCO₃. A solid line connects NaHCO₃ to E₆³. Dashed lines connect E₂³ to E₁₂⁴ and E₆³ to E₁₂⁴.</p>
6.	СаГ	<p>Diagram for СаГ showing invariant points E₁₄⁴, E₁₂⁴, E₆³, and E₁₃⁴. Solid lines connect E₁₄⁴ to E₁₂⁴ and E₆³ to Ca(HCO₃)₂. Dashed lines connect E₆³ to E₁₂⁴ and E₅³ to E₁₃⁴.</p>

Как видно из диаграммы фазовых равновесий системы Na,Ca//CO₃,HCO₃-H₂O (рис. 25), поле кристаллизации Гл (Na₂CO₃·CaCO₃·5H₂O) граничит с четырьмя из пяти полями кристаллизации равновесных твердых фаз. Это означает, что поле кристаллизации Гл занимает значительную часть исследуемой системы в приведенных условиях. Строение системы Na,Ca//CO₃,HCO₃-H₂O при 25 °С рассмотрено также в работах [77-81-85-87,88].

3.6. Пятикомпонентная система Na,Ca//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O

Приведенные выше данные о состоянии фазовых равновесий исследуемой системы показывают, что она на уровне четырехкомпонентного состава характеризуется следующими инвариантными точками с соответствующим фазовым составом осадков (табл. 30).

Таблица 30.

Нонвариантные точки системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C на уровне четырехкомпонентного состава

Система	Нонвариантная точка	Равновесные твёрдые фазы
$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$	E_1^4	Нх + Мб + Тр
	E_2^4	Мб + Тр + С·10
$\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$	E_3^4	Гп + СаГ + Сц
$\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$	E_4^4	Нх + Мб + Гб
	E_5^4	СаГ + Гб + Гп
	E_6^4	Гб + Нх + СаГ
$\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$	E_7^4	Мб + С·10 + Гб
	E_8^4	Гп + Гб + Сц
	E_9^4	Гб + С·10 + Гл
	E_{10}^4	Гл + Гб + Сц
$\text{Na,Ca//CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$	E_{11}^4	С·10 + Тр + Гл
	E_{12}^4	Тр + Нх + СаГ
	E_{13}^4	Сц + Гл + СаГ
	E_{14}^4	Тр + СаГ + Гл

Как видно из представленной таблицы 30. в пятикомпонентной системе $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C на уровень четырехкомпонентного состава реализуется 14 нонвариантных точек.

На рис. 26 приведена солевая часть диаграммы фазовых равновесий системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ на уровне четырехкомпонентного состава. Для изображения системы использована «развёртка» призмы, где удаётся совместить элементы строения исследуемой системы на уровнях 4-х и 5-и компонентного составов.

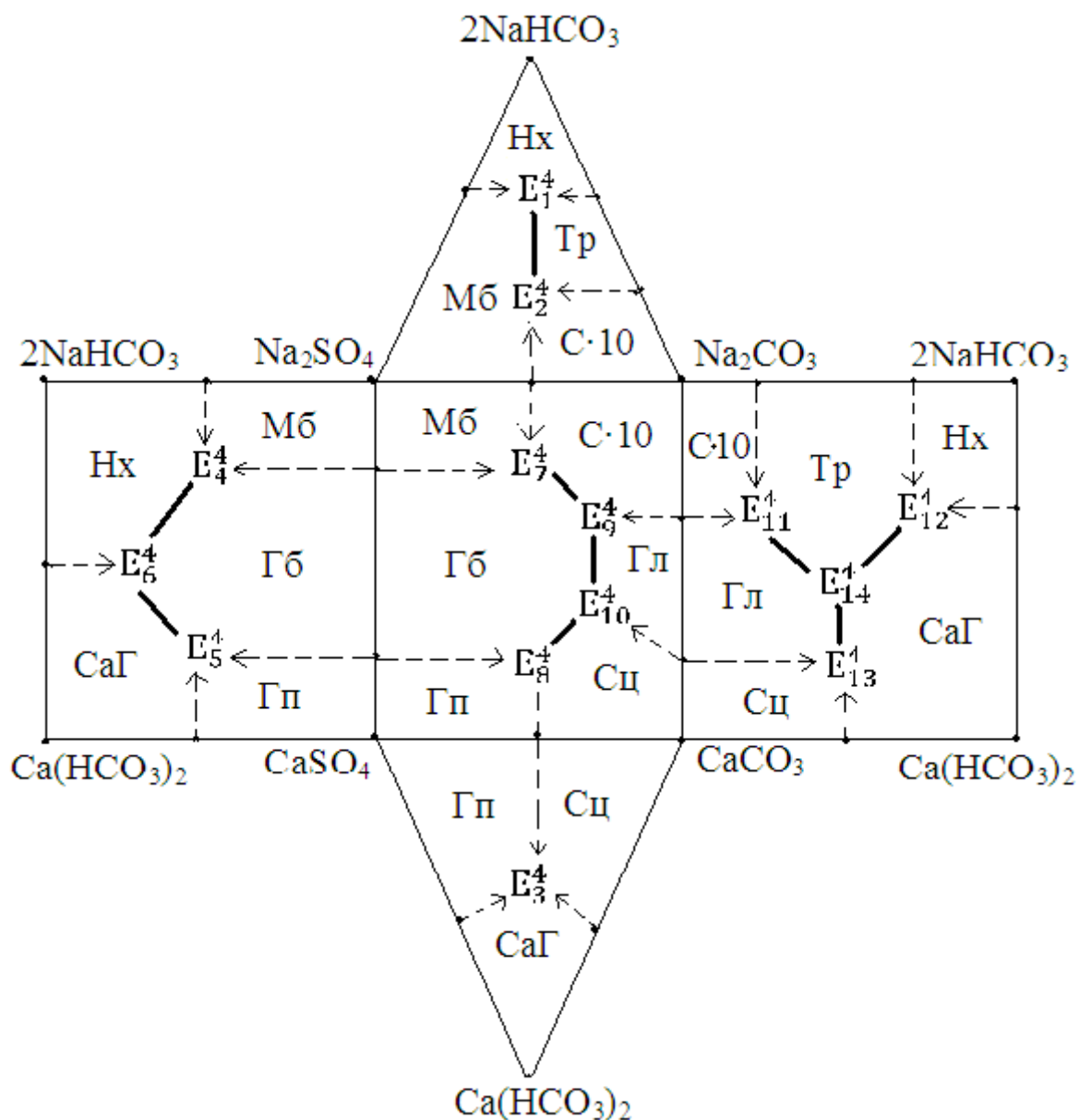


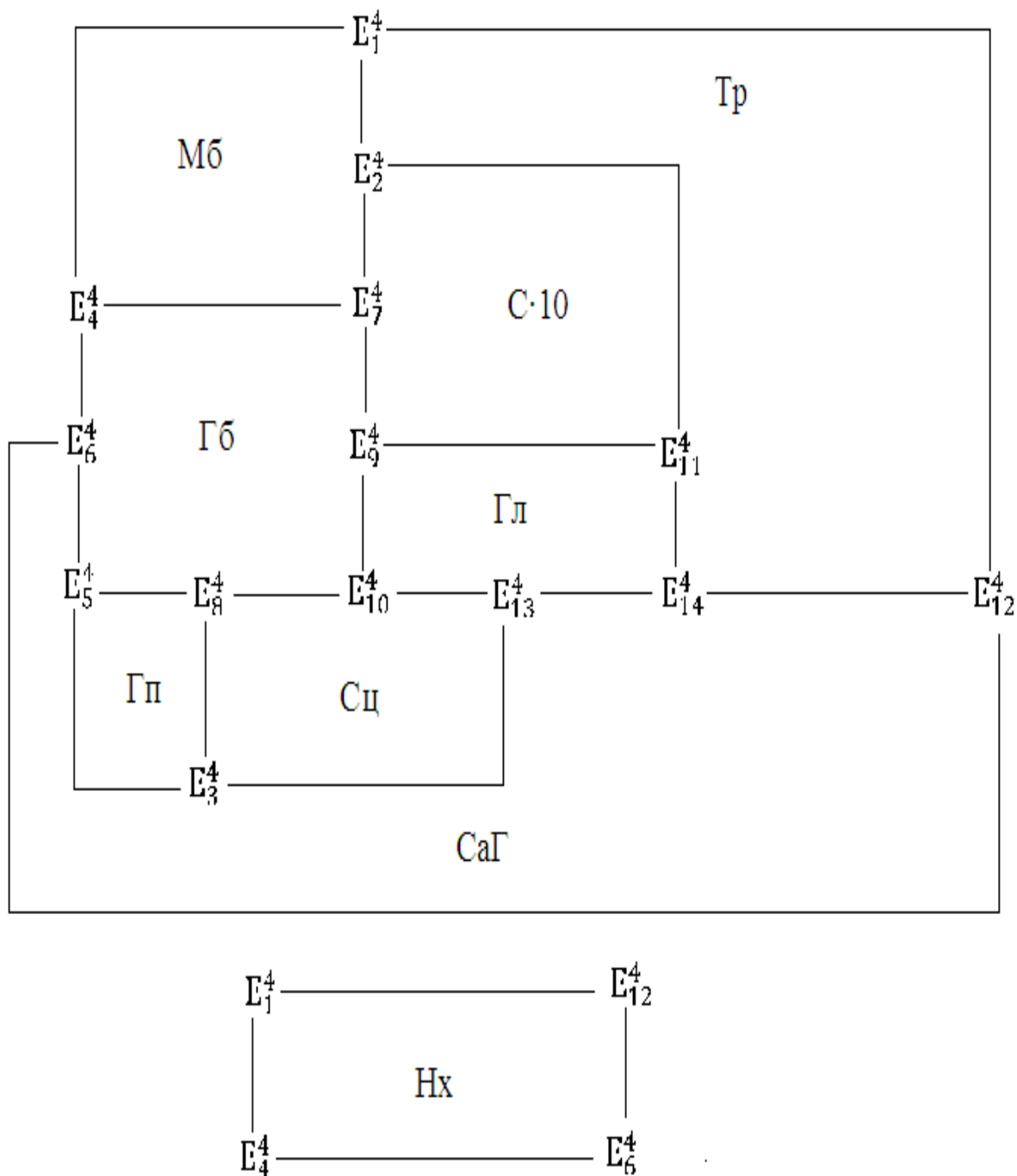
Рисунок 26. Диаграмма фазовых равновесий системы

$\text{Na, Ca//SO}_4, \text{CO}_3, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C на уровне

четырёхкомпонентного состава в виде «развертки» призмы.

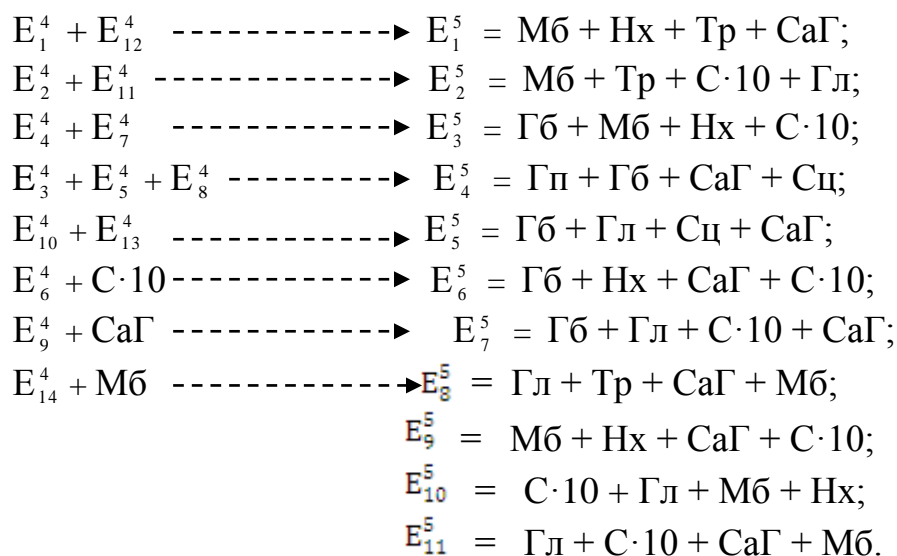
Так как некоторые равновесные твёрдые фазы исследуемой системы кристаллизуются более чем в одной четырехкомпонентной системе, то объединение их полей намного упрощает строение диаграммы и при этом не снижает её информативность. Такая

схематическая диаграмма фазовых равновесий [89] исследуемой системы при 25 °С приведена на рисунке 27.



Рисунке 27. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы $Na, Ca // SO_4, CO_3, HCO_3 - H_2O$ при 25 °С на уровне четырёхкомпонентного состава

Трансляция невариантных точек уровня четырехкомпонентного состава, согласно методике описанной в работах [22,23], даёт следующие невариантные точки уровня пятикомпонентного состава:



Как видно, из 11 обнаруженных пятерных невариантных точек, 5 образованы в результате «сквозной» трансляции невариантных точек уровня четырехкомпонентного состава, 3 невариантные точки в результате «односторонней» трансляции и 3 – «промежуточной» трансляции на уровень пятикомпонентного состава.

На рисунке 28 приведена схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O при 25 °С, построенной методом трансляции на уровне пятерного состава, с учетом всех обнаруженных невариантных точек.

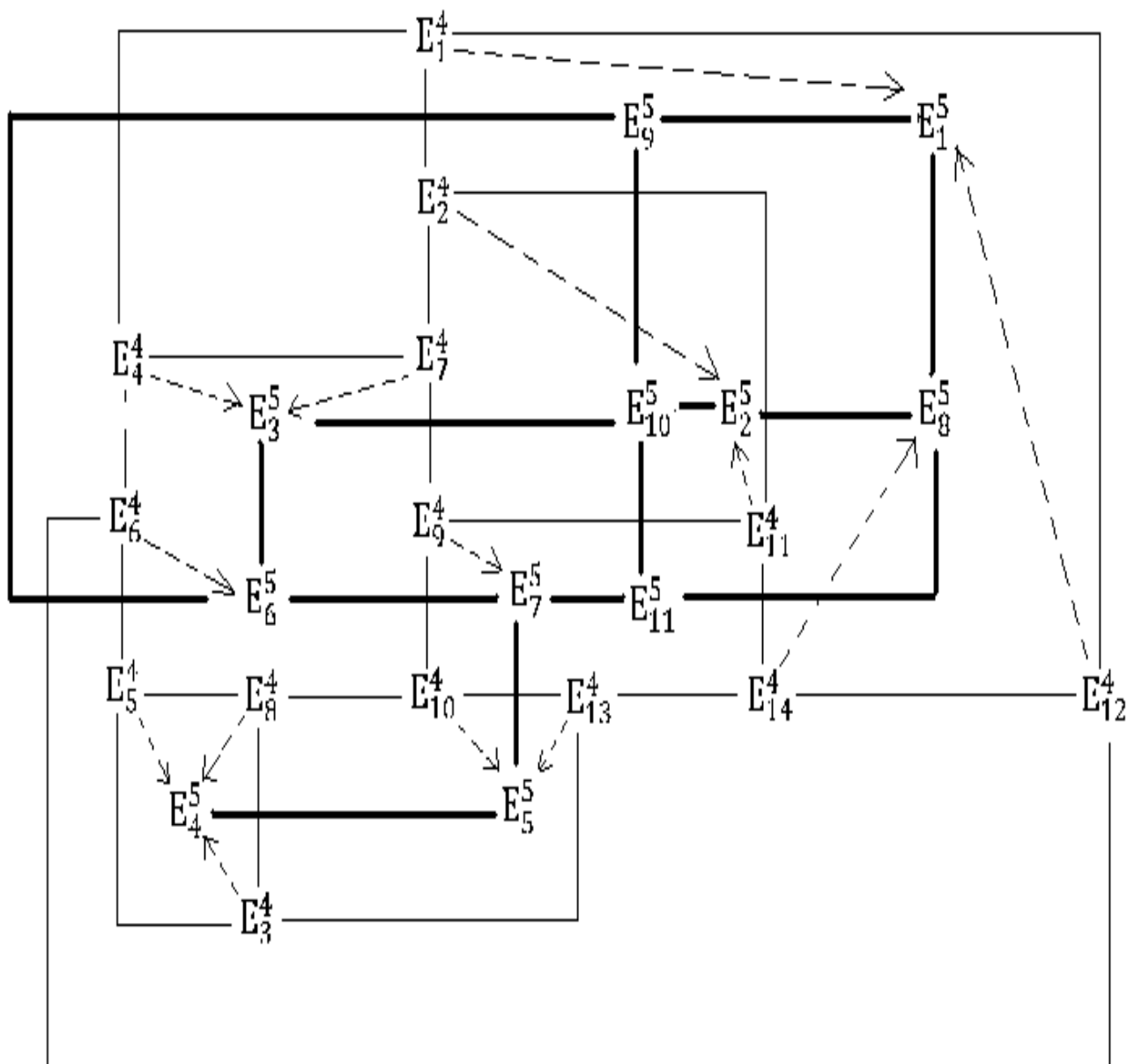


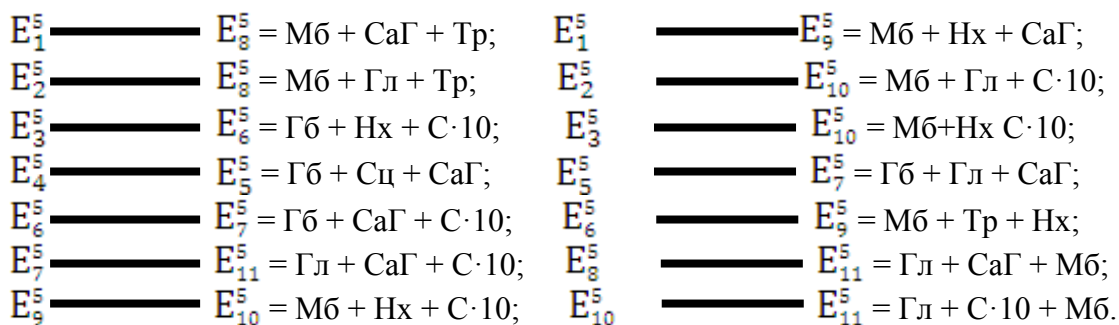
Рисунок 28. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы

$\text{Na, Ca} // \text{SO}_4, \text{CO}_3, \text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C на уровне

пятикомпонентного состава, построенной методом трансляции

На ней совмещены элементы строения частных четырехкомпонентных систем и общей пятикомпонентной системы, что и требует принцип совместимости [12]. Анализ структуры построенной диаграммы показывает, что она на уровне пятикомпонентного состава кроме 11 нонвариантных точек, фазовый состав осадков которых приведен выше, характеризуется также наличием 34 моновариантных

кривых, из которых 20 образованы в результате трансляции неинвариантных точек уровня четырехкомпонентного состава. Их фазовый состав осадков идентичен фазовому составу осадков соответствующих неинвариантных точек уровня четырехкомпонентного состава, которые приведены выше. 14 моновариантные кривые, проходящие между неинвариантными точками уровня пятикомпонентного состава, имеют следующий фазовый состав осадков:



Исследуемая система на уровне пятикомпонентного состава характеризуется наличием 32 дивариантных полей, 31 из которых образованы в результате трансляции моновариантных кривых уровня четырехкомпонентного состава на уровень пятикомпонентного состава, а одна как результат о контурирования поверхности системы неинвариантными точками и моновариантными кривыми уровня пятикомпонентного состава. Контурные дивариантных полей, на построенной методом трансляции диаграмме фазовых равновесий исследуемой системы при 25 °С, представлены в таблице 31.

Фрагментация схематических диаграмм фазовых равновесий, построенных методом трансляции, позволит проанализировать и предсказать пути кристаллизации солей в многокомпонентных смесях на основе состава последних их первоначального выделившихся твёрдых фаз, что крайне важно при разработке технологии переработки таких многокомпонентных смесей. Строение системы Na,Ca//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O при 25 °С рассмотрено, также, в работе [89].

Таблица 31.

Равновесные твёрдые фазы и контуры дивариантных полей
системы Na,Ca//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O при 25⁰C

Равновесные твёрдые фазы полей	Контур полей на диаграмме (рис.28.)	Равновесные твёрдые фазы полей	Контур полей на диаграмме (рис.28)
1	2	3	4
Мб+Тр		Мб+Нх	
Тр+Нх		С·10+Мб	
Тр+С·10		СаГ+Гп	
Гп+Сц		Сц+СаГ	
Мб+Гб		Нх+Гб	
Гб+СаГ		Гб+Гп	

Продолжение таблицы 31.

1	2	3	4
CaГ+Hx		Гб+C·10	
Сц+Гб		С·10+Гл	
Гб+Гл		Гл+Сц	
Тр+Гл		CaГ+Тр	
CaГ+Гл		Гл+Мб	

ГЛАВА IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В НОНВАРИАНТНЫХ ТОЧКАХ, НАЙДЕННЫХ МЕТОДОМ ТРАНСЛЯЦИИ

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

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

Экспериментальное определение положения невариантных точек, установленных методом трансляции, осуществляется несколькими путями. Один из таких путей, названных «методом донасыщения», рассмотрен в работе [90]. Сущность метода заключается в том, что раствор, отвечающий невариантной точке n – компонентной системы, постепенно донасыщается последующей твёрдой фазой, характерной для $n+1$ компонентной системы. Для примера рассмотрим четырехкомпонентную систему эвтонического типа $A - B - C - D$ (где D растворитель, например, H_2O), схематическая диаграмма фазовых равновесий солевой части которой представлена на рисунке 29.

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

Первый вариант. Если исходная n компонентная (в данном случае трехкомпонентная) система является $A - B - D$ (H_2O), то для установления положения E в данную систему, содержащую две равновесные твёрдые фазы (A и B) постепенно добавляют твёрдую фазу C (указано стрелкой e_3E) до выпадения её в осадок совместно с A и B , затем определяют состав насыщенного раствора, отвечающего условиям совместной кристаллизации всех равновесных твёрдых фаз ($A + B + C$).

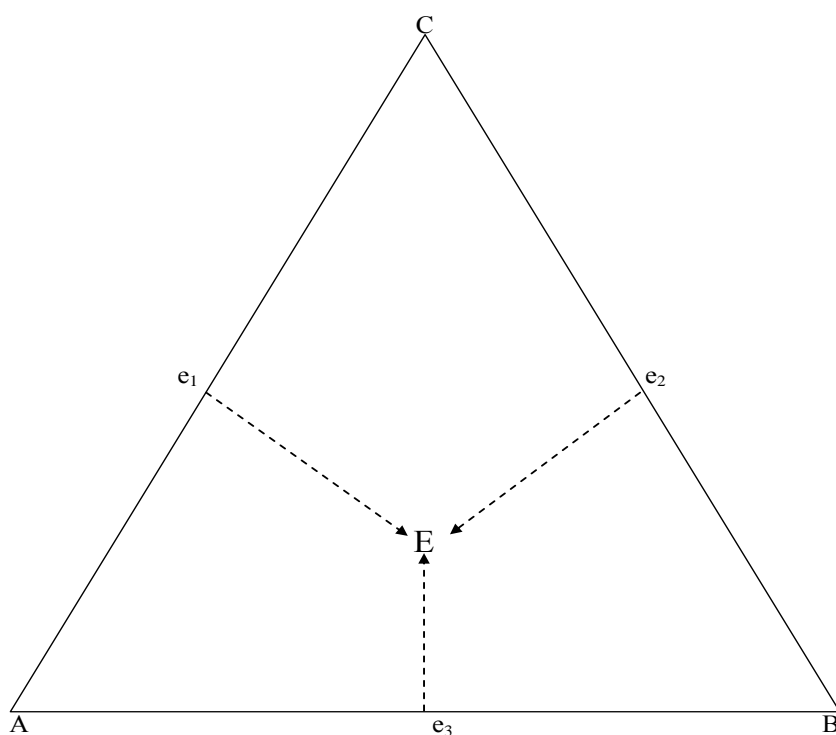


Рисунок 29. Солевая часть диаграммы фазовых равновесий системы $A - B - C - D$ (D - растворитель), когда между компонентами отсутствует взаимодействие

Второй вариант. Если исходная n компонентная система является $A - C - D$ (H_2O), то для установления положения невариантной точки E в данную систему, содержащую равновесные твёрдые фазы A и C , постепенно добавляют твёрдую фазу B (указано стрелкой e_1E) до

выпадения её в осадок совместного с В и С и затем определяют состав насыщенного раствора, отвечающего условиям совместной кристаллизации А, В и С, который должен быть идентичным или близким составу, найденного по первому варианту.

Третий вариант. Если исходная n компонентная система является В – С – Д (H_2O), то для установления положения инвариантной точки Е в данную систему, содержащую равновесные фазы В и С, постепенно добавляют твёрдую фазу А (указано стрелкой e_2E) до выпадения её в осадок в качестве третьей равновесной фазы и затем определяют состав насыщенного всеми тремя твёрдыми фазами раствора. В данном случае, также, найденный состав должен быть идентичным или близким к найденным для 1-го и 2-го вариантов.

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

Если между компонентами системы имеет место химическое взаимодействие с образованием новых фаз (сольваты, гидраты, двойные или смешанные соли), то строение диаграммы усложняется, хотя варианты экспериментального определения положения инвариантных точек не претерпевает существенных изменений. Такой ход эксперимента рассмотрим на примере четырехкомпонентной системы А – В – С – Д (H_2O), когда в результате химического взаимодействия между компонентами А и В возможно образование соединения S. Схематическое строение солевой части диаграммы фазовых равновесий такой системы представлено на рисунке 30.

Как видно из этого рисунка 30, такая система характеризуется двумя невариантными точками (E_1 и E_2), положение которых на диаграмме устанавливаются следующим образом.

а) Для невариантной точки E_1

Первый вариант. Если исходной системой является $A - C - D$ (H_2O), то для установления положения невариантной точки E_1 , в данную систему с равновесными твёрдыми фазами A и C постепенно добавляется соединение S (указано стрелкой e_1E_1), пока оно совместно с веществами A и C не выпадает в осадок, а, затем, определяют равновесную концентрацию насыщенного этими тремя твёрдыми фазами раствора.

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

Третий вариант. Готовят отдельно насыщенные растворы, содержащие соответственно, равновесные фазы $A + C$ (точка e_1) и $C + S$ (точка e_3), их смешивают, достигают равновесного состояния и устанавливают состав полученного раствора, который является равновесным для конгломерата фаз $A + S + C$. Найденный состав насыщенного раствора должен быть идентичным или близким к составу насыщенных растворов, установленных по первому и второму вариантам.

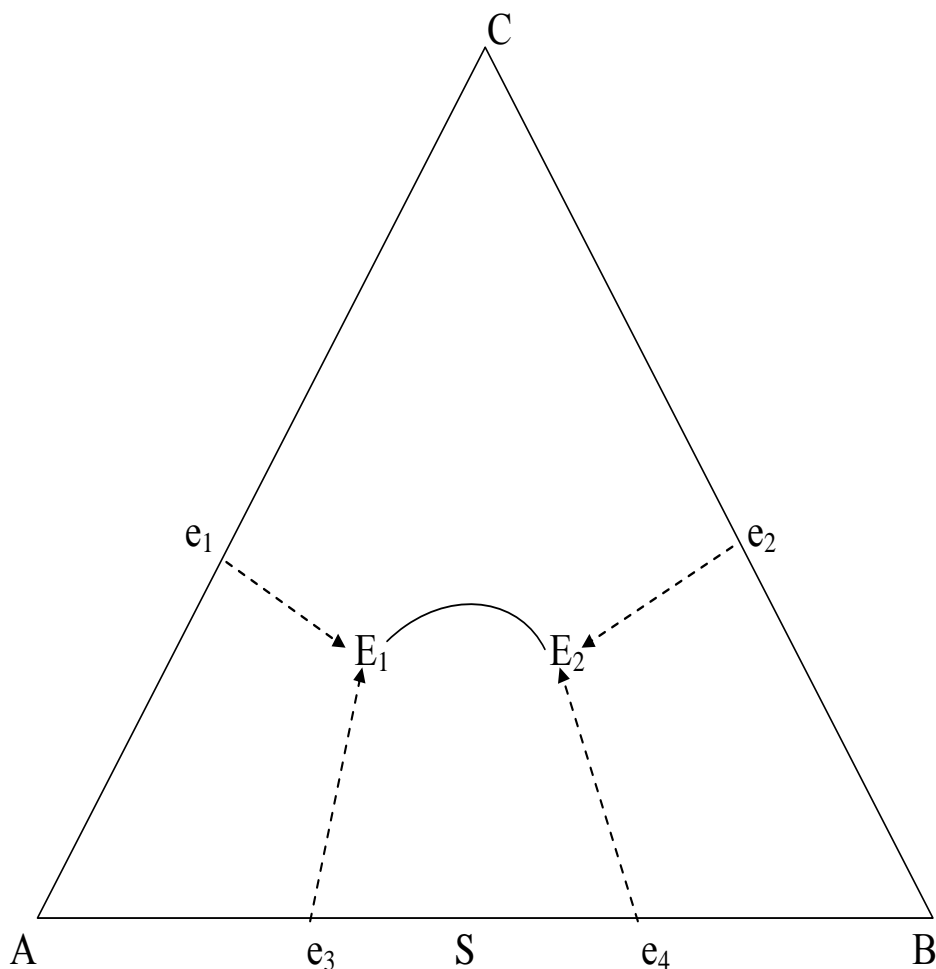


Рисунок 30. Солевая часть диаграммы фазовых равновесий системы А – В – С – Д (Д - растворитель), когда между компонентами А и В имеет место химическое взаимодействие с образованием соединения S

б) Для невариантной точки E_2

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

Второй вариант. Если исходной системой является А – В – Д (H_2O), то для установления положения невариантной точки E_2 , в данную систему с равновесными фазами В и S постепенно добавляют компонент С (указано стрелкой e_4E_4), пока наряду с фазами В и S в осадок не выпадает твёрдая фаза С. Затем систему приводят в равновесие и устанавливают состав насыщенного этими тремя фазами раствора. Этот состав должен быть идентичным или близким к составу раствора, найденного по первому варианту.

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

Следует отметить, что применимость метода донасыщения апробирован при исследовании растворимости ряд четырёхкомпонентных систем, составляющих шестикомпонентную системы $Na, Ca//SO_4, CO_3, HCO_3, F-H_2O$, с удовлетворительными результатами [91-95].

4. 2. Определение растворимости в невариантных точках системы $CaSO_4-CaCO_3-Ca(HCO_3)_2-H_2O$ при 0 и 25 °С

Как было отмечено в главе 1 в литературе относительно данной системы отсутствуют сведения о растворимости и фазовых равновесиях. В тоже время, она в ряду четверных систем, составляющих исследуемую пятикомпонентную систему $Na, Ca//SO_4, CO_3, HCO_3-H_2O$, занимает особое место, т.к. сведения о растворимости и фазовых равновесиях в ней представляют кроме теоретического, также, и значительный

практический интерес в связи с утилизацией жидких отходов алюминиевого производства.

В главах 2 и 3 рассмотрены фазовые равновесия системы $\text{CaSO}_4\text{--CaCO}_3\text{--Ca(HCO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ при 0 и 25 °С, установленные методом трансляции. В данном разделе обсуждаются результаты выполненных исследований по экспериментальному изучению растворимости в неинвариантных точках, характеризующих её и установленных методом трансляции.

Составными частями данной четырехкомпонентной системы являются сульфаты, карбонаты и гидрокарбонат кальция, которые при 0 и 25 °С кристаллизуются в виде $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Гп), CaCO_3 (Сц), и $\text{Ca(HCO}_3)_2$ (СаГ). Для эксперимента использовали следующие реактивы: $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч); CaCO_3 (ч); $\text{Ca(HCO}_3)_2$ (ч).

Смесь термостатировали с помощью ультратермостата U-8 и перемешивали магнитной мешалкой РД – 09. Кристаллизацию твёрдых фаз наблюдали с помощью микроскопа марки «ПОЛАМ –Р 311» и фотографировали цифровым фотоаппаратом «SONY- DSC-S500». После достижения состояния равновесия (неизменность фазового состава кристаллизующихся осадков) жидкую и твёрдую фазы отделяли с помощью водоструйного вакуумного насоса через обеззоленную (синяя лента) фильтровальную бумагу на воронке Бюхнера. Осадок промывали 96 % этиловым спиртом и перед анализом сушили в сушильном шкафу при температуре 120 °С. Химический анализ жидкой фазы проводили по известным методикам, описанным в работах [98,99] а кристаллооптический анализ согласно [100].

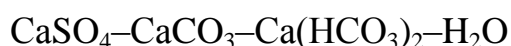
Четырехкомпонентная система $\text{CaSO}_4\text{--CaCO}_3\text{--Ca(HCO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ включает следующие трехкомпонентные системы: $\text{CaSO}_4\text{--CaCO}_3\text{--H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4\text{--Ca(HCO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{CaCO}_3\text{--Ca(HCO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$. Диаграмма фазовых равновесий четырехкомпонентной системы $\text{CaSO}_4\text{--CaCO}_3\text{--Ca(HCO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ впервые была построена нами методом трансляции и рассмотрена в

главах 2 и 3, а также в работах [73, 82]. Согласно полученных методом трансляции данных исследуемая система на уровне трехкомпонентного состава характеризуется тремя невариантными точками, при трансляции которых на уровень четырехкомпонентного состава формируют одну четверную невариантную точку (см. гл. 2 и 3). Растворимость в невариантных точках нами исследована по варианту 3 методики, описанной в разделе 4.1., когда между исходными компонентами отсутствует химическое взаимодействие. Таким образом, для определения растворимости в невариантных точках мы смешивали растворы с равновесными осадками тройных невариантных точек E_1^3 , E_2^3 и E_3^3 до установления равновесия с последующим достижением равновесного состояния по постоянному фазовому составу осадков.

В таблице 32 представлены данные о растворимости в невариантных точках уровня трехкомпонентного состава, взятые из литературы [70,71] и уровня четырехкомпонентного состава, которые получены нами.

Таблица 32.

Растворимость в невариантных точках системы



№ точек	Состав жидкой фазы, масс.%				Фазовый состав осадков
	CaSO ₄	CaCO ₃	Ca(HCO ₃) ₂	H ₂ O	
1	2	3	4	5	6
Изотерма 0 °С					
e ₁	0.176	-	-	99.824	Гп
e ₂	-	0.0031	-	99.996	Сц
e ₃	-	-	0.144	99.856	СаГ
E_1^3	0.0217	0.0014	-	99.964	Гп+Сц
E_2^3	-	0.0014	0.083	99.90	Сц+СаГ
E_3^3	0.0217	-	0.083	99.985	СаГ+Гп
E_1^4	0.0217	0.0014	0.083	99.88	Сц+Гп+СаГ

1	2	3	4	5	6
Изотерма 25 °С					
e_1	0.213	-	-	99.787	Гп
e_2	-	0.0056	-	99.994	Сц
e_3	-	-	0.0160	99.984	СаГ
E_1^3	0.175	0.0038	-	99.821	Гп+Сц
E_2^3	0.186	-	0.0168	99.797	Гп+СаГ
E_3^3	-	0.0046	0.0179	99.977	Сц +СаГ
E_1^4	0.218	0.00535	0.0225	99.754	Гп +Сц +СаГ

На основании данных таблицы 32 нами впервые построена диаграмма растворимости четырехкомпонентной системы $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ при 0 и 25 °С, которая представлена на рисунке 31. Стороны треугольника в данном случае являются координатными остовами трехкомпонентных систем, которые соответствуют 100 % -м составу смеси двух солей, положение фигуративной точки каждой из которых определяется их растворимостью. Положение фигуративной точки смеси четырехкомпонентного состава находится внутри треугольника. Положения нонвариантных точек на диаграмме на основании данных растворимости установлены массцентрическим методом [12].

Изотерма 0°С

Для точки e_1 с равновесной твёрдой фазой Гп

$$\underline{\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}} \quad l \text{ CaSO}_4 = \frac{0,176 \times 197}{0,176 + (99,824 \div 5)} = \frac{34,672}{20,14} = 1,72 \text{ мм.}$$

$$0,176\% + 99,824\% = 100\% \quad l \text{ H}_2\text{O} = \frac{19,96 \times 197}{20,14} = 195,28 \text{ мм.}$$

Для точки e_2 с равновесной твёрдой фазой Сц

CaCO₃-H₂O

$$l \text{ CaCO}_3 = \frac{0,0031 \times 197}{0,0031 + (99,9969 \div 5)} = \frac{0,6107}{20,0} = 0,03 \text{ мм}$$

$$0,0031\% + 99,9969\% = 100\% \quad l \text{ H}_2\text{O} = \frac{19,99 \times 197}{20,0} = 196,99 \text{ мм}$$

Для точки e_3 с равновесной твёрдой фазой CaГ

$$\frac{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}}{0,144 + (99,856 \div 5)} = \frac{15,984}{20,11} = 0,794_{\text{мм}}$$

$$0,144\% + 99,856\% = 100\% \quad l \text{H}_2\text{O} = \frac{19,97 \times 111}{20,11} = 110,23_{\text{мм}}$$

Для точки E_1^3 с равновесными твёрдыми фазами Гп+Сц

$$\left. \begin{array}{l} \text{CaSO}_4 = 0,0217\% \\ \text{CaCO}_3 = 0,0014\% \end{array} \right\} 0,0231\% \quad \left. \begin{array}{l} l \text{CaSO}_4 = \frac{0,0217 \times 100}{0,0231} = 93_{\text{мм}} \\ l \text{H}_2\text{O} = \frac{19,995 \times 100}{20,01} = 20,01_{\text{мм}} \end{array} \right\} 20,01\%$$

$$H_2O = 99,976 \div 5 = 19,995\%$$

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

$$\left. \begin{array}{l} \text{CaSO}_4 = 0,0217\% \\ \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = 0,083\% \end{array} \right\} 0,1047\% \quad \left. \begin{array}{l} l \text{CaSO}_4 = \frac{0,217 \times 100}{0,1047} = 20,72_{\text{мм}} \\ l \text{H}_2\text{O} = \frac{19,979 \times 122}{20,08} = 121,38_{\text{мм}} \end{array} \right\} 20,08\%$$

$$H_2O = 99,895 \div 5 = 19,979\%$$

Для точки E_3^3 с равновесными твёрдыми фазами Сц + CaГ

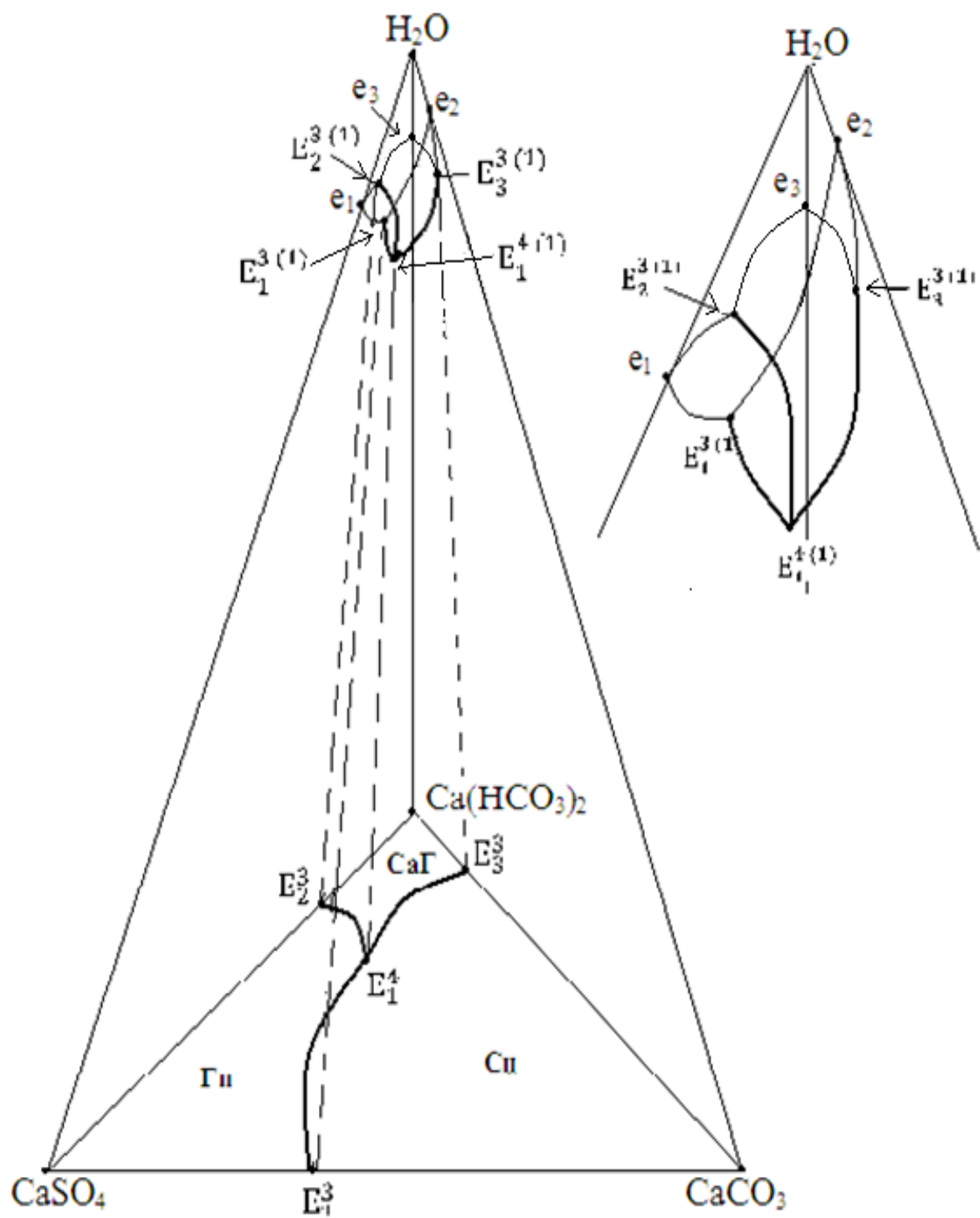
$$\left. \begin{array}{l} \text{CaCO}_3 = 0,0014\% \\ \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = 0,083\% \end{array} \right\} 0,0844\% \quad \left. \begin{array}{l} l \text{CaCO}_3 = \frac{0,0014 \times 100}{0,0844} = 1,65_{\text{мм}} \\ l \text{H}_2\text{O} = \frac{19,983 \times 118}{20,06} = 117,52_{\text{мм}} \end{array} \right\} 20,06$$

$$H_2O = 99,915 \div 5 = 19,983\%$$

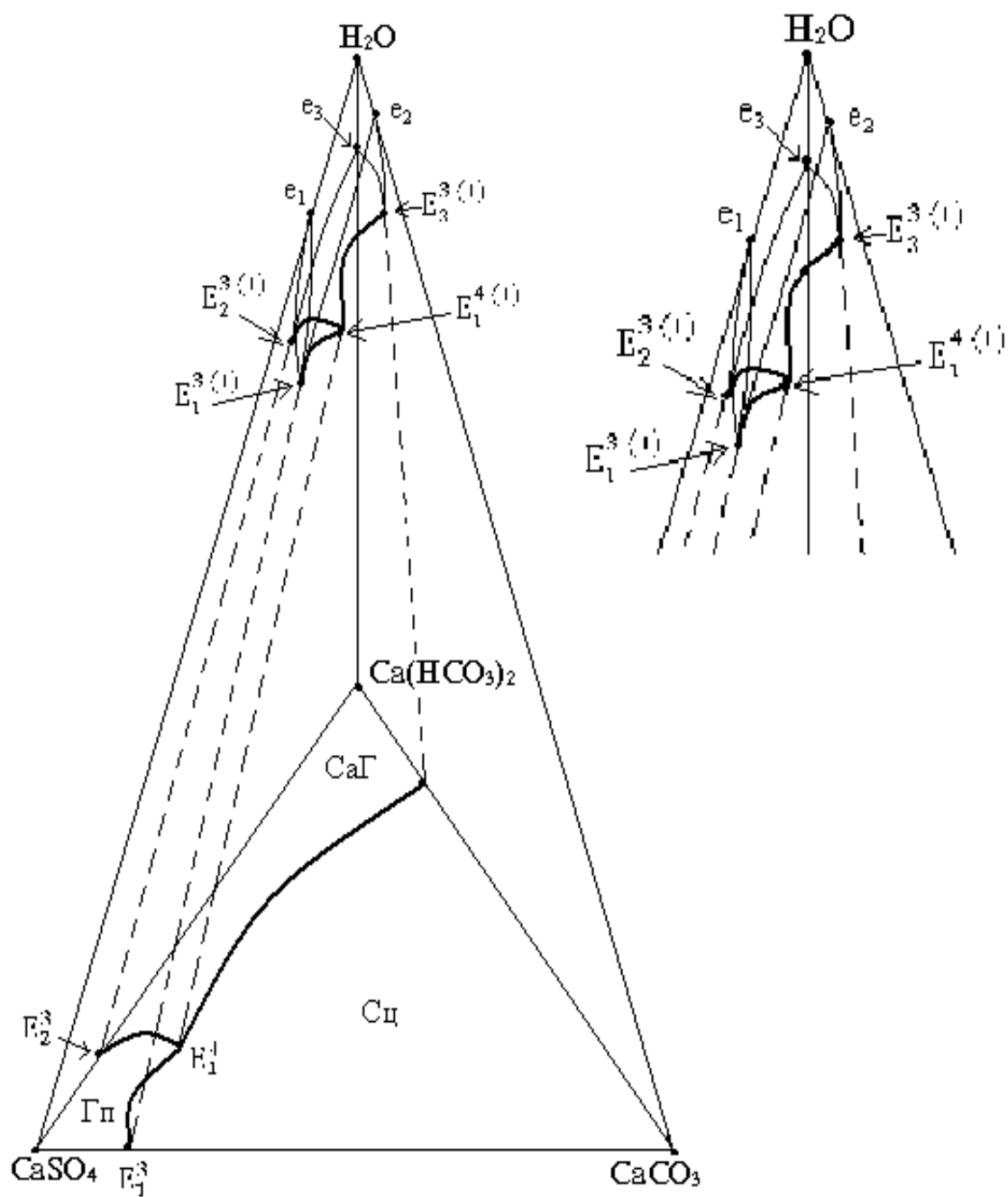
Для точки E_1^4 с равновесными твёрдыми фазами Гп + Сц + CaГ

$$\left. \begin{array}{l} \text{CaSO}_4 = 0,0217\% \\ \text{CaCO}_3 = 0,0014\% \end{array} \right\} 0,0231\% \quad \left. \begin{array}{l} l \text{CaSO}_4 = \frac{0,0217 \times 100}{0,0231} = 93,93_{\text{мм}} \\ l \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = \frac{0,083 \times 89}{0,1061} = 69,62_{\text{мм}} \\ l \text{H}_2\text{O} = \frac{19,978 \times 124}{20,08} = 73,16_{\text{мм}} \end{array} \right\} 0,1061$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = 0,083\% \\ H_2O = 99,893 \div 5 = 19,978\% \end{array} \right\} 20,08\%$$



a)



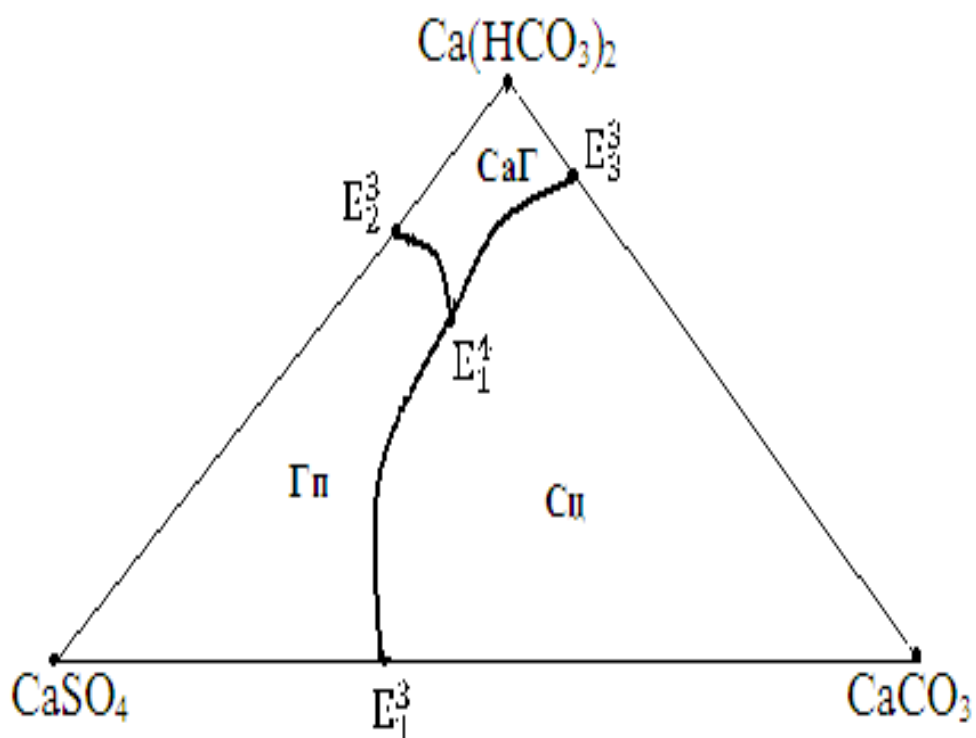
б)

Рисунок 31. Диаграмма растворимости четырёхкомпонентной системы

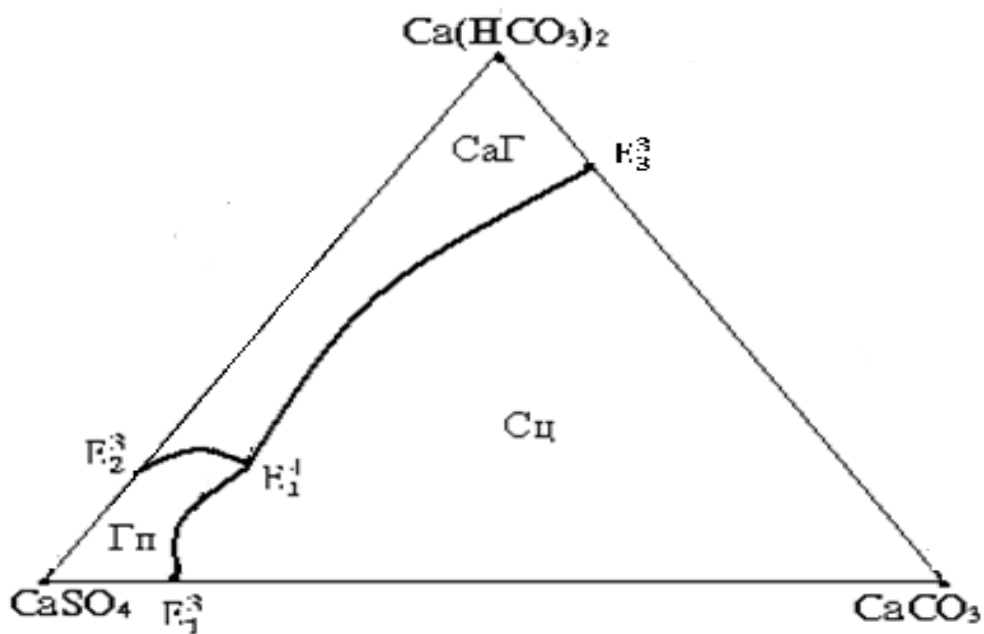
$\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$:

а) изотерма 0°C ;

б) изотерма 25°C .



а)



б)

Рисунок 32. Солевая часть диаграммы растворимости системы

CaSO_4 - CaCO_3 - $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ - H_2O :

а) изотерма 0°C ; б) изотерма 25°C .

В приведенных расчетах 1 обозначает положение фигуративной точки соответствующего соединения на координатном осто́ве (стороны четырехугольника) и внутри диаграммы в смеси.

Как следует из рисунка 31 в исследуемой четырёхкомпонентной системе поле кристаллизации Сц (CaCO_3) занимает её значительную часть, что характеризует малую растворимость данной соли в приведённых условиях.

Описание содержания геометрических образов (поля, кривые, точки) рисунка 31 приведены в таблице 33.

Таблица 33.

Описание содержания геометрических образов на рисунка 31

Обозначения геометрических образов	Расшифровка обозначений
1	2
e_1	Растворимость сульфата кальция в воде
e_2	Растворимость карбоната кальция в воде
e_3	Растворимость гидрокарбоната кальция в воде
E_1^3	Точка совместной кристаллизации Гп+Сц в системе CaSO_4 – CaCO_3 – H_2O
E_2^3	Точка совместной кристаллизации Гп+СаГ в системе CaSO_4 – $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ – H_2O
E_3^3	Точка совместной кристаллизации Сц+СаГ в системе CaCO_3 – $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ – H_2O
E_1^4	Точка совместной кристаллизации Гп+Сц+СаГ в системе CaSO_4 – CaCO_3 – $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ – H_2O
e_1 - E_1^3	Кривая кристаллизации Гп в системе CaSO_4 – CaCO_3 – H_2O

1	2
$e_1-E_2^3$	Кривая кристаллизации Гп в системе $\text{CaSO}_4\text{--Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$
$e_2-E_1^3$	Кривая кристаллизации Сц в системе $\text{CaSO}_4\text{--CaCO}_3\text{--H}_2\text{O}$
$e_2-E_3^3$	Кривая кристаллизации Сц в системе $\text{CaCO}_3\text{--Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$
$e_3-E_2^3$	Кривая кристаллизации СаГ в системе $\text{CaSO}_4\text{--Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$
$e_3-E_3^3$	Кривая кристаллизации СаГ в системе $\text{CaCO}_3\text{--Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$
$E_1^3 - E_1^4$	Кривая совместной кристаллизации Гп+Сц в системе $\text{CaSO}_4\text{--CaCO}_3\text{--H}_2\text{O}$
$E_2^3 - E_1^4$	Кривая совместной кристаллизации Гп+СаГ в системе $\text{CaSO}_4\text{--Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$
$E_3^3 - E_1^4$	Кривая совместной кристаллизации СаГ+Сц в системе $\text{CaCO}_3\text{--Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$
$e_1E_1^3E_1^4E_2^3e_1$	Поле кристаллизации Гп в системе $\text{CaSO}_4\text{--CaCO}_3\text{--Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$
$e_3E_2^3E_1^4E_3^3e_3$	Поле кристаллизации СаГ в системе $\text{CaSO}_4\text{--CaCO}_3\text{--Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$
$e_2E_1^3E_1^4E_3^3e_2$	Поле кристаллизации Сц в системе $\text{CaSO}_4\text{--CaCO}_3\text{--Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$

Как было отмечено выше, достижение равновесия в исследуемой системе контролировалось кристаллооптическим методом [92-94], т. е. наблюдением за твёрдыми фазами осадка с помощью микроскопа и их фотографированием. На рисунке 33 представлены микрофотографии индивидуальных равновесных твёрдых фаз и их совместная кристаллизация на тройных и четверных нонвариантных точках.

Как видно из приведенных результатов, строение диаграмм растворимости системы $\text{CaSO}_4\text{--CaCO}_3\text{--Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ при 0 и 25 °С идентичны, только размеры полей кристаллизации несколько

отличаются, что связано с изменением растворимости в зависимости от температуры.

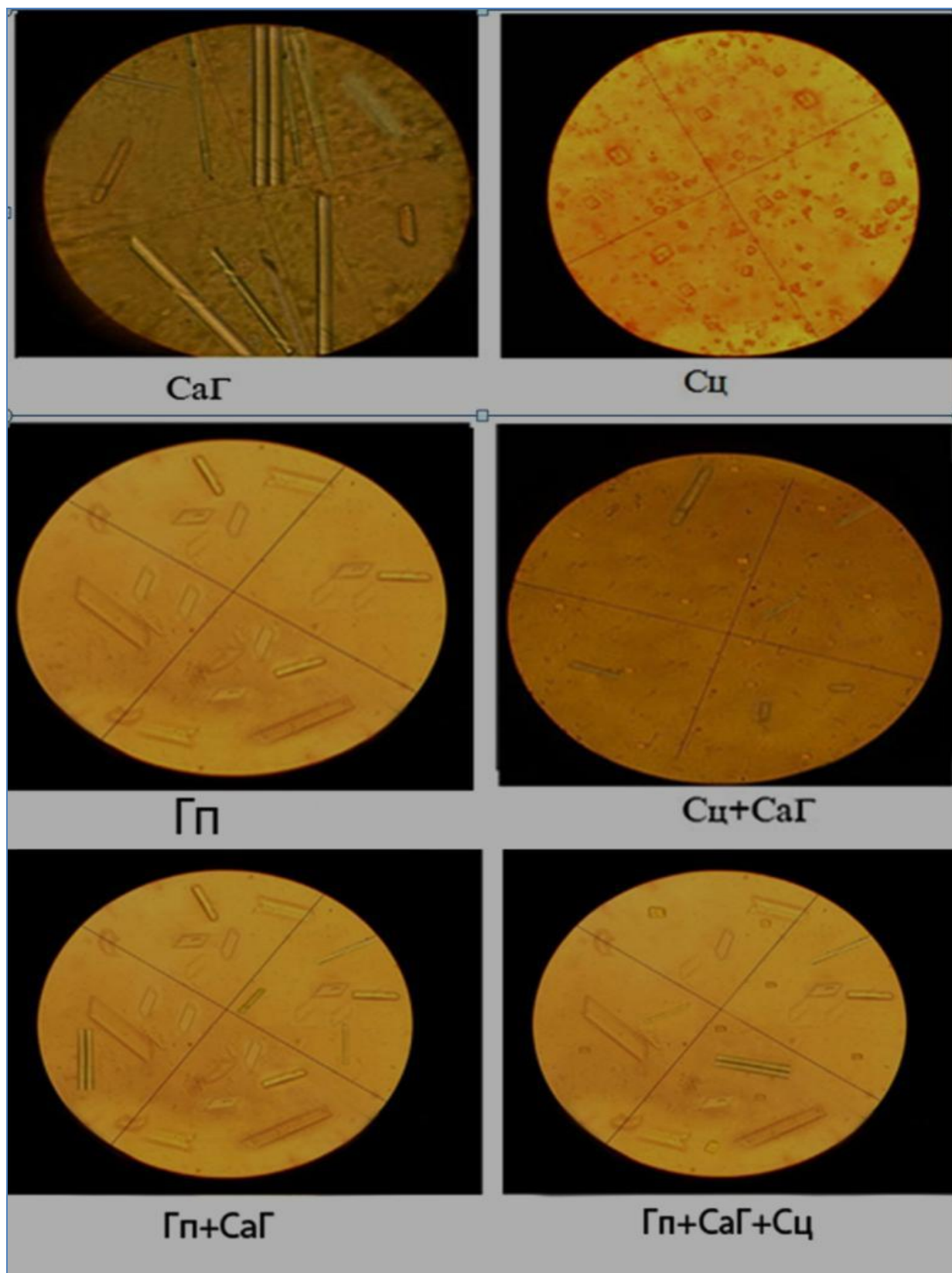


Рисунок 33. Микрофотографии равновесных твёрдых фаз системы $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ при 0 и 25 °С

4.3. Растворимость в невариантных точках системы Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O при 0 °С

Исследуемая четырёхкомпонентная система Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O включает следующие трёхкомпонентные системы: Na₂SO₄-CaSO₄-H₂O; Na₂CO₃-CaCO₃-H₂O, Na₂SO₄-Na₂CO₃-H₂O и CaSO₄-CaCO₃-H₂O. Равновесными твёрдыми фазами исследуемой системы при 25⁰С являются: Na₂SO₄·10H₂O - мирабилит (Мб); CaSO₄·2H₂O - Гипс (Гп); CaCO₃ - кальцит (Сц); Na₂CO₃·CaCO₃·5H₂O - Гейлюссит (Гл) [5, 6]. Для опытов были использованы следующие реактивы: Na₂SO₄·10H₂O (хч); CaSO₄·2H₂O (х.ч); Na₂CO₃ (ч); CaCO₃ (ч).

В таблице 34 представлены данные о растворимости в невариантных точках уровня трехкомпонентного состава, взятые из литературы и уровня четырёхкомпонентного состава, которые получены нами.

Таблица 4.4

Растворимость в узловых (невариантных) точках системы
Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O при 0⁰С

№ точек	Состав жидкой фазы, мас. %					Фазовый состав осадков
	Na ₂ SO ₄	CaSO ₄	Na ₂ CO ₃	CaCO ₃	H ₂ O	
e ₁	4.30	-	-	-	95.7	Мб
e ₂	-	0.176	-	-	99.824	Гп
e ₃	-	-	6.57	-	93.43	С·10
e ₄	-	-	-	0.0031	99.996	Сц
E ₁ ³	4.34	0.196	-	-	95.46	Мб+Гп
E ₂ ³	-	-	12.0	0.0048	87.99	С·10+Гл
E ₃ ³	-	-	4.30	0.0048	95.69	Гл+Сц
E ₄ ³	2.80	-	6.01	-	91.19	Мб+С·10
E ₅ ³	-	0.20	-	0.0045	99.795	Гп+Сц
E ₁ ⁴	1.967	0.244	1.551	-	96.238	Мб+С·10+Гп
E ₂ ⁴	-	0.272	11.30	0.00465	88.42	С·10+Гп+Гл
E ₃ ⁴	-	0.34	18.30	0.0125	81.347	Гп+Гл+Сц

На основании данных приведённой таблицы нами впервые построена диаграмма растворимости четырёхкомпонентности системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C , которая представлена на рисунке 34. Солевая часть построенной диаграммы в виде равностороннего четырехугольника представлена на рисунке 35.

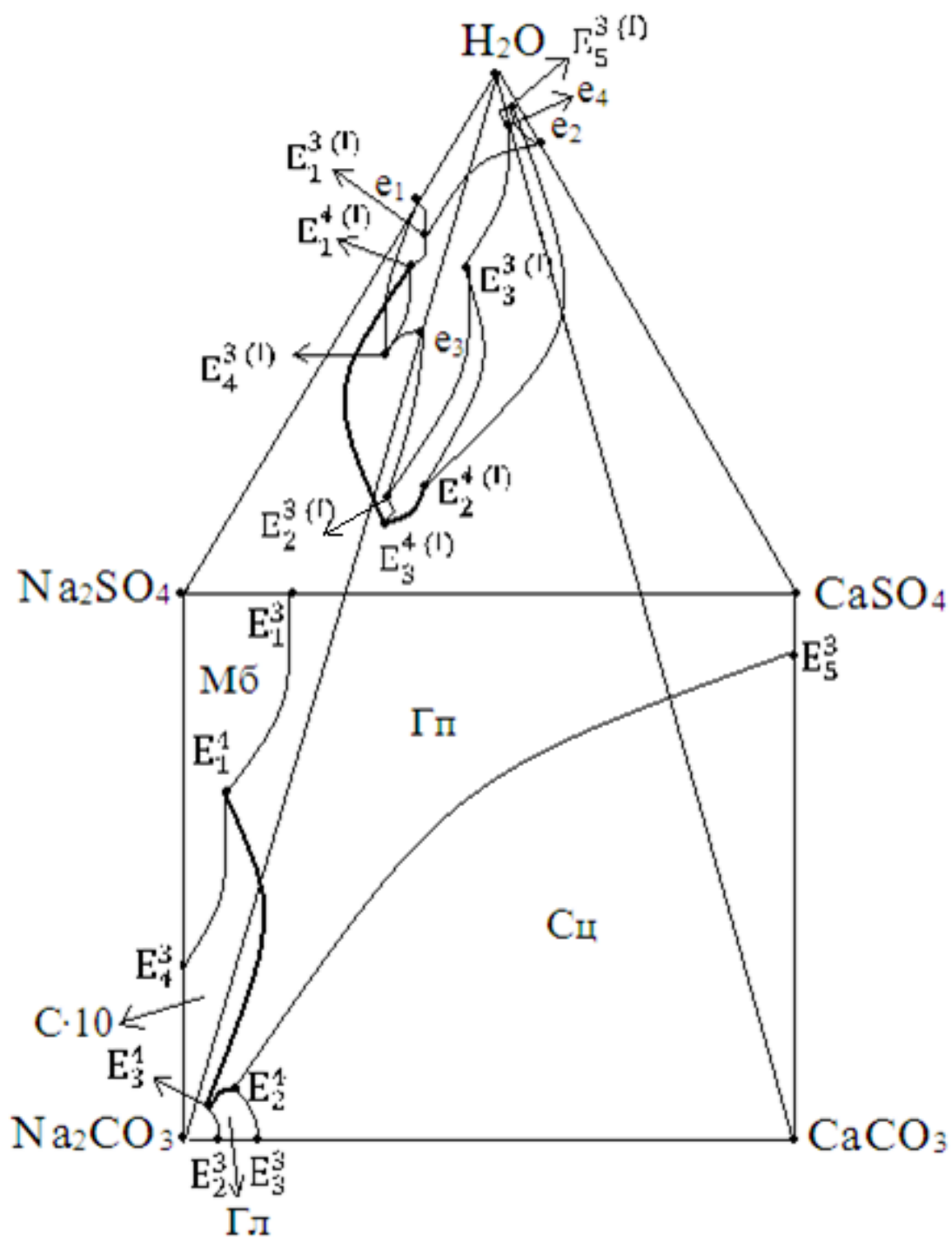


Рисунок 34. Диаграмма растворимости четырёхкомпонентной системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C

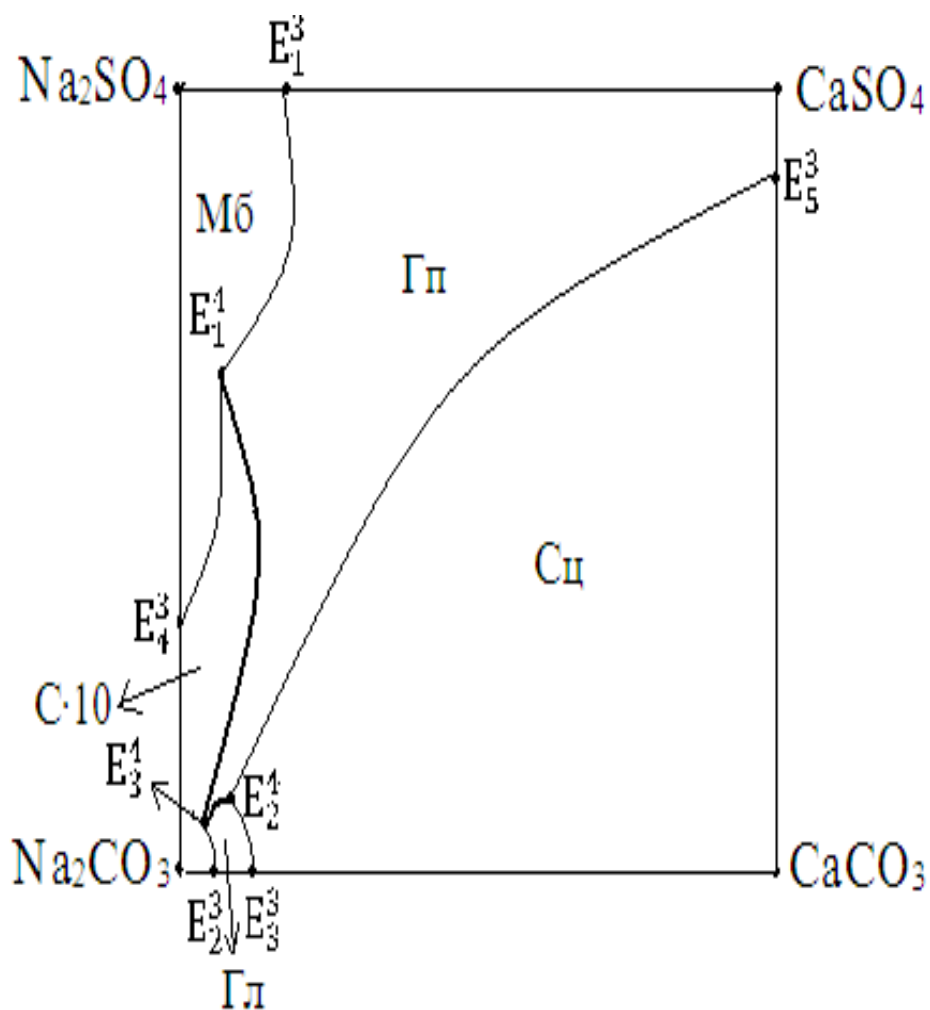


Рисунок 35. Солевая часть диаграммы растворимости системы Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O при 0 °С

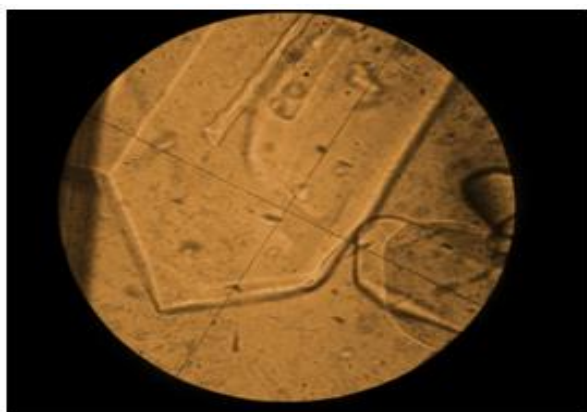
Описание содержания геометрических образов (поля, кривые, точки) рисунка 34 приведены в таблице 35, а результаты кристаллооптического анализа равновесных твёрдых фаз (микрофотографии) представлены на рисунке 36.

На рисунке 37 представлены штрих диаграммы равновесных твёрдых фаз системы Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O при 0 °С, которые расшифрованы согласно данным работ [101, 102].

Описание содержания геометрических образов на рисунка 34

Обозначения геометрических образов	Содержание
1	2
e_1	Растворимость сульфата натрия в воде
e_2	Растворимость сульфата кальция в воде
e_3	Растворимость карбоната натрия в воде
e_4	Растворимость карбоната кальция в воде
E_1^3	Точка совместной кристаллизации Мб + Гп в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--CaSO--H}_2\text{O}$
E_2^3	Точка совместной кристаллизации С·10 + Гл в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CaCO}_3\text{--H}_2\text{O}$
E_3^3	Точка совместной кристаллизации Гл + Сц в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CaCO}_3\text{--H}_2\text{O}$
E_4^3	Точка совместной кристаллизации Мб+С·10 в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$
E_5^3	Точка совместной кристаллизации Гп+Сц в системе $\text{CaSO}_4\text{--CaCO}_3\text{--H}_2\text{O}$
E_1^4	Точка совместной кристаллизации Мб+С·10+Гп в системе $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$
E_2^4	Точка совместной кристаллизации Сц+Гп+Гл в системе $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$
E_3^4	Точка совместной кристаллизации Гл+С·10+Гп в системе $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$
$E_1^3 \text{ --- } E_1^4$	Кривая совместной кристаллизации Мб + Гп в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--CaSO--H}_2\text{O}$
$E_2^3 \text{ --- } E_3^4$	Кривая совместной кристаллизации С·10+Гл в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CaCO}_3\text{--H}_2\text{O}$
$E_3^3 \text{ --- } E_2^4$	Кривая совместной кристаллизации Гл + Сц в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CaCO}_3\text{--H}_2\text{O}$
$E_4^3 \text{ --- } E_1^4$	Кривая совместной кристаллизации Мб+С·10 в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$
$E_5^3 \text{ --- } E_2^4$	Кривая совместной кристаллизации Сц+Гп в системе $\text{CaSO}_4\text{--CaCO}_3\text{--H}_2\text{O}$
$E_1^3\text{Na}_2\text{SO}_4E_4^3E_1^4E_1^3$	Поле кристаллизации Мб

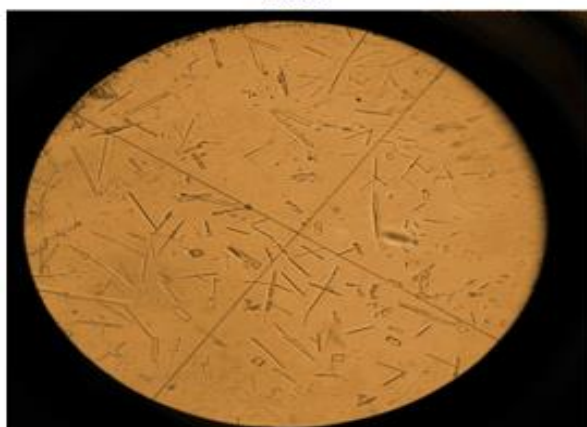
1	2
$E_4^3 Na_2CO_3 E_2^3 E_3^4 E_1^4 E_4^3$	Поле кристаллизации С·10
$E_2^3 E_3^4 E_2^4 E_3^3 E_2^3$	Поле кристаллизации Гл
$E_3^3 CaCO_3 E_5^3 E_2^4 E_3^3$	Поле кристаллизации Сц
$E_1^3 E_1^4 E_3^4 E_2^4 E_3^3 CaSO_4 E_1^3$	Поле кристаллизации Гп



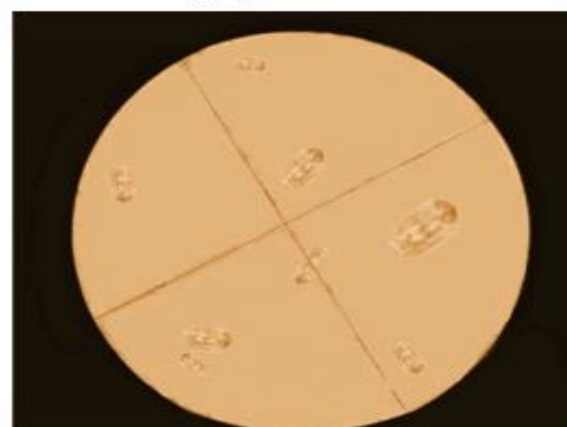
М6



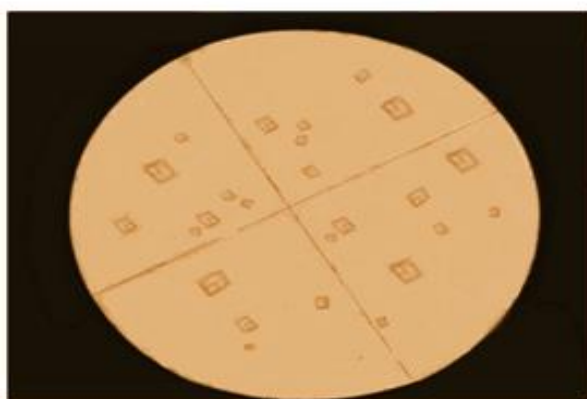
Гп



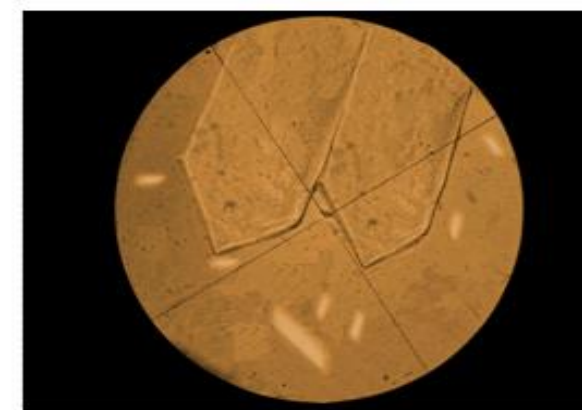
С·10



Гл



Сц



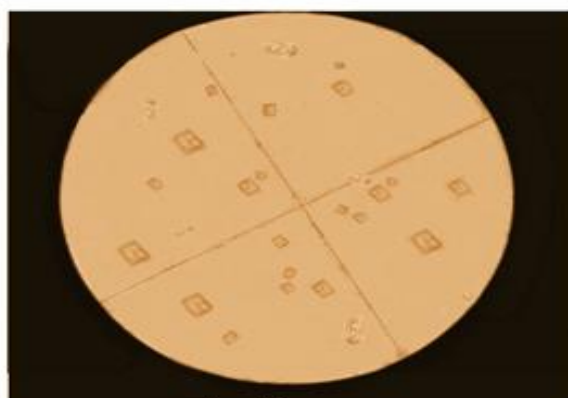
Гп+М6



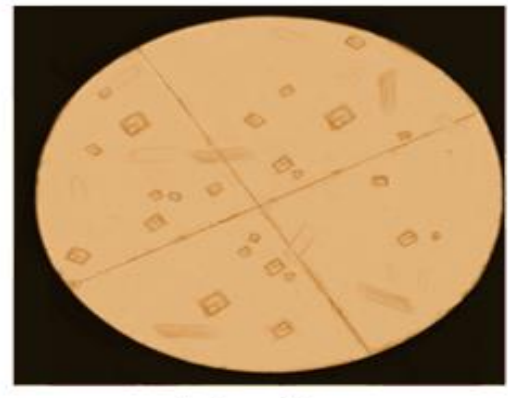
M6+C.10



C-10+Гл



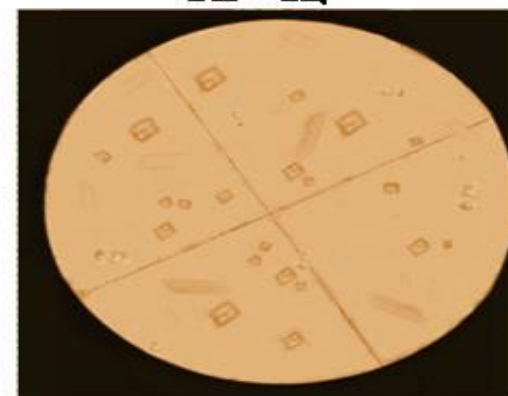
Гл+Сц



Гл+ Сц



M6+Гл+C-10



Гл+Сц+Гл



Гл+Гл+C-10

Рисунок 36. Микрофотографии равновесных твёрдых фаз системы Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O при 0 °С

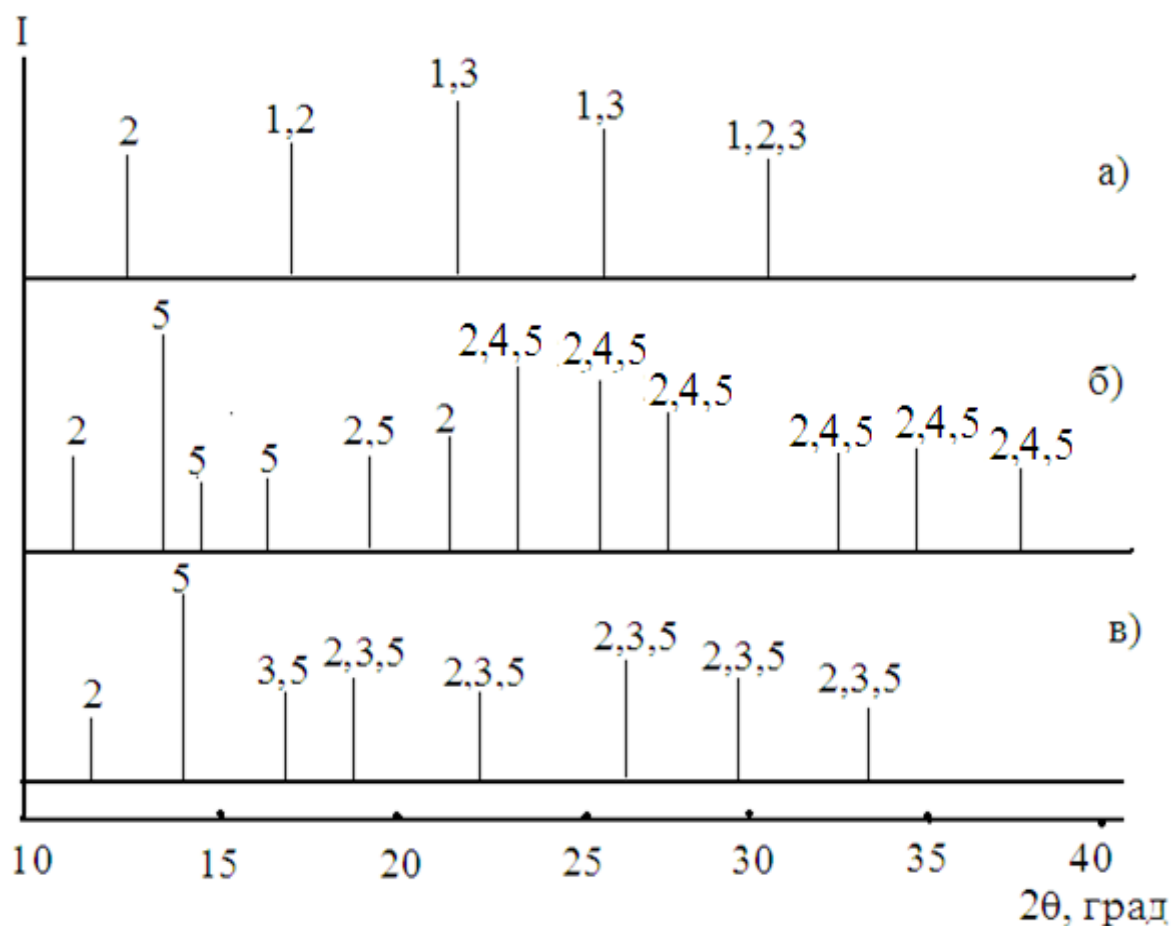


Рисунок 37. Схемы рентгенограмм равновесных твёрдых фаз системы Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O при 0 °С:

- а) Мб+Гп+С·10 (точка E₁⁺);
 б) Гп+Гл+Сц (точка E₂⁺);
 в) Гп+С·10+Гл (точка E₃⁺);
 1 – Мб, 2 – Гп, 3 – С·10, 4 – Сц, 5 – Гл

4.4. Растворимость в неинвариантных точках системы Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O при 25 °С

Исследуемая четырёхкомпонентная система Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O включает следующие трёхкомпонентные системы: Na₂SO₄-CaSO₄-H₂O; Na₂CO₃-CaCO₃-H₂O, Na₂SO₄-Na₂CO₃-H₂O и CaSO₄-CaCO₃-H₂O. Равновесными твёрдыми фазами исследуемой системы при 25 °С являются: Na₂SO₄·10H₂O - мирабилит (Мб); CaSO₄·2H₂O - Гипс (Гп); Na₂SO₄·CaSO₄ - глауберит (Гб); Na₂CO₃·CaCO₃·5H₂O- гейлюссит (Гл) CaCO₃ - кальцит (Сц); Na₂CO₃·10H₂O - С·10. Для опытов были использованы следующие реактивы: Na₂SO₄·10H₂O (хч); CaSO₄·2H₂O (х.ч); Na₂CO₃ (ч); CaCO₃ (ч).

В таблице 36 представлены данные о растворимости в нонвариантных точках уровня трехкомпонентного состава (которые заимствованы из литературы) и уровня четырехкомпонентного состава (которые получены нами).

Таблица 36

Растворимость в узловых (нонвариантных) точках системы

$\text{Na}_2\text{Ca//SO}_4, \text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25 °С

№ точек	Состав жидкой фазы, мас.%					Фазовый состав осадков
	Na_2SO_4	CaSO_4	Na_2CO_3	CaCO_3	H_2O	
e_1	21.90	-	-	-	78.10	Мб
e_2	-	0.209	-	-	99.791	Гп
e_3	-	-	22.95	-	77.053	С·10
e_4	-	-	-	0.0048	99.9952	Сц
E_1^3	21.75	0.197	-	-	78.05	Мб+Гб
E_2^3	25.78	0.188	-	-	74.032	Гп+Гб
E_3^3	16.40	-	18.40	-	65.30	Мб+С·10
E_4^3	-	-	5.65	0.0035	94.3465	С·10+Гл
E_5^3	-	-	4.50	0.0024	95.4976	Гл+Сц
E_6^3	-	0.213	-	0.0048	99.7822	Гп+Сц
E_1^4	14.20	0.273	19.60	-	65.927	Мб+С·10+Гб
E_2^4	-	0.408	18.55	0.0055	81.0365	Гп+Гб+Сц
E_3^4	12.52	-	19.45	0.0052	68.0248	С·10+Гл+Гб
E_4^4	-	0.328	20.70	0.0043	78.9677	Сц+Гб+Гл

На основании данных этой таблицы нами впервые построена диаграмма растворимости четырехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{Ca//SO}_4, \text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25 °С, которая представлена на рисунке 38. Солевая часть построенной диаграммы в виде равностороннего четырехугольника представлена на рисунке 39.

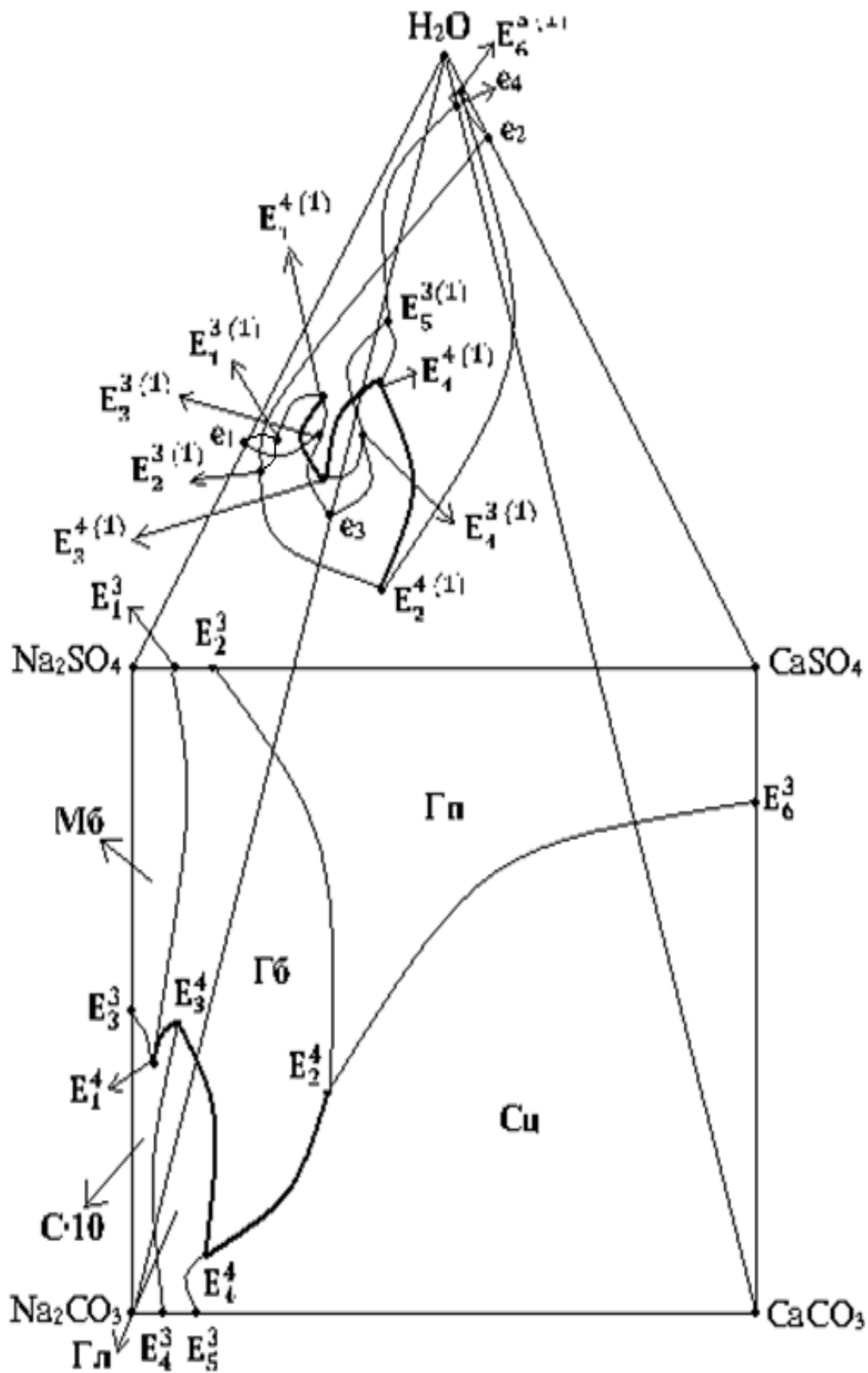


Рисунок 38. Диаграмма растворимости четырёхкомпонентной системы $Na, Ca//SO_4, CO_3-H_2O$ при $25^\circ C$

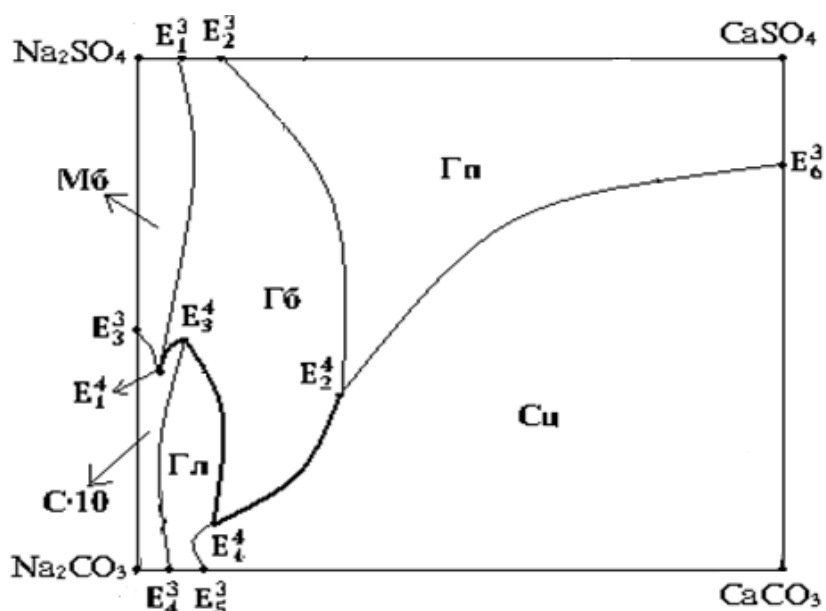


Рисунок 39. Солевая часть диаграммы растворимости системы Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O при 25 °С

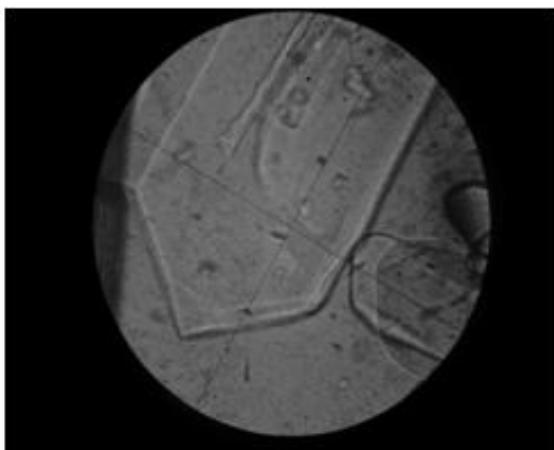
Описание содержания геометрических образов (поля, кривые, точки) рисунка 38 приведены в таблице 37 а результаты кристаллооптического анализа равновесных твёрдых фаз (микрофотографии) представлены на рисунке 40. Данные рентгенофазового анализа равновесных твёрдых фаз представлены на рисунке 41, которые расшифрованы согласно работ [101,102].

Таблица 37

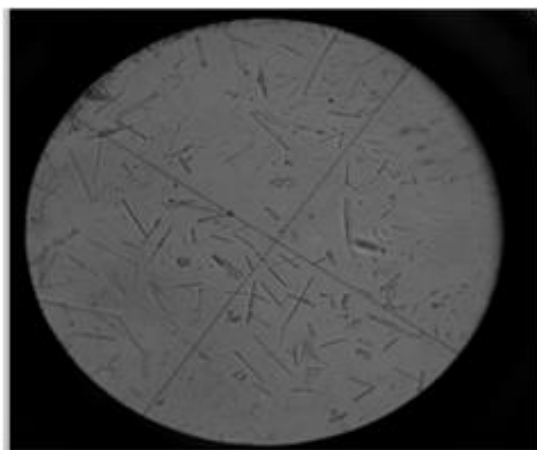
Описание содержания геометрических образов рисунка 38

Обозначения геометрических образов	Содержание
1	2
e ₁	Растворимость сульфата натрия в воде
e ₂	Растворимость сульфата кальция в воде
e ₃	Растворимость карбоната натрия в воде
e ₄	Растворимость карбоната кальция в воде
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 Мб + С·10 в системе Na ₂ SO ₄ - Na ₂ CO ₃ -H ₂ O

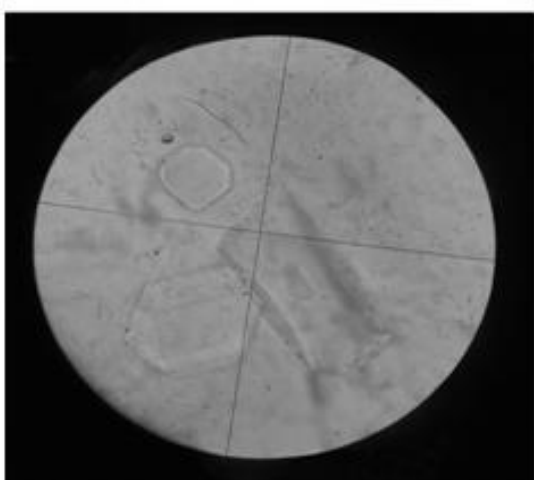
1	2
E_4^3	Точка совместной кристаллизации $C \cdot 10 + Гл$ в системе $Na_2CO_3-CaCO_3-H_2O$
E_5^3	Точка совместной кристаллизации $Гл + Сц$ в системе $Na_2CO_3-CaCO_3-H_2O$
E_6^3	Точка совместной кристаллизации $Гп+Сц$ в системе $CaSO_4-CaCO_3-H_2O$
E_1^4	Точка совместной кристаллизации $Мб+С \cdot 10+Гб$ в системе $Na, Ca//SO_4, CO_3-H_2O$
E_2^4	Точка совместной кристаллизации $Сц+Гп+Гб$ в системе $Na, Ca//SO_4, CO_3-H_2O$
E_3^4	Точка совместной кристаллизации $Гб+С \cdot 10+Гл$ в системе $Na, Ca//SO_4, CO_3-H_2O$
E_4^4	Точка совместной кристаллизации $Гб+Сц+Гл$ в системе $Na, Ca//SO_4, CO_3-H_2O$
$E_1^3 - E_1^4$	Кривая совместной кристаллизации $Мб + Гб$ в системе $Na_2SO_4-CaSO-H_2O$
$E_2^3 - E_2^4$	Кривая совместной кристаллизации $Гб + Гп$ в системе $Na_2SO_4-CaSO-H_2O$
$E_3^3 - E_1^4$	Кривая совместной кристаллизации $С \cdot 10+Мб$ в системе $Na_2SO_4-CaCO_3-H_2O$
$E_4^3 - E_3^4$	Кривая совместной кристаллизации $С \cdot 10 + Гл$ в системе $Na_2CO_3-CaCO_3-H_2O$
$E_5^3 - E_4^4$	Кривая совместной кристаллизации $Сц + Гл$ в системе $Na_2CO_3-CaCO_3-H_2O$
$E_6^3 - E_2^4$	Кривая совместной кристаллизации $Сц + Гп$ в системе $CaSO_4-CaCO_3-H_2O$
$E_1^3 Na_2SO_4 E_3^3 E_1^4 E_1^3$	Поле кристаллизации $Мб$
$E_3^3 Na_2CO_3 E_4^3 E_3^4 E_1^4 E_3^3$	Поле кристаллизации $С \cdot 10$
$E_4^3 E_3^4 E_4^4 E_5^3 E_4^3$	Поле кристаллизации $Гл$
$E_1^3 E_1^4 E_3^4 E_4^4 E_2^3 E_2^3 E_1^3$	Поле кристаллизации $Гб$
$E_5^3 CaCO_3 E_6^3 E_2^4 E_4^4 E_5^3$	Поле кристаллизации $Сц$
$E_2^3 E_2^4 E_6^3 CaSO_4 E_2^3$	Поле кристаллизации $Гп$



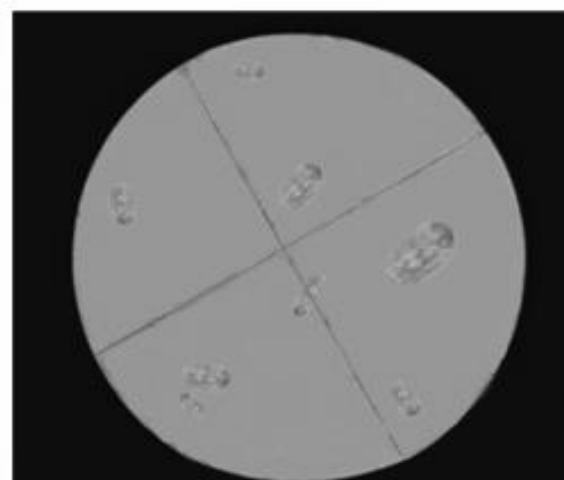
M6



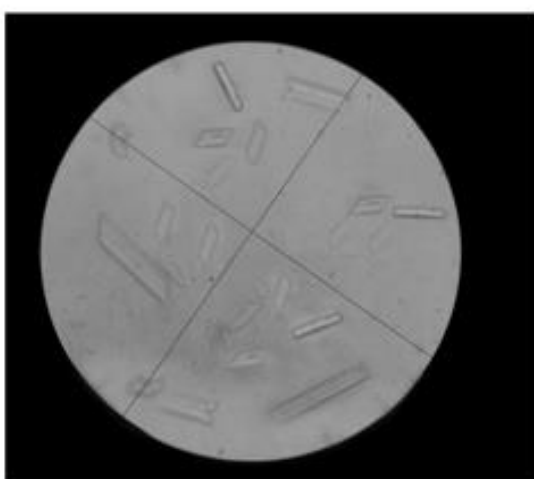
C-10



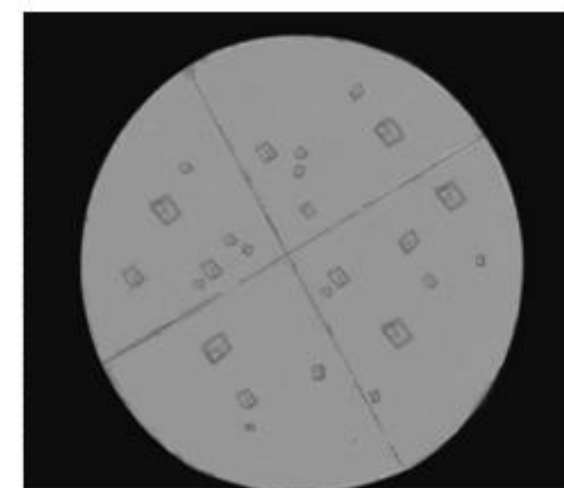
Г6



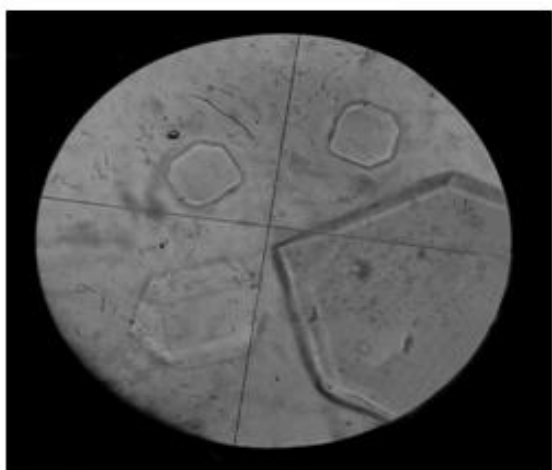
Гл



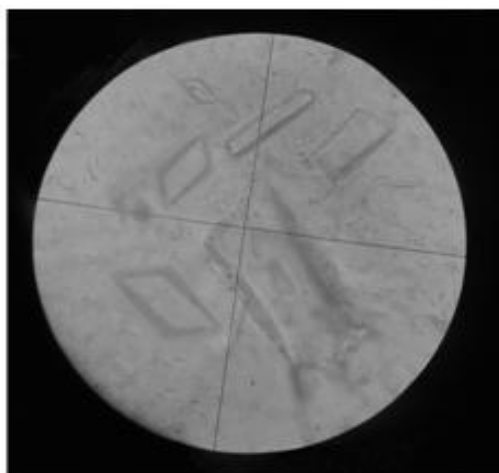
Гп



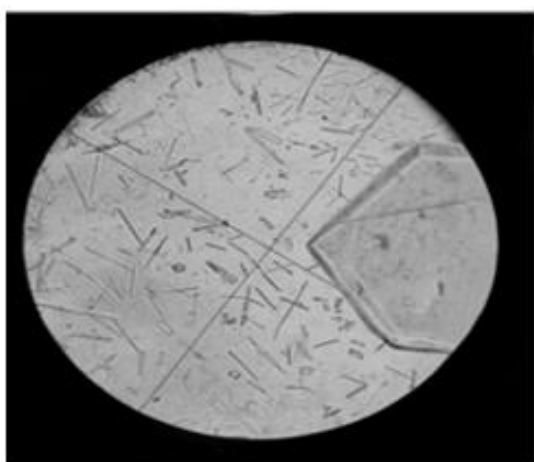
Сп



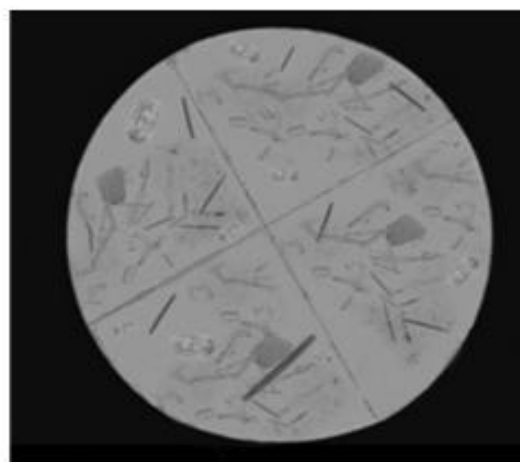
М6+Г6



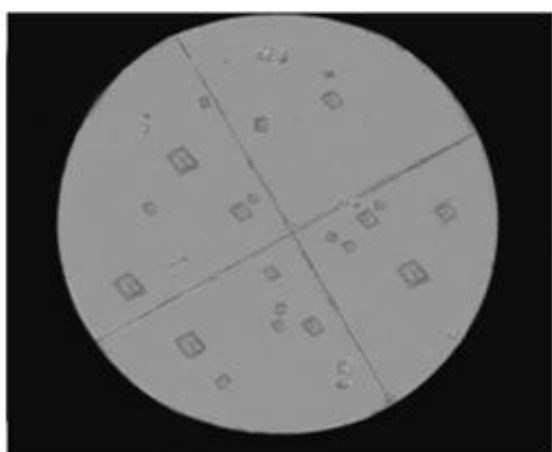
ГII+Г6



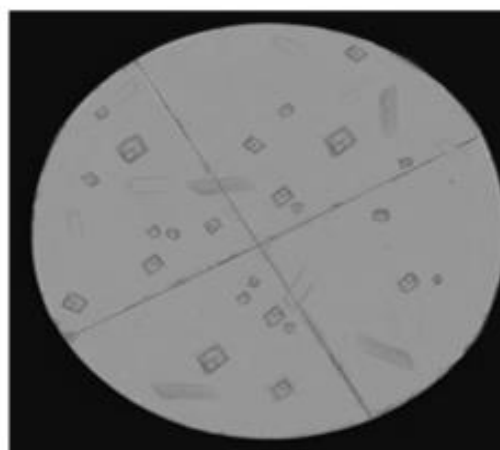
М6+С-10



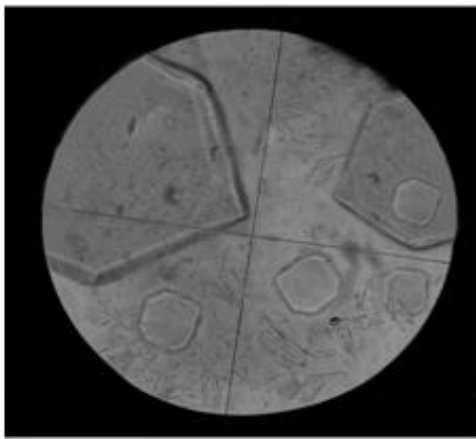
ГII+С-10



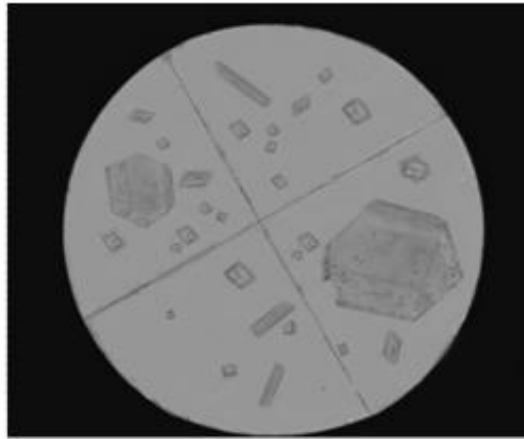
ГII+СII



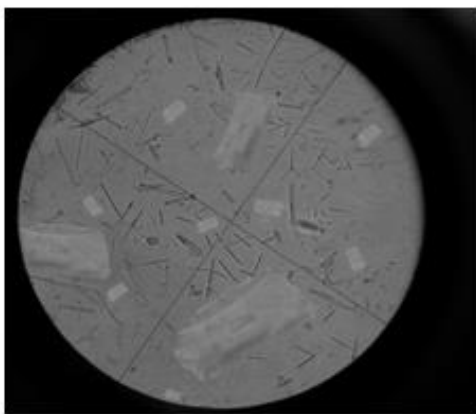
ГII + СII



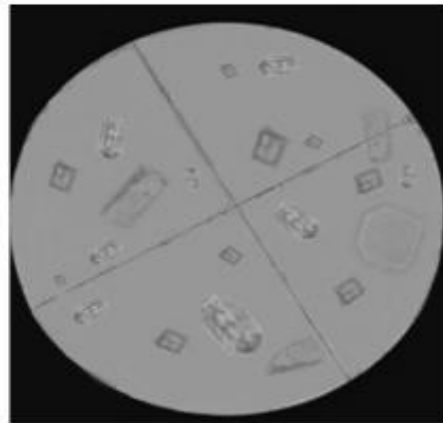
M6+Г6+C·10



Г6+Гл+Сл



Г6+Гл+С·10



Г6+Гл+Сл

Рисунок 40. Микрофотографии равновесных твёрдых фаз системы Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O при 25 °С

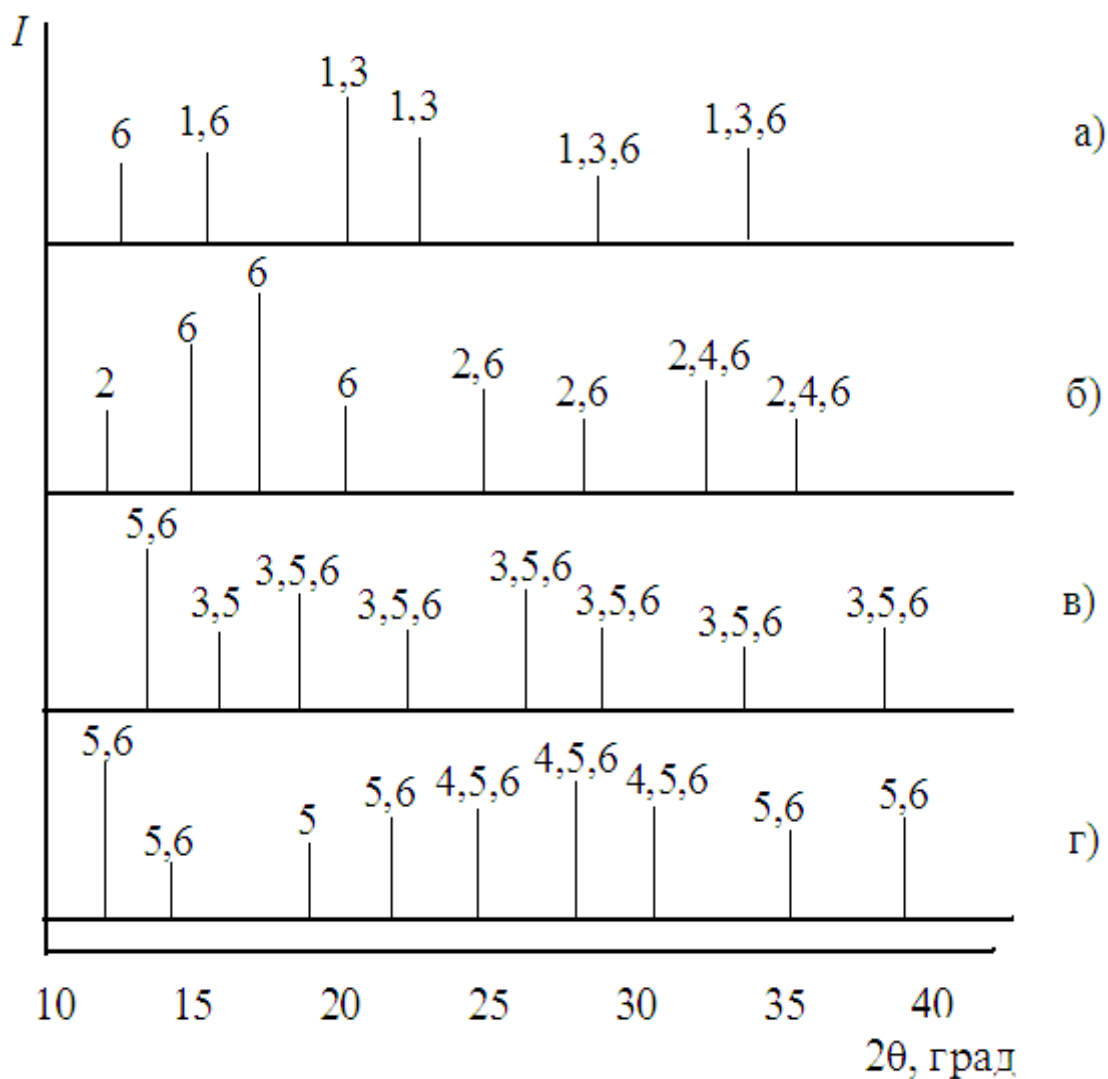


Рисунок 41. Схемы рентгенограмм равновесных твёрдых фаз системы $\text{Na, Ca//SO}_4, \text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C :

- а) Мб+Гб+С·10 (точка E_1^4);
 б) Гп+Гб+Сц (точка E_2^4);
 в) С·10+Гб+Гл (точка E_3^4);
 г) Сц+Гб+Гл (точка E_4^4);
 1 – Мб, 2 – Гп, 3 – С·10, 4 – Сц, 5 – Гл, 6 – Гб.

4.5. Растворимость в неинвариантных точках системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C

Исследуемая четырёхкомпонентная система $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ включает следующие трёхкомпонентные системы: $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Равновесными твёрдыми фазами исследуемой системы при 25°C

является: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - мирабилит (Мб); $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - С·10; $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – трона (Тр); NaHCO_3 – нахколит (Нх) [5-6]. Для опытов были использованы следующие реактивы: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (хч); Na_2CO_3 (ч); NaHCO_3 (ч).

В таблице 38 представлены данные о растворимости в неинвариантных точках уровня трехкомпонентного и четырехкомпонентного составов которые получены нами.

Таблица 38

Растворимость в узловых (неинвариантных) точках системы
 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25 °С

№ точек	Состав жидкой фазы, масс.%				Фазовые состав осадков
	Na_2SO_4	Na_2CO_3	NaHCO_3	H_2O	
e_1	21.9	-	-	78.1	Мб
e_2	-	22.7	-	77.3	С·10
e_3	-	-	9.31	90.69	Нх
E_1^3	16.4	18.3	-	65.3	Мб+С·10
E_2^3	20.68	-	4.16	75.16	Нх+Мб
E_3^3	-	17.62	4.62	77.76	Тр+Нх
E_4^3	-	22.46	2.84	74.7	С·10+Тр
E_1^4	21.2	20.07	5.51	50.22	Мб+Тр+С·10
E_2^4	20.9	22.54	4.77	50.68	Нх+Тр+Мб

На основании данных представленной таблицы нами впервые построена диаграмма растворимости четырехкомпонентности системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25 °С, которая представлена на рисунке 42. Солевая часть построенной диаграммы в виде равностороннего четырехугольника представлена на рисунке 43.

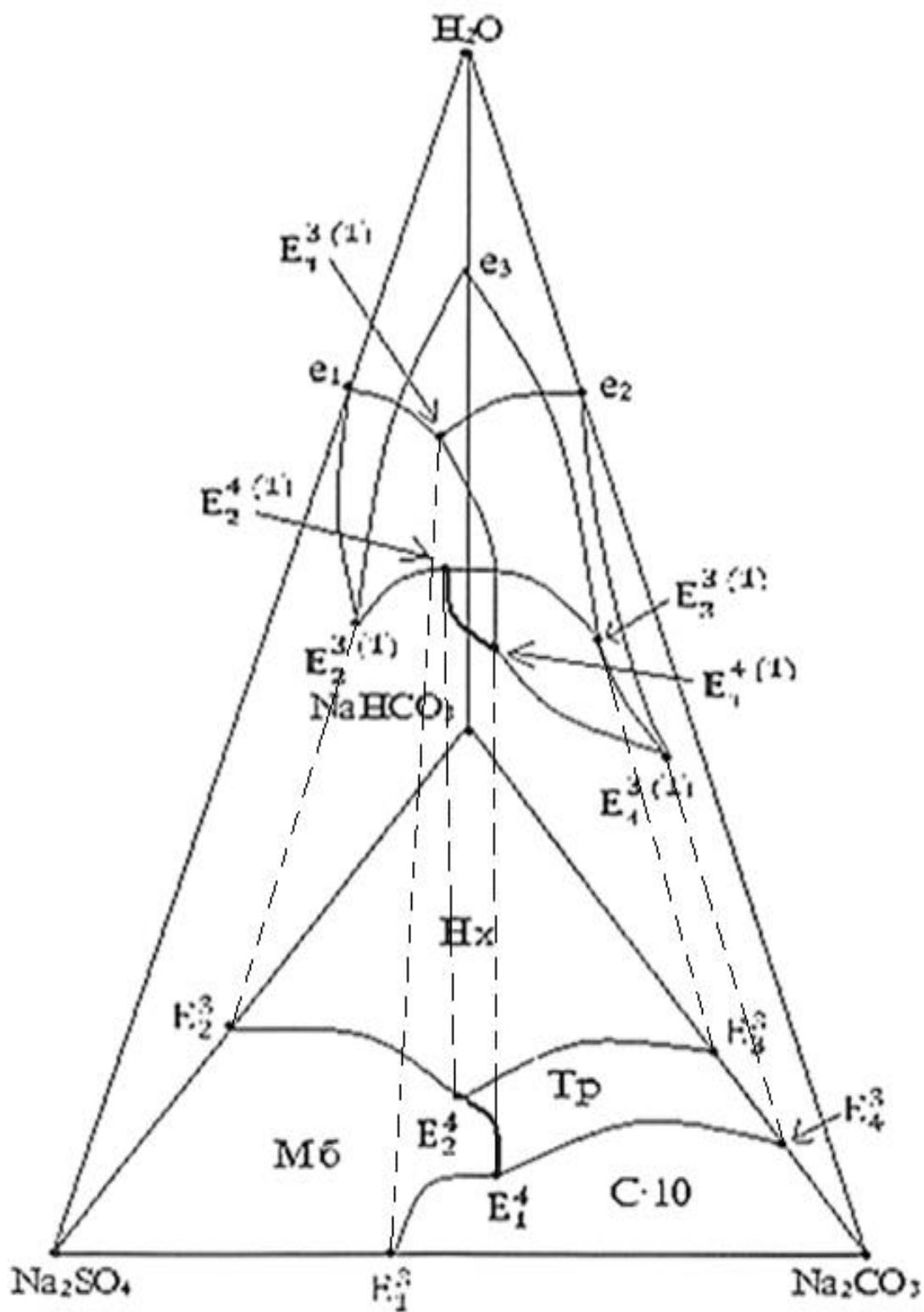


Рисунок 42. Диаграмма растворимости четырёхкомпонентной системы Na_2SO_4 - Na_2CO_3 - NaHCO_3 - H_2O при 25°C

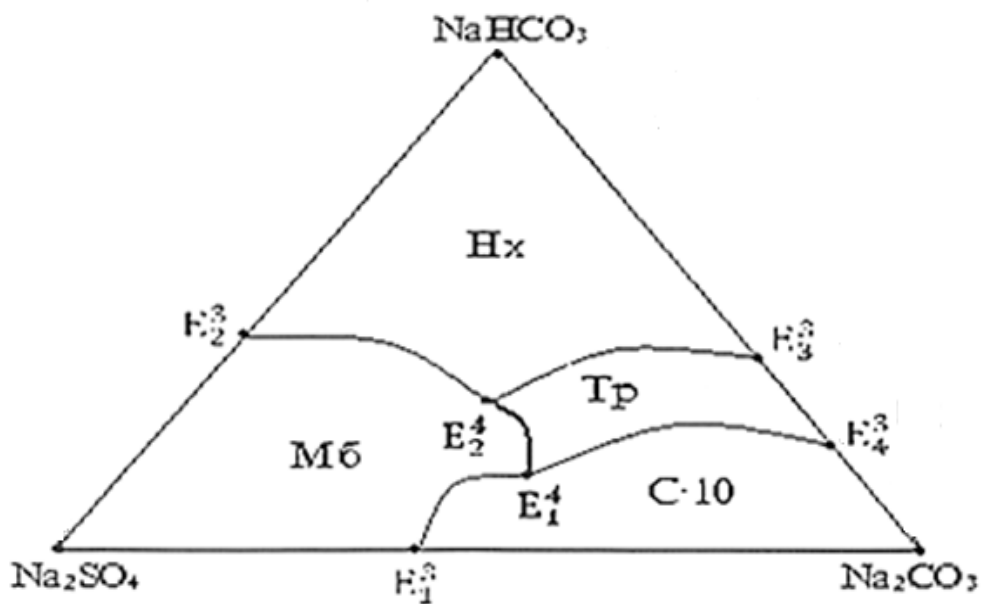


Рисунок 43. Солевая часть диаграммы растворимости системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C

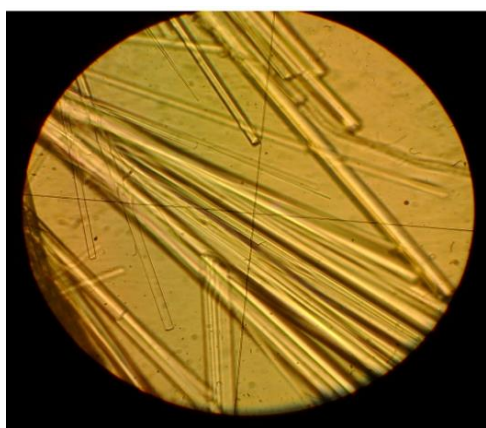
Описание содержания геометрических образов (поля, кривые, точки) рисунка 42 приведены в таблице 39 а результаты кристаллооптического анализа равновесных твёрдых фаз (микрофотографии) представлены на рисунке 44. Данные рентгенофазового анализа равновесных твёрдых фаз представлены на рисунке 45. которые расшифрованы согласно работ [101, 102].

Таблица 39

Описание содержания геометрических образов на рис. 39

Обозначения геометрических образов	Содержание
1	2
e_1	Растворимость сульфата натрия в воде
e_2	Растворимость карбоната натрия в воде
e_3	Растворимость гидракарбоната натрия в воде
E_1^3	Точка совместной кристаллизации Мб + С·10 в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$
E_2^3	Точка совместной кристаллизации Мб + Нх в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$
E_3^3	Точка совместной кристаллизации Нх + Тр в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$

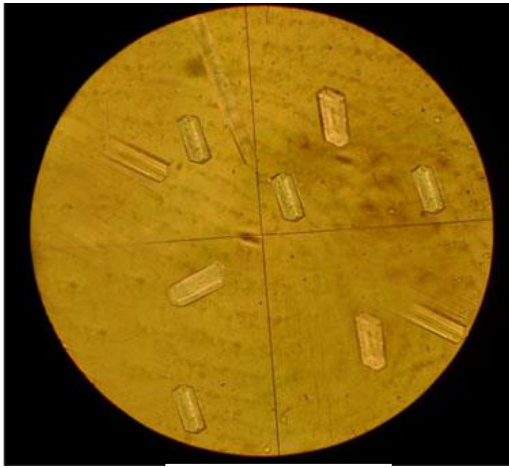
1	2
E_4^3	Точка совместной кристаллизации $C \cdot 10 + \text{Tr}$ в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$
E_1^4	Точка совместной кристаллизации $\text{Mб} + C \cdot 10 + \text{Tr}$ в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$
E_2^4	Точка совместной кристаллизации $\text{Tr} + \text{Hx} + \text{Mб}$ в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$
$E_1^3 - E_1^4$	Кривая совместной кристаллизации $\text{Mб} + C \cdot 10$ в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$
$E_2^3 - E_2^4$	Кривая совместной кристаллизации $\text{Mб} + \text{Hx}$ в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$
$E_3^3 - E_2^4$	Кривая совместной кристаллизации $\text{Hx} + \text{Tr}$ в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$
$E_4^3 - E_1^4$	Кривая совместной кристаллизации $C \cdot 10 + \text{Tr}$ в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$
$E_1^3 \text{Na}_2\text{SO}_4 E_2^3 E_2^4 E_1^4 E_1^3$	Поле кристаллизации Mб
$E_1^3 \text{Na}_2\text{CO}_3 E_4^3 E_1^4 E_1^3$	Поле кристаллизации $C \cdot 10$
$E_4^3 E_1^4 E_2^4 E_3^3 E_4^3$	Поле кристаллизации Tr
$E_2^3 \text{NaHCO}_3 E_3^3 E_2^4 E_2^3$	Поле кристаллизации Hx



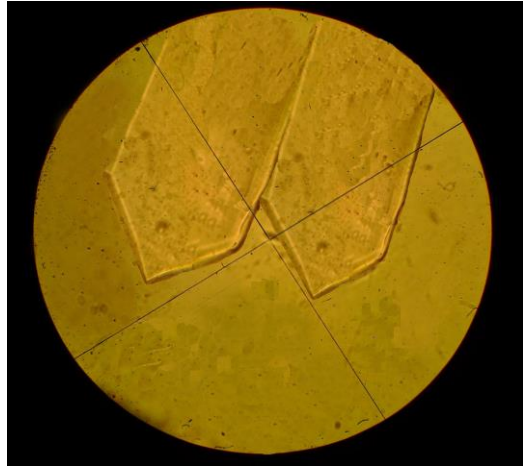
Tr



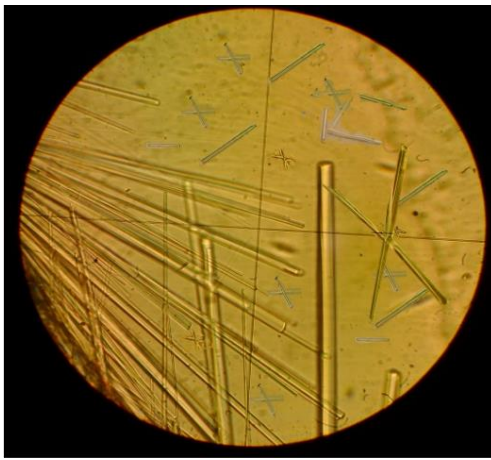
$C \cdot 10$



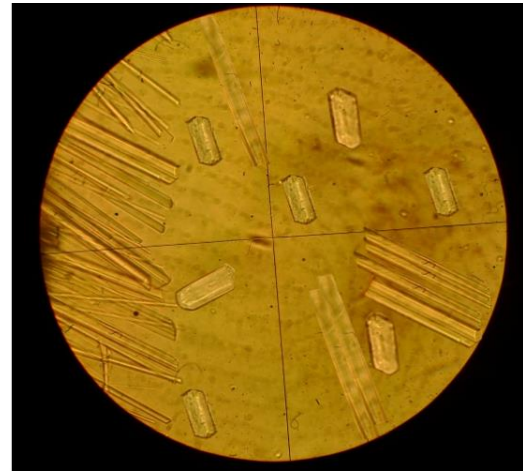
Hx



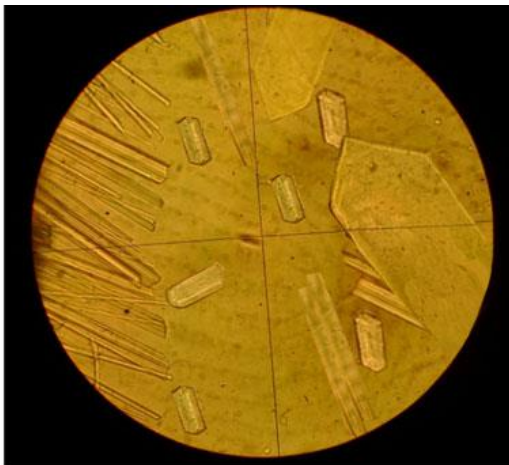
M6



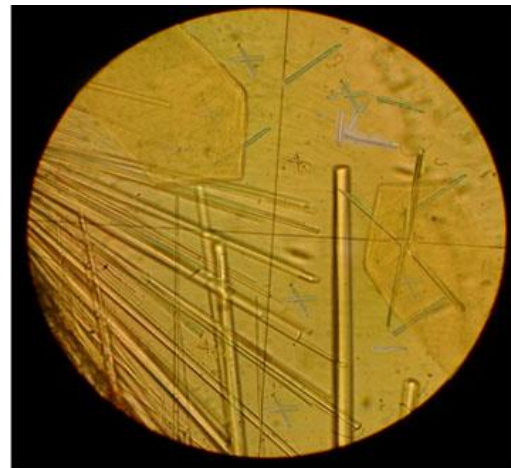
Tr + C·10



Tr + Hx



Tr + Hx + M6



Tr + C·10 + M6

Рисунок 44. Микрофотографии равновесных твёрдых фаз системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C

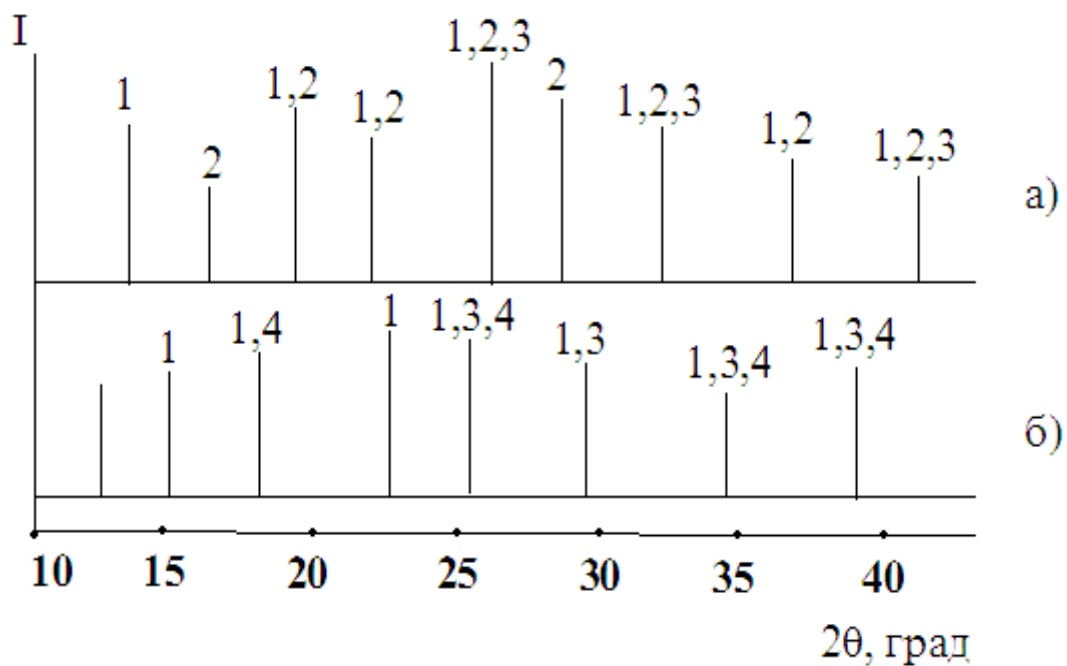


Рисунок 45. Схемы рентгенограмм равновесных твёрдых фаз системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C :
 а) Мб+Тр+С·10 (точка E_1^4);
 б) Мб+Нх+Тр (точка E_2^4).
 1 – Мб; 2 – С·10; 3 – Тр; 4 – Нх.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Методом трансляции прогнозированы и построены диаграммы фазовых равновесий пятикомпонентной системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и составляющих её четырехкомпонентных систем: $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na, Ca // SO}_4, \text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na, Ca // SO}_4, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Na, Ca // CO}_3, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0 и 25 °С.
2. Установлены все возможные фазовые равновесия на геометрических образах исследованных систем. Показано, что для исследованной пятикомпонентной системы характерно наличие следующего количества геометрических образов, соответственно для 0 и 25 °С: дивариантные поля – 15 и 22; моновариантные кривые – 13 и 28; нонвариантные точки – 4 и 11.
3. Показано, что увеличение количества геометрических образов с повышением температуры от 0 до 25 °С связано с образованием новых равновесных фаз, что вполне согласуется с основными принципами физико-химического анализа и правилом фаз Гиббса.
4. Все прогнозирование и построенные методом трансляции диаграммы фазовых равновесий фрагментированы по областям кристаллизации отдельных твердых фаз (для уровня четырехкомпонентного состава) и совместной кристаллизации двух фаз (для уровня пятикомпонентного состава).
5. Методом растворимости исследованы и впервые построены диаграммы состояния четырехкомпонентных систем: $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ (при 0 и 25 °С); $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (при 0 и 25 °С); $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (при 25 °С). Полученные экспериментальные данные, достоверность которых подтверждается методом химического, кристаллооптического и рентгенофазового анализов, хорошо согласуются с данными результатами, методом трансляции.

Условные обозначения

1. Мб - мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;
2. СаГ - кальций гидрокарбонат $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$;
3. Гб - глауберит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$;
4. Гп - гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
5. Нх – нахколит NaHCO_3 ;
6. Тр – трона $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
7. Гл – гейлюссит $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
8. Сц – кальцит CaCO_3 ;
9. С·10 - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Литература

1. Аносов, В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков - М.: Наука, - 1976. - 503 с.
2. Горощенко, Я. Г. Основные направления в методологии физико-химического анализа сложных и многокомпонентных систем / Я.Г. Горощенко, Л. Солиев // Журнал неорганической химии АН СССР. -1987.-Т.32. -№7.- С. 1676-1681.
3. Курнаков, Н.С. Введение в физико-химический анализ / Н.С. Курнаков М.- Л.: Изд. АН СССР. -1940. -562 с.
4. Горощенко, Я.Г. Изображение системы $K, Mg // SO_4, Cl-H_2O$ массцентрическим методом / Я.Г. Горощенко, Л.Т. Савченко, Л. Солиев, В.Х. Марданенко // Доклады АН Украинской ССР, Серия «Б», геология, геофизика, химия и биология. -1977.- С.34-36.
5. Горощенко, Я.Г. Изображение системы $Na, K, Mg // SO_4, Cl-H_2O$ массцентрическим методом / Я.Г. Горощенко, Л.Т. Савченко, Л. Солиев. В.Х. Марданенко, Л.А. Борисенко // Украинский химический журнал. -1977.- Т. XLIII (43). -№ 10.- С.1053-1058.
6. Горощенко, Я.Г. Система $Na, K, Mg // SO_4, Cl-H_2O$ при $100^{\circ}C$ / Я.Г. Горощенко, Л.С. Солиев, Л.Т. Савченко, В.Х. Марданенко, О.Н. Романенко, И.В. Жаровский, Л.А. Борисенко // Журнал неорганической химии АН СССР. -1977. -Т. XXII.-№ 11.-С.3129-3134.
7. Горощенко, Я.Г. Строение фазового комплекса изотермы растворимости $100^{\circ}C$ системы $Na, K, Mg // SO_4, Cl-H_2O$ / Я.Г. Горощенко, Л.С. Солиев, Л.Т. Савченко, В.Х. Марданенко // Украинский химический журнал. -1977. -Т. XLIII.-№12.-С.1277-1280.
8. Солиев, Л. Построение фазового комплекса физико-химических систем методом трансляции / Л. Солиев, Я.Г. Горощенко, Л.Т.

- Савченко, В.К. Марданенко // Журнал физической химии АН СССР. -1979.-Т.ЛIII.-№2. –С.332-336.
9. Горощенко, Я.Г. Пути кристаллизации в системе Na, K, Mg // SO₄, Cl-H₂O при 75 °С / Я.Г. Горощенко, Л.С. Солиев, Л.Т. Савченко, В.Х. Марданенко, О.Н. Романенко, И.В. Жаровский, Л.А. Борисенко // Украинский химический журнал. -1979.-Т.45.-№4.- С.321-327.
 10. Солиев, Л. Система NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O при 25°С / Л. Солиев // Журнал неорганической химии АН СССР. -1979.-Т.24.- №11.- С.3112-3115.
 11. Солиев, Л. Исследования фазовых равновесий в многокомпонентных физико-химических системах / Л. Солиев // Журнал физической химии АН СССР, -1980.-Т.LIV.-№ 6.- С.1541-1544.
 12. Горощенко Я.Г. Массцентрический метод изображения многокомпонентных систем / Я.Г. Горощенко – Киев: Наукова думка, 1982. -264с.
 13. Посыпайко, В.И. Методы исследования многокомпонентных солевых систем / В.И. Посыпайко - М.: Наука. -1978. -256 с.
 14. Трунин, А.С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем / А.С. Трунин -Самара. -1997. -307с.
 15. Перельман, Ф.М. Изображения химических диаграмм с любым числом компонентов / Ф.М. Перельман -М.: Наука. -1965. -100 с.
 16. Коржинский, Д.С. Теоретические основы анализа парагенезов минералов / Д.С. Коржинский -М.: Наука. -1973. -288 с.
 17. Жариков, В. И. Основы физико-химической петрологии / В.И. Жариков М.: -Изд. МГУ, 1976. -420 с.
 18. Euster, H.P. Mineral equilibria in six components seawater System Na-K- Mg- Ca- SO₄- Cl- H₂O at 25 °С / H.P. Euster, C.F. Harvie, J.H.

- Wear // Geochim at Cosmochim Acta, 1980. -V.44. -№ 9. -P.1335 - 1347.
19. Harvie, C. F. Mineral equilibria in six components seawater system Na- K- Mg- Ca- SO₄- Cl- H₂O at 25 °C Composition of the saturated solutions / C.F. Harvie, H.P. Euster, J.H. Wear // Geochim at Cosmochim Acta, 1982.-V. 46.-№ 9. -P.1603-1618.
20. Горощенко, Я.Г. Физико-химический анализ гомогенных и гетерогенных систем / Я.Г. Горощенко – Киев: Наукова думка, 1978. -490 с.
21. Солиев, Л. Схематические диаграммы фазовых равновесий многокомпонентных систем / Л.Солиев // Журнал неорганической химии АН СССР. -1988. -Т.33. -№ 5. -С1305-1310.
22. Солиев, Л. Прогнозирование строения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных водно-солевых систем методом трансляции / Л. Солиев // -М., 1987, 28 с. Деп. в ВИНТИ АН СССР. 20.12.87г., № 8990 – В 87.
23. Авлоев, Ш. Определение системе Na, K//SO₄, CO₃ –H₂O при 25⁰С / Ш. Авлоев, Л. Солиев. // Материалы научной конференции. «Молодёжь и мир размышления», посвященная 2700 летию г. Куляба. Душанбе. 2006. –С.87-89.
24. Солиев, Л. Прогнозировании фазовых равновесий в многокомпонентной системе морского типа методом трансляции (Книга 1) / Л. Солиев - ТГПУ им. К. Джураева. Душанбе: 2000. - 247 с.
25. Тошов, А.Ф. Прогнозирование фазовых равновесий в системе Na- K,Mg,Ca//SO₄,Cl-H₂O методом трансляции / А.Ф. Тошов // Автореф. дисс. канд. хим. наук. -Душанбе, 2000. -22 с.
26. Солиев, Л. Прогнозирование фазовых равновесий в многокомпонентной системе морского типа методом трансляции (Книга 2) / Л. Солиев -Изд-во Шучоиён, Душанбе, 2011. -147 с.

27. Авлоев, Ш.Х. Фазовые равновесия и растворимость системе Na,K//SO₄,CO₃,F-H₂O при 0 и 25⁰C / Ш.Х. Авлоев // Автореф. дисс. канд. хим. наук. -Душанбе, 2007. -22 с.
28. Авлоев, Ш.Х. Фазовые равновесия системы Na,K//SO₄,CO₃,F-H₂O при 25⁰C / Ш.Х. Авлоев, Л. Солиев // Журнал неорганической химии РАН. -2007, -Т. 52, -№ 10. –С.1714-1718.
29. Avloev, Sh. Phas Eqilibria in the Na,K//SO₄,CO₃,F-H₂O system at 25⁰C / Sh.Avloev, L.Soliev // Russian Journal of inorganic chemistry, - 2007, -vol 52, -№ 10, P. 1612-1616.
30. Авлоев, Ш.Х. Фазовые равновесия системы Na,K//SO₄,CO₃,F-H₂O при 0⁰C / Ш.Х.Авлоев, Л.Солиев // Журнал неорганической химии РАН. -2009, -Т.54, -№ 6. –С.1046-1051.
31. Avloev, Sh. Phas Eqilibria in the Na,K//SO₄,CO₃,F-H₂O system at 0⁰C / Sh. Avloev, L. Soliev // Russian Journal of inorganic chemistry, - 2009, -vol 54, -№ 6, P. 983-988.
32. Низомов, И.М. Фазовые равновесия и растворимость системе Na,K//CO₃,HCO₃,F-H₂O при 0 и 25⁰C / И.М. Низомов // Автореф. дисс. канд. хим. наук. -Душанбе, -2009. -23 с.
33. Солиев, Л. Фазовые равновесия системы Na,K//CO₃,HCO₃,F-H₂O при 0⁰C / Л. Солиев, И.М. Низомов // Журнал неорганической химии РАН. -2011, -Т.56, -№ 2. – С.331-336.
34. Soliev, L. Phas Eqilibria in the Na,K//CO₃,HCO₃,F-H₂O system at 0⁰C / L. Soliev, I. Nizomov // Russian Journal of inorganic chemistry, 2011, -vol 56, -№ 2, P. 293-297.
35. Солиев, Л. Фазовые равновесия системы Na,K//CO₃,HCO₃,F-H₂O при 50⁰C / Л. Солиев, И.М. Низомов // Журнал неорганической химии РАН. -2012, -Т.57, -№ 5. –С.795-799.
36. Soliev, L. Phas Eqilibria in the Na,K//CO₃,HCO₃,F-H₂O system at 50⁰C / L. Soliev, I. Nizomov // Russian Journal of inorganic chemistry, 2012, -vol 57, -№ 5, -P.727-731.

37. Солиев, Л. Фазовые равновесия системы Na,K//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O при 25 °C / Л. Солиев, Ш. Турсунбадалов // Журнал неорганической химии РАН. -2008, -Т.53, -№ 5. -С.869-875.
38. Soliev, L. Phas Eqilibria in the Na,K//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O system at 25 °C / L. Soliev, Sh. Tursunbadalov // Russian Journal of inorganic chemistry, -2008, -vol 53, -№ 5, -P.803-809.
39. Солиев Л. Фазовые равновесия системы Na,K//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O при 0°C / Л.Солиев, Ш.Турсунбадалов // Журнал неорганической химии РАН. -2010, -Т.55, -№ 8. –С.1373-1378.
40. Soliev, L. Phas Eqilibria in the Na,K//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O system at 0 °C / L. Soliev, Sh. Tursunbadalov // Russian Journal of inorganic chemistry, -2010, -vol 55, -№ 8, -P.1295-1300.
41. Турсунбадалов, Ш. Фазовые равновесия и растворимость системе Na,K//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O при 0 и 25 °C / Ш. Турсунбадалов // Автореф. дисс. канд. хим. наук. -Душанбе, -2010. -24 с.
42. Солиев, Л. Фазовые равновесия системы Na,K//SO₄,HCO₃,F-H₂O при 25 °C / Л. Солиев, Дж. Мусоджонова // Журнал неорганической химии РАН. -2009, -Т.54, -№ 11. –С.1925-1929.
43. Soliev, L. Phas Eqilibria in the Na,K//SO₄,HCO₃,F-H₂O system at 25 °C / L. Soliev, Dzh. Musojonova // Russian Journal of inorganic chemistry, -2009, -vol 54, -№ 11, -P.1844-1848.
44. Солиев, Л. Фазовые равновесия системы Na,K//SO₄,HCO₃,F-H₂O при 0°C / Л. Солиев, Дж. Мусоджонова // Журнал неорганической химии РАН. -2011, -Т.56, -№ 7. –С.1187-1191.
45. Soliev L. Phas Eqilibria in the Na,K//SO₄,HCO₃,F-H₂O system at 0 °C / L. Soliev, Dzh. Musojonova. // Russian Journal of inorganic chemistry, -2011, -vol 56, -№ 7, P.1123-1127.
46. Мусоджонова, Дж. Фазовые равновесия и растворимость системе Na,K//SO₄,HCO₃,F-H₂O при 0 и 25 °C / Дж. Мусоджонова // Автореф. дисс. канд. хим. наук. -Душанбе, -2011. -23 с.

47. Солиев, Л. Фазовые равновесия системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$ при 0°C / Л. Солиев, Дж. Рузиев, С. Холмуродов // Докл. АН Республики Таджикистан, -2008, -Т.51, -№ 6. –С.447-452.
48. Солиев, Л. Фазовые равновесия системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$ при 25°C / Л. Солиев, Дж. Рузиев, С. Холмуродов // Докл. АН Республики Таджикистан, -2009, -Т.52, -№ 7. – С.526-532.
49. Солиев, Л. Фазовые равновесия системы $\text{Na,Ca//SO}_4\text{,CO}_3\text{,F-H}_2\text{O}$ при 25°C / Л. Солиев, М. Усмонов // Журнал неорганической химии РАН. -2012, -Т.57, -№ 3. –С.510-515.
50. Soliev, L. Phas Eqilibria in the $\text{Na,Ca//SO}_4\text{,CO}_3\text{,F-H}_2\text{O}$ system at 25°C / L. Soliev, M. Usmonov // Russian Journal of inorganic chemistry, - 2012, -vol 57, -№ 3, P. 452-457.
51. Солиев, Л. Фазовые равновесия системы $\text{Na,Ca//SO}_4\text{,CO}_3\text{,F-H}_2\text{O}$ при 0°C / Л. Солиев, М. Усмонов // Журнал неорганической химии РАН. -2013, -Т.58, -№ 4. –С.530-534.
52. Soliev, L. Phas Eqilibria in the $\text{Na,Ca//SO}_4\text{,CO}_3\text{,F-H}_2\text{O}$ system at 0°C // L. Soliev, M. Usmonov // Russian Journal of inorganic chemistry, - 2013, -vol 58, -№ 4, P.463-467.
53. Усмонов, М. Фазовые равновесия и растворимость системе $\text{Na,Ca//SO}_4\text{,CO}_3\text{,F-H}_2\text{O}$ при 0 и 25°C / М. Усмонов // Автореф. дисс. канд. хим. наук. -Душанбе, -2015. -24 с.
54. Мирсаидов, У.М. Проблемы экологии и комплексная переработка минерального сырья и отходов производства / У.М. Мирсаидов, М.Э. Исмадинов, Х.С. Сафиев. - Душанбе. Изд.: Дониш. -1999. - 53 с.
55. Сафиев, Х.С. Конверсия сульфатных растворов шламовых полей производства алюминия / Х.С. Сафиев, Б.С. Азизов, М.М. Абдуллоев, Д.Р. Рузиев, Д.С. Лангариева // Доклады АН РТ. -2000. -Т. XLIII. -№1. –С.31-34.

56. Мирсаидов, У. Кинетика процесса получения кальцинированной соды / У. Мирсаидов, Б.С. Азизов, М.М. Абдуллоев, Д.Р. Рузиев, Д.С. Лангариева // Доклады АН республики Таджикистан. -2000.- Т. XLIII.-№1-2. -С35-38.
57. Мирсаидов, У. Технологические основы получения криолит-глиноземного концентрата из местных сырьевых материалов и отходов производства алюминия / У. Мирсаидов, Б.С. Азизов, М.М. Абдуллоев, Д.Р. Рузиев, Д.С. Лангариева // Сборник трудов Международной научно-практической конференции. ПРОТЕК. - 2001, -М. -2001,-С.760-763.
58. Мирсаидов, У. Кинетика процесса спекания производства криолит-глиноземной смеси из отходов Тад Аза и местного минерального сырья / У. Мирсаидов, Б.С. Азизов, М.М. Абдуллоев, Д.Р. Рузиев, Д.С. Лангариева. Там же, -С.764-766.
59. 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.
60. Сафиев, Х.С. Десульфатизация раствора шламовых полей алюминиевого производства / Х.С. Сафиев, Б.С. Азизов, Д.Р. Рузиев, М.М. Абдуллоев. // Доклады АН РТ. -1999. -Т.42. -№2.- С.46-49.
61. Абдуллоев, М.М. Десульфатизация растворов шламовых полей алюминиевого производства / М.М. Абдуллоев, Б.С. Азизов, Д.Р.Рузиев, Х.С.Сафиев // Материалы научно-практической конференции ТГНУ, посвященной 1100-летию государства Саманидов. -Душанбе. -1999.-С. 60.
62. Абдуллоев, М.М. Конверсия сульфатов, осажденных из растворов шламового поля алюминиевого производства / М.М. Абдуллоева, Б.С. Азизов, Д.Р. Рузиев //Там же, -С.61.

63. Азизов, Б.С. Конверсия сульфатов, полученных из растворов шламовых полей производства алюминия / Б.С. Азизов, М.М. Абдуллоев, Х.С. Сафиев, Д.Р. Рузиев, Д.С. Лангариев // ДАН РТ. - 2000. -Т.43. -№1.-С.31-35.
64. 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.
65. 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.
66. 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.
67. Азизов, Б. Физико-химическое и технологическое основы комплексной переработки жидких и твёрдых отходов производства алюминия / Б. Азизов // Автореф. дисс. канд. хим. наук. -Душанбе, -2003. –50 с.
68. Справочник по растворимости солевых систем (под ред. А. Д. Пельша). / Л. «Химия». 1975. -Т.II. Кн.1-2. -С.1063.
69. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно – солевых систем. т. 1., кн. 1 -2. СПб.: Химиздат, 2004г, 1247с.
70. Справочник по растворимости солевых систем. (под ред. А.Д. Пельша). / Л. «Химия». 1973.–Т.1.Кн.1-2.-С.1070.

71. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно – солевых систем. т. 1., кн. 1 -2. СПб.: Химиздат, 2003г, 1151с.
72. Джумаев, М. Определение фазовых равновесий системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0 и 25 °С / М. Джумаев, И. Низомов, Л. Солиев // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений» –Душанбе. -2011. С.110-112.
73. Солиев, Л. Фазовые равновесия системы $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ при 0 °С / Л. Солиев, М. Джумаев, Ш. Авлоев // Докл. АН Республики Таджикистан. -2014. -Т. 57. -№ 8. –С.671-676.
74. Солиев, Л. Фазовые равновесия системы $\text{Na,Ca//SO}_4\text{,HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0 °С / Л. Солиев, М. Джумаев, В. Нури, Ш. Авлоев // Докл. АН Республики Таджикистан. -2013. -Т. 56. -№ 2. –С.119-123.
75. Солиев, Л. Строение диаграммы фазовых равновесий системы $\text{Na,Ca//SO}_4\text{,HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0 и 25 °С /Л. Солиев, М. Джумаев, Ш. Авлоев // Материалы Международной конференции «Экологически безопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы». Улан-Уде. -2014. -С.226-228.
76. Джумаев, М. Фазовые равновесия системы $\text{Na,Ca//SO}_4\text{,CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0°С / М. Джумаев, Ш. Авлоев, Л. Солиев // Материалы Международной научно- теоретической конференции, посвященная 60 – летию АН Респ. Таджикистан, Душанбе, -2011, С.7-9.
77. Солиев, Л. Определение фазовых равновесий в системе $\text{Na,Ca//CO}_3\text{,HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0 и 25 °С / Л. Солиев, М. Джумаев, Ш. Авлоев, Г. Икбол // Вестник педагогического университета, -2013, -№ 3 (52), С.60-64.

78. Джумаев, М. Определение фазовых равновесие системы Na,Ca//CO₃,HCO₃-H₂O при 0 °C / М. Джумаев, Л. Солиев, Ш. Авлоев, Г. Икбол // Материалы Республиканской научной конференции «Химия, технология и экология воды», посвящ. году «Сотрудничество по водной проблеме» и 55-летию кафедры «Общая и неорганическая химия». Душанбе, -2013, С.30-32.
79. Гулом, И. Фазовые равновесия системы Na,Ca//CO₃,HCO₃,F-H₂O при 0 °C / Г. Икбол, И. Низомов, Л. Солиев, М. Джумаев // Вестник национального университета. -2015, № 1/1(156), С.135-141.
80. Низомов, И. Диаграмма фазовых равновесий системы Na,K//SO₄,CO₃,HCO₃,F-H₂O при 0 °C в области кристаллизации вильомита / И. Низомов, Л. Солиев, М. Джумаев, Г. Икбол // Сборник тезисов докладов научной конференции «Актуальные проблемы современной науки». Душанбе, 2015, С.11-12.
81. Солиев, Л. Фазовые равновесия в неинвариантных точках системы Na,Ca//SO₄,CO₃,HCO₃,F-H₂O при 25 °C на уровне четырёхкомпонентного состава / Л. Солиев, М. Усмонов, М. Джумаев, Н. Валентино, И. Гулом // Материалы III Международной конференции «Современные проблемы физической химии». Донецк, -2013. С.199-200.
82. Солиев, Л. Строение диаграмм фазовых равновесий четырёхкомпонентных систем с общим ионом, составляющих шестикомпонентную систему Na,Ca//SO₄,CO₃,HCO₃,F-H₂O (изотерма 25 °C) / Л. Солиев, М. Усмонов, М. Джумаев, Н. Валентино, И. Гулом // Материалы Международной конференции «Теплофизические исследования и измерения при контроле качества веществ, материалов и изделий». Душанбе, -2014, С.390-393.

83. Джумаев, М. Определение фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,HCO₃-H₂O при 25 °С / М. Джумаев, Ш. Авлоев, Л. Солиев // Материалы Республиканской научно–практической конференции «Вклад биологии и химии в обеспечение продовольственной безопасности и развитие инновационных технологий в Таджикистане», посвященной 80 – летию ХГУ им. Академика Бободжона Гафурова и 80 – летию факультета биологии и химии. Худжанд, -2012, -С.260-261.
84. Солиев, Л. Фазовые равновесия системы Na,Ca//SO₄,HCO₃-H₂O при 25 °С / Л. Солиев, М. Джумаев, Н. Валентино, Ш. Авлоев // Вестник национального университета, серия естественных науки. -2012, -№ 1/3 (85). С.202-205.
85. Солиев, Л. Строение диаграмм фазовых равновесий четырёхкомпонентных взаимных систем, составляющих шестикомпонентную систему Na,Ca//SO₄,CO₃,HCO₃,F-H₂O (изотерма 25 °С) / Л. Солиев, М. Усмонов, М. Джумаев, Н. Валентино, И. Гулом // Вестник национального университета. - 2014, -№ 1/4(153). -С.195-199.
86. Солиев, Л. Строение фазовых диаграмм четырёхкомпонентных взаимных систем, составляющих шестикомпонентную систему Na,Ca//SO₄,CO₃,HCO₃,F-H₂O, при 25 °С / Л. Солиев, М. Усмонов, М. Джумаев, Н. Валентино, И. Гулом // Материалы Международной научно-практической конференции «Посвященной 1150 – летию персидско-таджикского учёного-энциклопедиста, врача, алхимика и философа Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази». Душанбе, -2015. С.2015.
87. Солиев, Л. Фазовые равновесия системы Na,Ca//CO₃,HCO₃-H₂O при 25 °С / Л. Солиев, М. Джумаев, Г. Икбол, И. Низомов // Докл. АН Республики Таджикистан. -2012, -Т.55. -№ 3. С.220-224.

88. Солиев, Л. Определение фазовых равновесий в системе Na,Ca//CO₃,HCO₃-H₂O при 25 °C / Л. Солиев, М. Джумаев, Г. Икбол, И. Низомов // Матер. Республ. Конф. «Комплексообразование в растворах». –Душанбе, -2012. С. 47.
89. Dzhumaev, M. Phase equilibriums of Na,Ca//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O system at 25 degrees celsius / M. Dzhumaev, L. Soliev, Sh. Avloev // «Global Science and Innovation» Materials of the III international scientific conference. Chicago, USA, -2014, -P.17-22.
90. Горощенко, Я.Г. Определение положения невариантных точек на диаграммах растворимости методом донасыщения / Я.Г. Горощенко Л. Солиев, Ю.И. Горников // Укр.хим.журнал. -1987.-- Т.53.-№6.-С.568-571.
91. Усмонов, М. Растворимость в системе CaSO₄-CaCO₃-CaF₂-H₂O при 25⁰C / М. Усмонов, Л. Солиев, И. Низомов. // Докл. АН Республики Таджикистан. -2012, -Т.55. -№ 10. С.811-817.
92. Усмонов, М. Растворимость в системе Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 0 °C / М. Усмонов, Л. Солиев, В. Нури // Журнал неорганической химии РАН. -2013, -Т.58, -№ 12. – С.1677-1680.
93. Usmonov, M. Solubulites in the Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 0 °C system at 0 °C / M. Usmonov, L. Soliev, V. Nuri // Russian Journal of inorganic chemistry, -2013, -vol 58, -№ 12, P. 1509-1512.
94. Усмонов, М. Растворимость в системе Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 25 °C / М. Усмонов, Л. Солиев // Журнал неорганической химии РАН. - 2014, -Т.59, -№ 12. –С.1759-1763.
95. Usmonov, M. Solubulites in the Na,Ca//SO₄,F-H₂O при 0 °C system at 25⁰C / M. Usmonov, L. Soliev, V. Nuri // Russian Journal of inorganic chemistry, -2014, -vol 59, -№ 12, P. 1505-1509.
96. Солиев, Л. Фазовые равновесия системы Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O при 0 °C / Л. Солиев, М. Усмонов // Вестник педуниверситета (серия естественных наук), -2010, -№ 2 (36), С.64-69.

97. Солиев, Л. Фазовые равновесия системы Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O при 25⁰C / Л. Солиев, М. Усмонов // Изв. ТО МАН ВШ. -2010, -№ 1, - С.77-81.
98. Анализ минерального сырья (под общей ред. Книпович Ю. Н., Морачевского Ю. В.). / Изд. «Госхимиздат». Л. 1959. -С. 947.
99. Крешков, А.П. «Основы аналитической химии». / А.П. Крешков //Изд. «Химия». -1970. -Т.2. -С.181-183.
100. Татарский, В.Б. «Кристаллооптика и иммерсионный метод анализа веществ» - Л. ЛГУ. 1948.
101. Гиллер, Я.Л. «Таблицы межплоскостных расстояний» / Я.Л. Гиллер -Т. П. Изд. «Недра». - Москва, 1966. С. 95-153.
102. Михеева, В.И. «Рентгенометрический определитель минералов» / В.И. Михеева. Изд. Госгеолтехиздат. -Москва. 1975. 478 с.