

На правах рукописи



**НУРИ ВАЛАНТЕНА НУРХАСАН**

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И РАСТВОРИМОСТЬ В  
СИСТЕМЕ Na,Ca//SO<sub>4</sub>,HCO<sub>3</sub>,F- H<sub>2</sub>O ПРИ 0 И 25 °С**

**02.00.01- Неорганическая химия**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

**диссертации на соискание ученой  
степени кандидата химических наук**

**ДУШАНБЕ – 2015**

Работа выполнена на кафедре «Общая и неорганическая химия» Таджикского государственного педагогического университета им. С. Айни

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

**Официальные оппоненты:** **Бадалов Абдулхайр**  
доктор химических наук, профессор  
кафедры общей и неорганической химии  
Таджикского технического университета  
им. академика М. Осими

**Маматов Эргаш Джумаевич**  
кандидат технических наук, зав.  
лабораторией комплексной переработки  
минерального сырья и отходов Института  
химии им. В.И.Никитина АН РТ

**Ведущая организация:** Кафедра неорганической химии  
Таджикского национального университета

Защита диссертации состоится «\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.02 при Институте химии им. В. И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: [gulchera@list.ru](mailto:gulchera@list.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан и на сайте Института химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан [www.chemistry.tj](http://www.chemistry.tj)

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2016г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор химических наук, профессор



Абулхаев В. Д.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Одна из актуальных задач химии является исследование многокомпонентных, в том числе водно-солевых систем. Это необходимо не только для определения закономерностей, регулирующих состояния фазовых равновесий и растворимости в них, но и крайне важно для установления оптимальных концентрационных и температурных условий переработки полиминерального природного и сложного технического сырья.

Исследование многокомпонентных систем в то же время сопряжено со многими трудностями, главными из которых являются: большие материальные затраты и времени при экспериментировании; сложности в идентификации равновесных твёрдых фаз; невозможности отображения обнаруженных закономерностей с помощью геометрических фигур реального трехмерного пространства и т. д.

В связи с этим существует настоятельная необходимость в поиске и применении новых методов исследования многокомпонентных систем, позволяющих получить максимум информации о закономерностях фазовых равновесий в многокомпонентных системах при наименьшем затрата материальных ресурсов и времени.

Выбор темы диссертационной работы, кроме научно-теоретического значения получаемых результатов, обоснован еще тем, что она является составной частью более сложной шестикомпонентной системы из сульфатов, карбонатов, гидрокарбонатов, фторидов натрия и кальция, закономерности фазовых равновесий в которой определяют условия комплексной переработки жидких отходов производства алюминия.

Диссертационная работа выполнялась согласно плану НИР «Разработка и применения метода прогнозирования фазовых равновесий в многокомпонентных системах» (№ГР 0109 ТД 809), утверждённым советом по координации НИР АН и Министерством образования и науки Республики Таджикистан.

**Цель работы** – заключается в установлении состояния фазовых равновесий в пятикомпонентной системе  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$  при 0 и 25 °С, построении её замкнутой фазовой диаграммы методом трансляции и определении растворимости в обнаруженных этим методом неинвариантных точках.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- анализом существующих методов исследования многокомпонентных систем и сопоставлением их с методом трансляции обосновано применение последнего для исследования пятикомпонентной системы  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$ ;

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

- на основании полученных данных прогнозированы состояния фазовых равновесий исследуемой пятикомпонентной системы, составляющих её четырёхкомпонентных систем и построены их полные замкнутые фазовые диаграммы;

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

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

#### **Научная новизна работы** состоит в том, что:

- впервые методом трансляции установлены возможные фазовые равновесия на геометрических образах пятикомпонентной системы Na,Ca//SO<sub>4</sub>,HCO<sub>3</sub>,F - H<sub>2</sub>O и составляющих её четырёхкомпонентных системах: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaHCO<sub>3</sub>- NaF- H<sub>2</sub>O; CaSO<sub>4</sub>- Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- CaF<sub>2</sub>- H<sub>2</sub>O; Na,Ca//HCO<sub>3</sub>,F-H<sub>2</sub>O; Na,Ca//SO<sub>4</sub>,HCO<sub>3</sub> -H<sub>2</sub>O и Na,Ca//SO<sub>4</sub>,F-H<sub>2</sub>O при 0 и 25 °С;

- на основании полученных методом трансляции данных впервые построена замкнутая фазовая диаграмма пятикомпонентной системы Na,Ca//SO<sub>4</sub>,HCO<sub>3</sub>,F-H<sub>2</sub>O и составляющих её четырёхкомпонентных систем: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaHCO<sub>3</sub>- NaF- H<sub>2</sub>O; CaSO<sub>4</sub>- Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- CaF<sub>2</sub>- H<sub>2</sub>O; Na,Ca//HCO<sub>3</sub>,F-H<sub>2</sub>O; Na,Ca//SO<sub>4</sub>,HCO<sub>3</sub> -H<sub>2</sub>O и Na,Ca//SO<sub>4</sub>,F -H<sub>2</sub>O при 0 и 25 °С;

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

- на примере систем Na,Ca//SO<sub>4</sub>,F-H<sub>2</sub>O при 0 °С; CaSO<sub>4</sub>-Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 0 и 25 °С, показана возможность экспериментального определения растворимости в инвариантных точках исследованных систем и построения их диаграммы.

**Практическая значимость диссертационной работы** состоит в том, что:

- найденные методом трансляции фазовые равновесия на геометрических образах исследованных систем и их концентрационные параметры, могут служить справочным материалом;

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

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

- результаты прогнозирования фазовых равновесий в четырёхкомпонентных системах: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaHCO<sub>3</sub>- NaF- H<sub>2</sub>O; CaSO<sub>4</sub>-

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na,Ca//HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{F-H}_2\text{O}$  при 0 и 25 °С, а также строения их фазовых диаграмм;

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

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

**Апробация работы.** Основное содержание диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: Ежегодные научно-практические конференции профессорско-преподавательского состава Таджикского государственного педагогического Университета им. С. Айни (Душанбе-2011-2015 годы); Республиканской конференции посвященной «Году образования и технических знаний» (Душанбе, 2010 г.); Республиканской научно-практической конференции «Новые теоретические и прикладные исследования химии в высших учебных заведениях Республики Таджикистан». (Душанбе – 2010); Республиканской научно - практической конференции «Вклад биологии и химии в обеспечение продовольственной безопасности и развитие инновационных технологий в Таджикистане», посвященной 80 – летию ХГУ им. академика Б.Гафурова и 80 – летию факультета биологии и химии. (Худжанд – 2012); Республиканской конференции «Комплексообразование в растворах» (Душанбе – 2012); Республиканской конференции «Химия, технология и экология воды» (Душанбе – 2013); Международной конференции «Современные проблемы физической химии–(г.Донецк – 2013); Международной конференции «Теплофизические исследования и измерения при контроле качества веществ, материалов и изделий»(Душанбе – 2014); Международной конференции «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Уде-2014); Международной научно-практической конференции, посвященной 1150-летию персидско-таджикского ученого-энциклопедиста, врача, алхимика и философа Абу Бакра Мухаммеда ибн Закария Разы (Душанбе – 2015); «II Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, 2015).

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

**Объём и структура диссертационной работы.** Диссертация представляет собой рукопись, изложенную на 121 страницах компьютерного набора, состоит из введения, 4-х глав и выводов, содержит 38 рисунков и 36 таблиц, список цитируемой литературы включает 112 наименований.

**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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В введении обоснованы актуальность темы, цели и задачи исследования, раскрыто основное содержание диссертационной работы.

В первой главе рассмотрены основные методы исследования многокомпонентных систем, состояние изученности пятикомпонентной системы  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$ , составляющих её четырёх- и трехкомпонентных систем.

Во второй главе приведены результаты исследования пятикомпонентной системы  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$ , составляющих её четырёхкомпонентных систем методом трансляции при  $0^\circ\text{C}$ .

В третьей главе приведены результаты исследования пятикомпонентной системы  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$ , составляющих её четырёхкомпонентных систем методом трансляции при  $25^\circ\text{C}$ .

Четвёртая глава посвящена экспериментальному изучению растворимости в невариантных точках четырехкомпонентных систем:  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{F-H}_2\text{O}$  при  $0^\circ\text{C}$ ,  $\text{CaSO}_4\text{--Ca(HCO}_3)_2\text{--CaF}_2\text{--H}_2\text{O}$  при  $0$  и  $25^\circ\text{C}$ .

Диссертационная работа завершается общими выводами и списком цитированной литературы.

Приняты следующие условные обозначения: Мб - мирабилит  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; Нх – нахколит  $\text{NaHCO}_3$ ; Во – вильомит  $\text{NaF}$ ; Гп – гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; СаГ - гидрокарбонат кальция  $\text{Ca(HCO}_3)_2$ ; Фо – флюорит  $\text{CaF}_2$ ; Гб - глауберит  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$  и Шр–шейрерит  $\text{NaF} \cdot \text{NaSO}_4$ .

### 1.1. Методы исследования многокомпонентных систем

Закономерности фазовых равновесий в химических системах является теоретической основой всех технологических процессов, связанных с переработкой природного и технического сырья. Основным методом изучения химических систем является физико-химический анализ, позволяющий устанавливать взаимодействие между их составными частями (компонентами) с последующим построением соответствующих диаграмм состояния (растворимости, плавкости) или диаграмм фазовых равновесий (фазовых комплексов). Системы, содержащие до четырёх компонентов, изображаются геометрическими фигурами в пространстве трех измерной, т. е. фигурами реального пространства. При увеличении числа компонентов более четырёх для изображения системы фигуры трехмерного реального пространства не приемлемы.

Следует отметить, что с увеличением число компонентов растёт также и число геометрических образов (невариантных точек, моновариантных кривых, дивариантных полей). Изобилия геометрических образов в системе приводит к уменьшению различия в составе равновесной жидкой фазы, что усложняет их экспериментальное определение.

Увеличение числа компонентов в химических системах также усложняет их диаграммы и становится невозможным изображение этих диаграмм в области всего состава системы на одном чертеже.

В методологии физико-химического анализа многокомпонентных систем (триангуляции, сингулярных звёзд, фазовые единичные блоки, минимизации термодинамического потенциала, графоаналитические и др.) существует ряд основных направлений. Однако все они имеют ограничения в своём применении, связанные с размерностью геометрических фигур реального пространства, необходимости образования новых фаз, наличия математического аппарата для точных термодинамических расчётов и т. д.

Вместе с тем, в связи с введением в теории и практики физико-химического анализа принципа совместимости, появились новые возможности исследования фазовых равновесий в многокомпонентных системах.

Согласно принципу совместимости при построении диаграмм фазовых равновесий (фазовый комплекс) имеет место совмещение элементов строения  $n$  и  $n+1$  компонентных систем в одной диаграмме. Исходя из принципа совместимости и свойства геометрических образов  $n$ - компонентных систем увеличивать свою размерность при переходе в  $n+1$  компонентную, разработан широко известный и апробированный метод прогнозирования фазовых равновесий в многокомпонентных системах- метод трансляции. Согласно методу трансляции геометрические образы  $n$  компонентных систем транслируясь на уровень  $n+1$  компонентного состава трансформируются и согласно законам топологии, с соблюдением правила фаз Гиббса, взаимно пересекаясь, образуют элементы строения системы на этом уровне компонентности.

Нами для исследования фазовых равновесий в пятикомпонентной системе  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$  использован метод трансляции.

## **1.2. Состояние изученности пятикомпонентной системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$ и её составных частей**

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

Как показывают литературные данные, пятикомпонентная система  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$  не исследована вообще. Из пяти четырехкомпонентных систем исследована только одна:  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  методом растворимости.

Из трёхкомпонентных систем достаточно хорошо исследованы при  $0$  и  $25^\circ\text{C}$  следующие системы:  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaF-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaF-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ . Трёхкомпонентная система  $\text{NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$  исследована при  $0^\circ\text{C}$ . Трёхкомпонентные системы  $\text{CaSO}_4\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca(HCO}_3)_2\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{NaHCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$  не исследованы вообще. Для этих трех не исследованных систем их строение

принято как простое эвтоническое. Сведения о состоянии изученности пятикомпонентной системы  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$ , составляющих её четырёх – и трёхкомпонентных систем представлены в табл. 1.

Таблица 1

Состояние изученности пятикомпонентной системы  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$  и составляющих её четырёх – и трёхкомпонентных систем при 0 и 25 °С

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

## 2.1. Прогнозирование фазовых равновесий в четырёхкомпонентных системах, составляющих пятикомпонентную систему $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$ , методом трансляции при 0 °С

### 2.1.1. Четырёхкомпонентная система $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$

Данная четырёхкомпонентная система включает трехкомпонентные системы:  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaF-H}_2\text{O}$  и  $\text{NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$  для которых при 0 °С характерно по одной неинвариантной точке с равновесными твёрдыми фазами Мб + Нх, Мб + Во и Нх + Во. Сочетания (трансляция) этих неинвариантных точек на уровень четырёхкомпонентного состава даёт одну неинвариантную точку ( $E_1^4$ ) с равновесными твёрдыми фазами Мб + Нх + Во, где Е – неинвариантная точка, нижний индекс – порядковой номер, верхний индекс – компонентность системы.

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

Данная четырёхкомпонентная система включает трехкомпонентные системы:  $\text{CaSO}_4\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaSO}_4\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca(HCO}_3)_2\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$  для которых при 0 °С характерно по одной неинвариантной точке с равновесными твёрдыми фазами Гп + СаГ; Гп + Фо и СаГ + Фо. Трансляция этих неинвариантных точек на уровень четырёхкомпонентного состава даёт



одну неинвариантную точку ( $E_2^4$ ) с равновесными твёрдыми фазами Гп + СаГ + Фо.

### 2.1.3. Четырёхкомпонентная система Na,Ca//HCO<sub>3</sub>,F–H<sub>2</sub>O

Данная четырёхкомпонентная система включает трёхкомпонентные системы: NaHCO<sub>3</sub>–Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O; NaHCO<sub>3</sub>–NaF–H<sub>2</sub>O; Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–CaF<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O и NaF–CaF<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O для которых при 0 °С характерно по одной неинвариантной точке с равновесными твёрдыми фазами: Нх + СаГ; Нх + Во; СаГ + Фо и Во + Фо. Трансляция этих неинвариантных точек на уровень четырёхкомпонентного состава даёт две неинвариантные точки ( $E_3^4, E_4^4$ ) с равновесными твёрдыми фазами:  $E_3^4 = \text{СаГ} + \text{Нх} + \text{Фо}$ ,  $E_4^4 = \text{Нх} + \text{Во} + \text{Фо}$ .

### 2.1.4. Четырёхкомпонентная система Na,Ca//SO<sub>4</sub>,HCO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O

Данная четырёхкомпонентная система включает трёхкомпонентные системы: NaHCO<sub>3</sub>–Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–CaSO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–NaHCO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O; CaSO<sub>4</sub>–Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O. Для этих систем при 0 °С характерно по одной неинвариантной точке. При трансляции на уровень четырёхкомпонентного состава эти три неинвариантные точки дают следующие неинвариантные точки с равновесными твёрдыми фазами:  $E_5^4 = \text{Мб} + \text{Гп} + \text{Нх}$ ;  $E_6^4 = \text{Гп} + \text{Нх} + \text{СаГ}$ .

### 2.1.5. Четырёхкомпонентная система Na,Ca//SO<sub>4</sub>,F–H<sub>2</sub>O

Данная четырёхкомпонентная система включает следующие трёхкомпонентные системы: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–CaSO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–NaF–H<sub>2</sub>O; CaSO<sub>4</sub>–CaF<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O и NaF–CaF<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O. Для них при 0 °С по одной неинвариантной точке. При трансляции на уровень четырёхкомпонентного состава они дают две неинвариантные точки с равновесными твёрдыми фазами:  $E_7^4 = \text{Мб} + \text{Во} + \text{Фо}$  и  $E_8^4 = \text{Мб} + \text{Фо} + \text{Гп}$ .

Обнаруженные методом трансляции неинвариантные точки уровня четырёхкомпонентного состава пятикомпонентной системы Na,Ca//SO<sub>4</sub>,HCO<sub>3</sub>,F–H<sub>2</sub>O при 0 °С скомпонованы в табл.2.

Таблица 2

Четверные неинвариантные точки системы Na,Ca//SO<sub>4</sub>,HCO<sub>3</sub>,F–H<sub>2</sub>O при 0 °С, найденные методом трансляции

| Система   | Неинвариантная Точка | Равновесные твёрдые фазы      |
|---|----------------------|-------------------------------|
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> –NaHCO <sub>3</sub> –NaF–H <sub>2</sub> O                 | $E_1^4$              | Мб + Нх + Во                  |
| CaSO <sub>4</sub> –Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> –CaF <sub>2</sub> –H <sub>2</sub> O | $E_2^4$              | Гп + СаГ + Фо                 |
| Na,Ca //HCO <sub>3</sub> ,F–H <sub>2</sub> O  | $E_3^4$<br>$E_4^4$   | Фо + СаГ + Нх<br>Во + Фо + Нх |
| Na,Ca//SO <sub>4</sub> ,HCO <sub>3</sub> –H <sub>2</sub> O                                | $E_5^4$<br>$E_6^4$   | Нх + Мб + Гп<br>Нх + СаГ + Гп |
| Na,Ca //SO <sub>4</sub> ,F–H <sub>2</sub> O   | $E_7^4$<br>$E_8^4$   | Во + Мб + Фо<br>Мб + Фо + Гп  |

На основании данных табл. 2 построена диаграмма фазовых равновесий системы  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F} - \text{H}_2\text{O}$  при  $0^\circ\text{C}$  на уровне четырёхкомпонентного состава. На рис.1 солевая часть построенной диаграммы представлена в виде «развёртки» призмы, а на рис. 2. её схематический вид, после объединения идентичных полей кристаллизации равновесных твёрдых фаз.

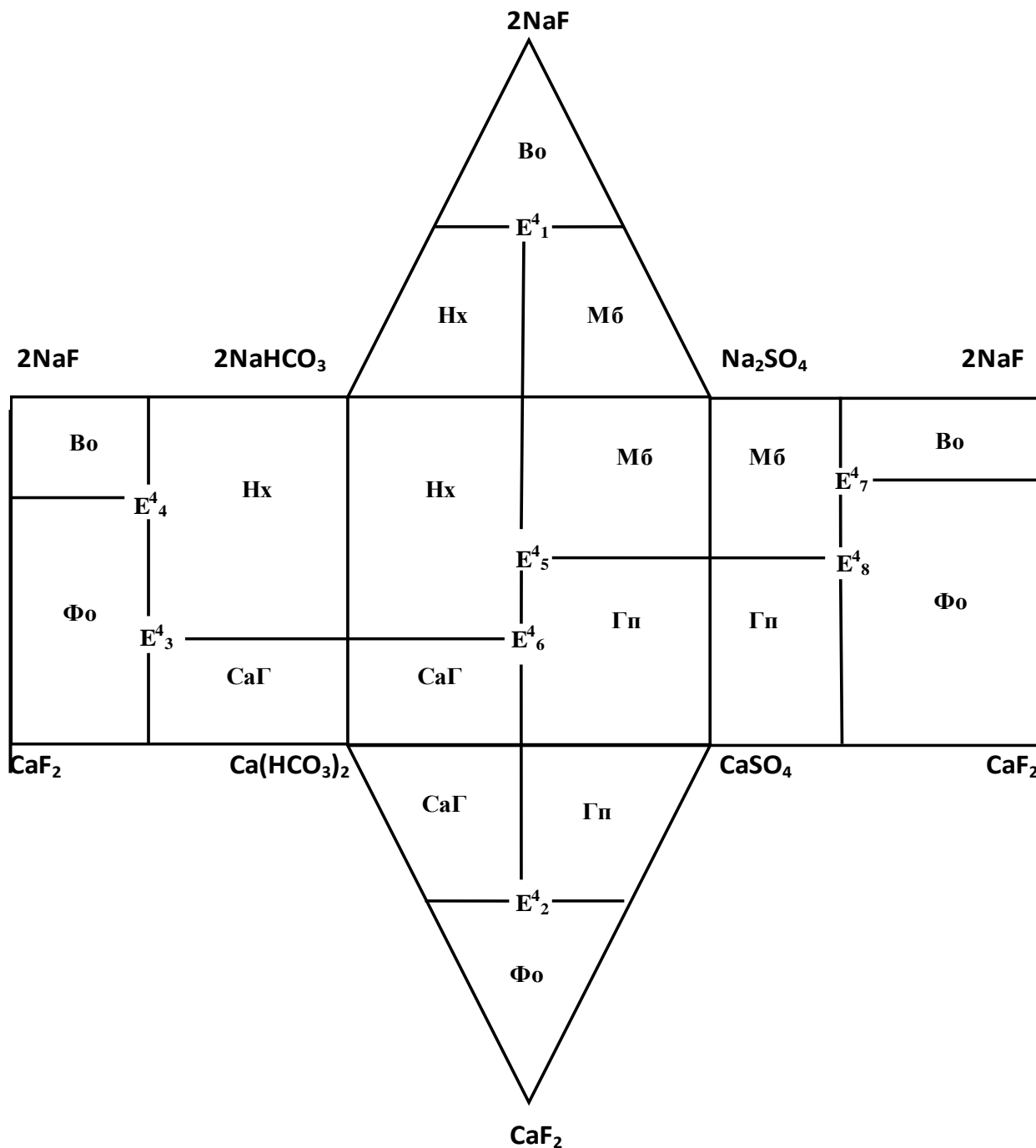


Рис. 1. Диаграмма фазовых равновесий системы  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F} - \text{H}_2\text{O}$  при  $0^\circ\text{C}$  на уровне четырёхкомпонентного состава в виде «развёртки» призмы

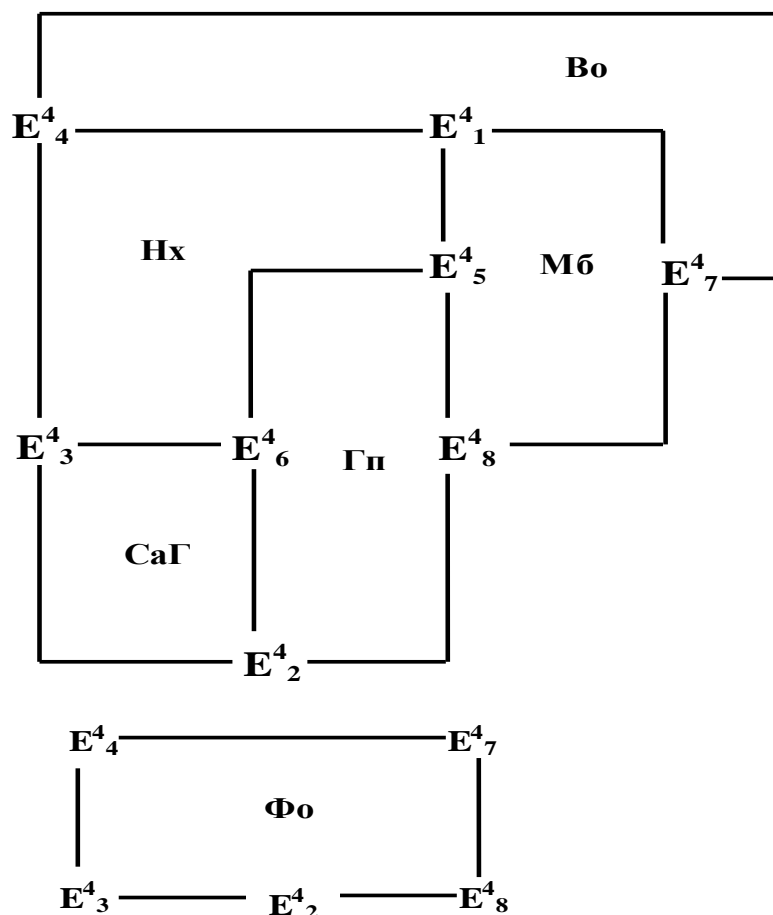


Рис. 2. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO<sub>4</sub>,HCO<sub>3</sub>,F – H<sub>2</sub>O при 0 °С на уровне четырёхкомпонентного состава

Диаграмма, представленная рис. 2 в дальнейшем может служить основой (матрицей) для нанесения на ней элементов строения исследуемой системы на уровне пятикомпонентного состава.

Как видно из рис. 2 для системы Na,Ca//SO<sub>4</sub>,HCO<sub>3</sub>,F – H<sub>2</sub>O при 0 °С на уровне четырёхкомпонентного состава характерно наличие 6 дивариантные поля (поля кристаллизации индивидуальными твёрдыми фазами), 16 моновариантных кривых (кривые совместной кристаллизации двух фаз) и 8 невариантных точек (точки совместной кристаллизации трех фаз).

## 2.2. Прогнозирование фазовых равновесий в пятикомпонентной системе Na,Ca//SO<sub>4</sub>,HCO<sub>3</sub>,F – H<sub>2</sub>O при 0 °С методом трансляции

Для прогнозирования фазовых равновесий в пятикомпонентной системе Na,Ca//SO<sub>4</sub>,HCO<sub>3</sub>,F – H<sub>2</sub>O при 0 °С методом трансляции использованы данные о фазовых равновесиях в невариантных точках четырёхкомпонентных систем, скомпонованных в табл. 2.

При трансляции невариантных точек четырёхкомпонентных систем на уровень пятикомпонентного состава образуются следующие пятерные невариантные точки с равновесными твёрдыми фазами:



На основе полученных данных построена схематическая диаграмма фазовых равновесий пятикомпонентной системы Na,Ca//SO<sub>4</sub>,HCO<sub>3</sub>,F – H<sub>2</sub>O при 0 °С, которая представлена на рис. 3.

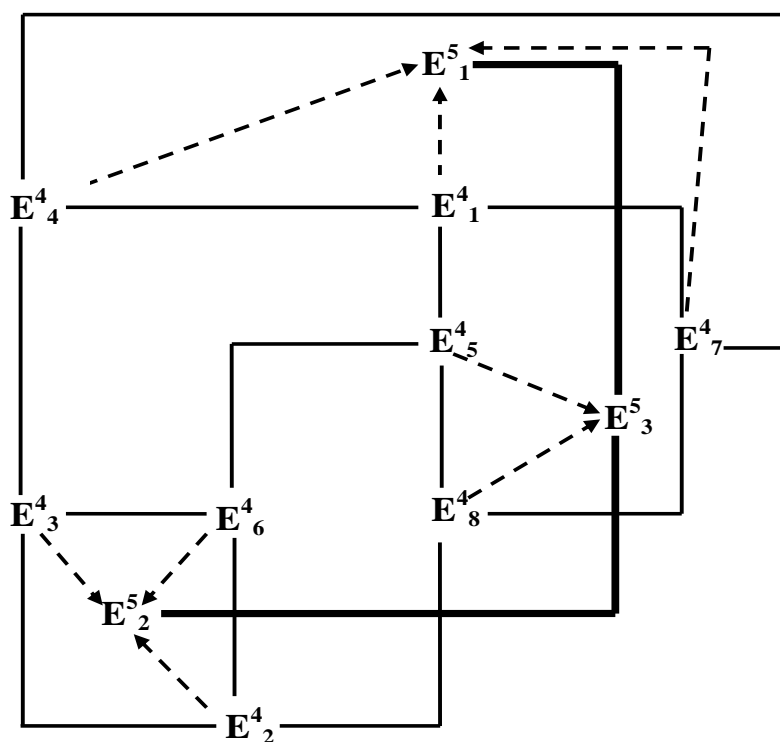
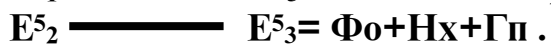
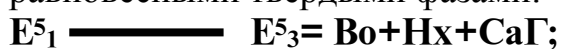


Рис 3. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO<sub>4</sub>,HCO<sub>3</sub>,F – H<sub>2</sub>O при 0 °С на уровне пятикомпонентного состава, построенная методом трансляции

На рис. 3. тонкие сплошные линии обозначают моновариантные кривые уровня четырёхкомпонентного состава и характерные им равновесные твёрдые фазы представлены на рис.1. Пунктирные линии обозначают моновариантные кривые, образованные при трансляции соответствующих инвариантных точек уровня четырёхкомпонентного состава и характеризующий их фазовый состав осадков идентичен фазовому составу этих инвариантных точек, представленных в табл. 2. Толстые сплошные линии обозначают моновариантные кривые, проходящие между пятёрными инвариантными точками и характеризуются следующими равновесными твёрдыми фазами:



### 3.1. Прогнозирование фазовых равновесий в четырёхкомпонентных системах, составляющих пятикомпонентную систему Na,Ca//SO<sub>4</sub>,HCO<sub>3</sub>,F-H<sub>2</sub>O, методом трансляции при 25 °С

#### 3.1.1. Четырёхкомпонентная система Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – NaHCO<sub>3</sub> – NaF – H<sub>2</sub>O

Данная четырёхкомпонентная система включает трёхкомпонентные системы: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–NaHCO<sub>3</sub> –H<sub>2</sub>O; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>– NaF–H<sub>2</sub>O и NaHCO<sub>3</sub> – NaF – H<sub>2</sub>O. Для второй системы характерно две неинвариантные точки, а для первой и третьей системы – по одной неинвариантной точке с равновесными фазами Мб+ Нх; Мб + Шр; Шр + Во и Во + Нх. В трёхкомпонентной системе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>– NaF–H<sub>2</sub>O с повышением температуры до 25 °С появляется новая фаза – смешанная соль Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>· NaF, которая известна под названием шейрерит (Шр). Это, согласно одному из основных принципов физико-химического анализа – принципу соответствия, способствует появлению дополнительных геометрических образов. Трансляция тройных неинвариантных точек на уровень четырёхкомпонентного состава даёт следующие четверные неинвариантные точки с равновесными твёрдыми фазами:  $E_1^4 = \text{Мб} + \text{Шр} + \text{Нх}$  и  $E_2^4 = \text{Шр} + \text{Нх} + \text{Во}$ .

#### 3.1.2. Четырёхкомпонентная система CaSO<sub>4</sub>– Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – CaF<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O

Данная четырёхкомпонентная система включает трёхкомпонентные системы: CaSO<sub>4</sub> –Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O; CaSO<sub>4</sub> – CaF<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O и Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – CaF<sub>2</sub>– H<sub>2</sub>O для которых при 25 °С характерно по одной неинвариантной точке с равновесными твёрдыми фазами Гп + СаГ; Гп + Фо и Фо + СаГ. Трансляция этих неинвариантных точек на уровень четырёхкомпонентного состава даёт одну неинвариантную точку с равновесными твёрдыми фазами  $E_3^4 = \text{Гп} + \text{СаГ} + \text{Фо}$ .

#### 3.1.3. Четырёхкомпонентная система Na,Ca//HCO<sub>3</sub>,F–H<sub>2</sub>O

Данная четырёхкомпонентная система включает трёхкомпонентные системы: NaHCO<sub>3</sub> – Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O; NaF – CaF<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O; NaHCO<sub>3</sub> – NaF – H<sub>2</sub>O и Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – CaF<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O, для которых при 25 °С характерно по одной неинвариантной точке с равновесными твёрдыми фазами Нх+СаГ, Во+Фо, Нх+Во, СаГ+Фо. Трансляция этих неинвариантных точек на уровень четырёхкомпонентного состава даёт две неинвариантные точки с равновесными твёрдыми фазами:  $E_4^4 = \text{Нх} + \text{Фо} + \text{Во}$ ;  $E_5^4 = \text{Нх} + \text{СаГ} + \text{Фо}$ .

#### 3.1.4. Четырёхкомпонентная система Na,Ca//SO<sub>4</sub>,HCO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O

Данная четырёхкомпонентная система включает трёхкомпонентные системы: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> –CaSO<sub>4</sub> –H<sub>2</sub>O; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–NaHCO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O; CaSO<sub>4</sub>–Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>– H<sub>2</sub>O и NaHCO<sub>3</sub>–Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O. Для первой системы характерно две неинвариантные точки с равновесными твёрдыми фазами: Мб + Гб; Гп + Гб, соответственно. Остальные трёхкомпонентные системы являются простыми эвтоническими и для них характерны по одной неинвариантной точке с

равновесными твёрдыми фазами Мб+ Нх, Гп + СаГ и СаГ+Нх. Трансляция невариантных точек уровня трехкомпонентного состава на уровень четырехкомпонентного состава даёт следующие четверные невариантные точки с равновесными твёрдыми фазами:

$$E_6^4 = \text{Мб} + \text{Гб} + \text{Нх}; E_7^4 = \text{СаГ} + \text{Гп} + \text{Гб}; E_8^4 = \text{Гб} + \text{СаГ} + \text{Нх}.$$

### 3.1.5. Четырехкомпонентная система Na,Ca//SO<sub>4</sub>,F–H<sub>2</sub>O

Данная четырехкомпонентная система включает трехкомпонентные системы: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – CaSO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O, NaF – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O, NaF – CaF<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O и CaF<sub>2</sub> – CaSO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O. Для первой и второй трехкомпонентной системы характерно наличие по две невариантных точек с равновесными твёрдыми фазами: Мб + Гб; Гб + Гп; Мб + Шр и Шр + Во, соответственно. Для двух других трехкомпонентных систем характерно по одной невариантной точки с равновесными твёрдыми фазами: Во + Фо и Фо + Гп, соответственно. Трансляция перечисленных тройных невариантных точек на уровень четырехкомпонентного состава даёт следующие четверные невариантные точки с равновесными твёрдыми фазами: E<sub>9</sub><sup>4</sup> = Шр+Мб+Гп, E<sub>10</sub><sup>4</sup> = Гб + Фо +Гп; E<sub>11</sub><sup>4</sup> = Шр+ Во + Фо и E<sub>12</sub><sup>4</sup> =Гп + Фо + Шр.

Обнаруженные методом трансляции невариантные точки уровня четырехкомпонентного состава пятикомпонентной системы Na,Ca//SO<sub>4</sub>,HCO<sub>3</sub>,F – H<sub>2</sub>O при 25 °С скомпонованы в табл.3.

Таблица 3

Четверные невариантные точки системы Na,Ca//SO<sub>4</sub>,HCO<sub>3</sub>,F – H<sub>2</sub>O при 25°С, найденные методом трансляции

| Нонвариантные точки  | Равновесные твёрдые фазы | Нонвариантные точки  | Равновесные твёрдые фазы |
|--|--------------------------|--|--------------------------|
| Система Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – NaHCO <sub>3</sub> – NaF – H <sub>2</sub> O                |                          | Система Na,Ca//SO <sub>4</sub> ,HCO <sub>3</sub> –H <sub>2</sub> O |                          |
| E <sub>1</sub> <sup>4</sup>  | Мб + Шр + Нх             | E <sub>6</sub> <sup>4</sup>  | Гб + Нх + Мб             |
| E <sub>2</sub> <sup>4</sup>  | Во + Шр + Нх             | E <sub>7</sub> <sup>4</sup>  | Гп + Гб + СаГ            |
| Система CaSO <sub>4</sub> – Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – CaF <sub>2</sub> – H <sub>2</sub> O |                          | E <sub>8</sub> <sup>4</sup>  | СаГ + Гб + Нх            |
| E <sub>3</sub> <sup>4</sup>  | Гп + СаГ+ Фо             | Система Na,Ca//SO <sub>4</sub> ,F – H <sub>2</sub> O               |                          |
| Система Na,Ca//HCO <sub>3</sub> ,F– H <sub>2</sub> O   |                          | E <sub>9</sub> <sup>4</sup>  | Мб + Шр + Гб             |
| E <sub>4</sub> <sup>4</sup>  | Во + Фо + Нх             | E <sub>10</sub> <sup>4</sup>                                       | Фо + Гб + Гп             |
| E <sub>5</sub> <sup>4</sup>  | Фо + Нх + СаГ            | E <sub>11</sub> <sup>4</sup>                                       | Во + Фо + Шр             |
|  |                          | E <sub>12</sub> <sup>4</sup>                                       | Фо + Шр + Гб             |

На основании данных табл. 3 построена диаграмма фазовых равновесий системы  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F} - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  на уровне четырёхкомпонентного состава. На рис. 4 солевая часть построенной диаграммы представлена в виде «развёртки» призмы, а на рис. 5 её схематический вид, после объединения идентичных полей кристаллизации равновесных твёрдых фаз.

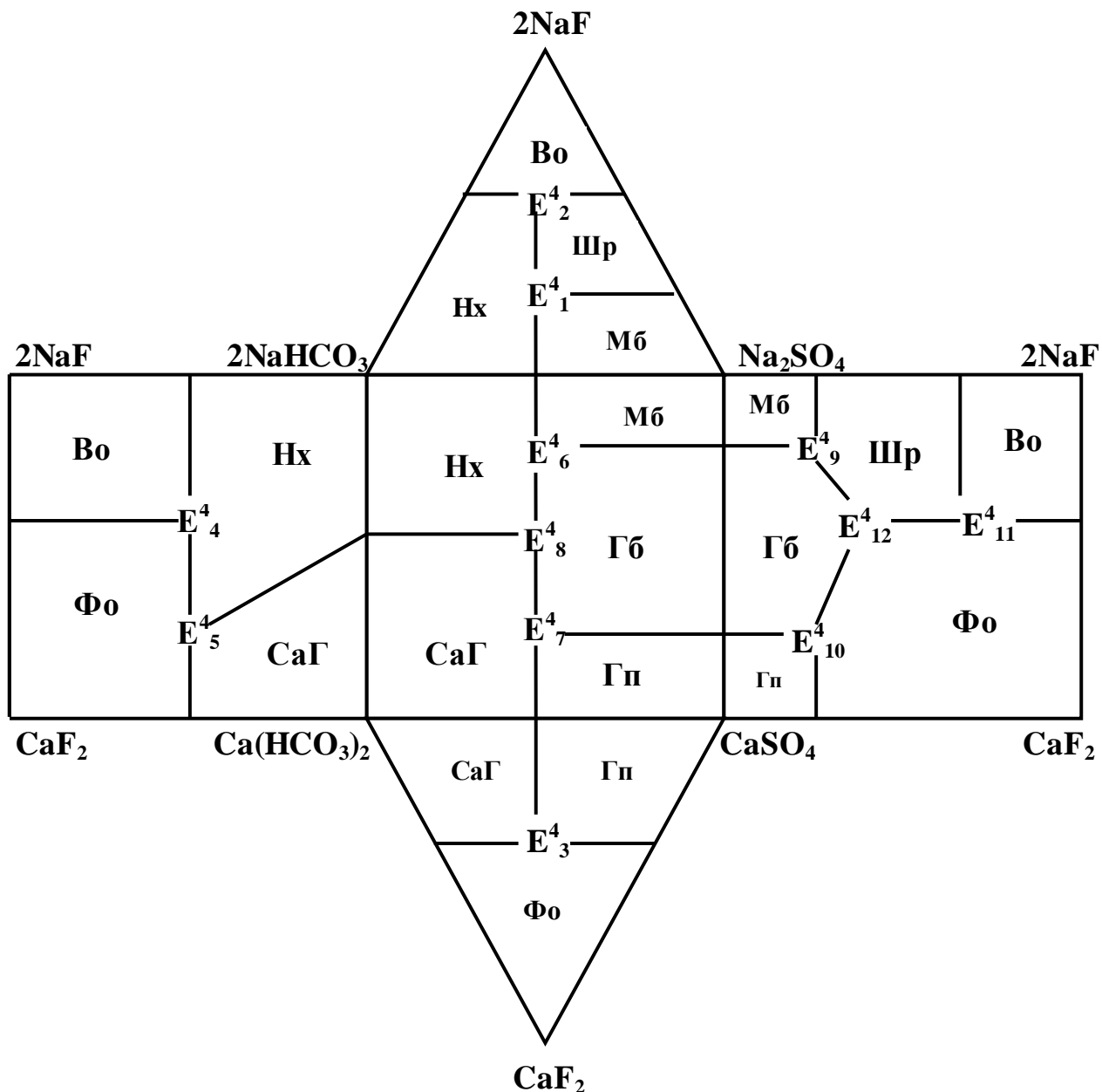


Рис. 4. Диаграмма фазовых равновесий системы  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F} - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  на уровне четырёхкомпонентного состава в виде «развёртки» призмы

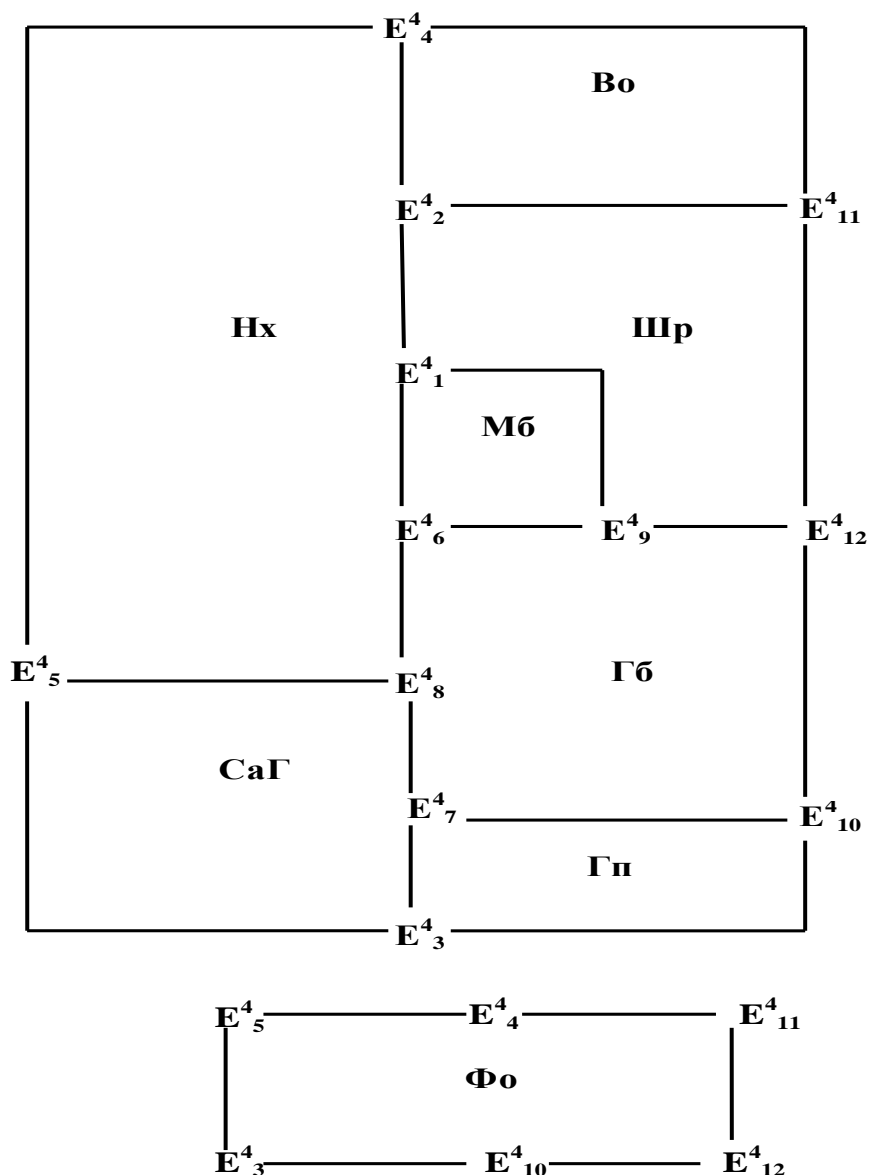


Рис. 5. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F} - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  на уровне четырёхкомпонентного состава.

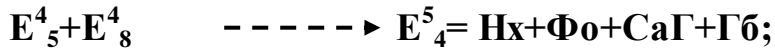
Как видно из рис. 5 для системы  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F} - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  на уровне четырёхкомпонентного состава характерно наличие 8 дивариантных полей (поля кристаллизации индивидуальных твёрдых фаз), 18 моновариантных кривых (кривые совместной кристаллизации двух фаз) и 12 невариантных точек (точки совместной кристаллизации трех фаз).

### 3.2. Прогнозирование фазовых равновесий в пятикомпонентной системе $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F} - \text{H}_2\text{O}$ при $25^\circ\text{C}$ методом трансляции

Для прогнозирования фазовых равновесий в пятикомпонентной системе  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F} - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  методом трансляции использованы данные о фазовых равновесиях в невариантных точках четырёхкомпонентных систем, скомпонованных в табл. 3.



При трансляции невариантных точек четырёхкомпонентных систем на уровень пятикомпонентного состава образуются следующие пятёрные невариантные точки с равновесными твёрдыми фазами:



На основе полученных данных построена схематическая диаграмма фазовых равновесий пятикомпонентной системы Na,Ca//SO<sub>4</sub>,HCO<sub>3</sub>,F – H<sub>2</sub>O при 25 °С, которая представлена на рис. 6.

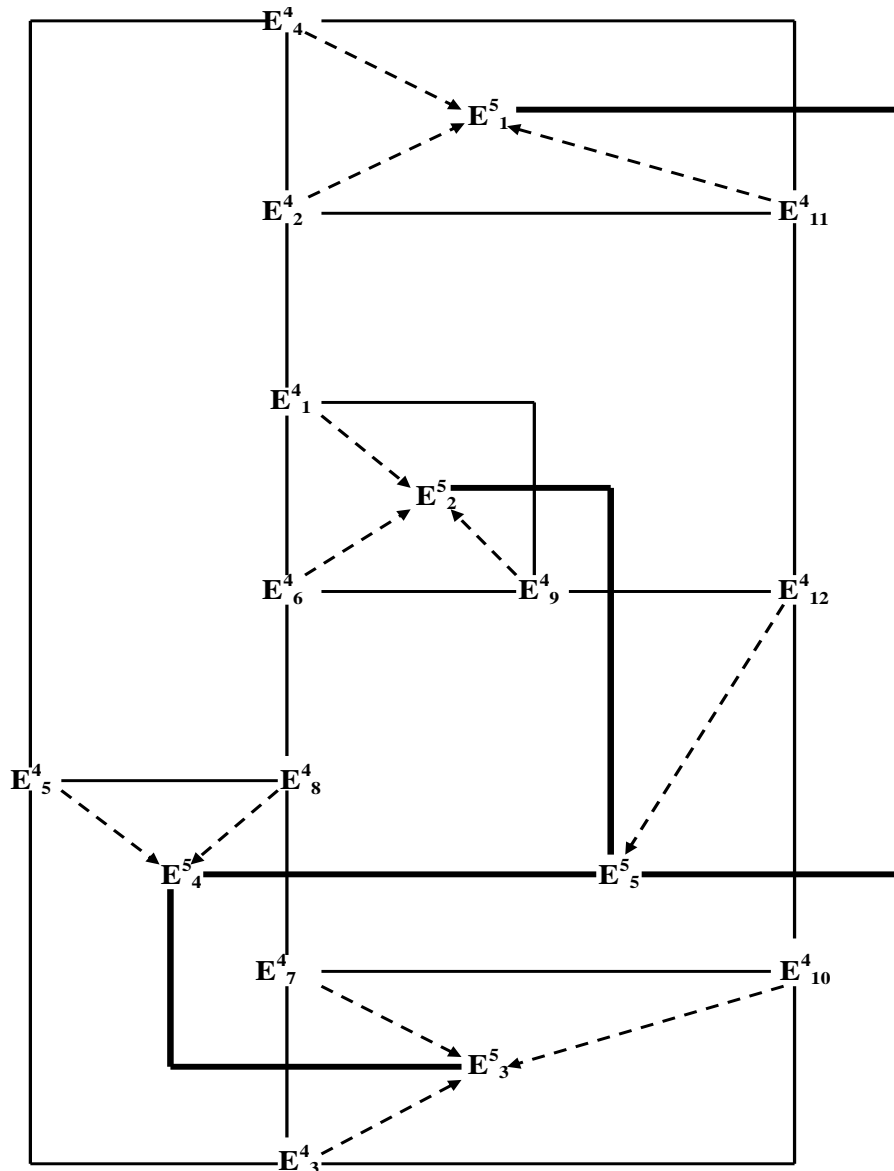
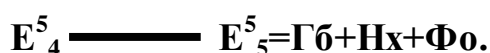
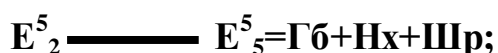
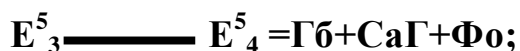
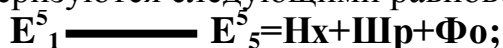


Рис.6. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO<sub>4</sub>,HCO<sub>3</sub>,F – H<sub>2</sub>O при 25 °С на уровне пятикомпонентного состава, построенная методом трансляции

Как и для диаграммы фазовых равновесий изотермы 0 °С (рис.3) тонкие сплошные линии обозначают моновариантные кривые уровня четырёхкомпонентного состава, пунктирные линии со стрелками, обозначающие направления трансляции четверных инвариантных точек, как моновариантные кривые характеризуют равновесия трех твёрдых фаз соответствующих транслируемых четверных инвариантных точек с насыщенным раствором. Толстые сплошные линии обозначают моновариантные кривые, проходящие между пятёрными точками и характеризуются следующими равновесными твёрдыми фазами:



Анализ построенной диаграммы показывает, что для пятикомпонентной системы Na,Ca//SO<sub>4</sub>,HCO<sub>3</sub>,F – H<sub>2</sub>O при 25 °С характерно наличие 18 - дивариантных полей, 16-моновариантных кривых и 5-инвариантных точек.

#### **4.1. Определение растворимости в инвариантных 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 оптимальные условия (параметры) реализации последних, что крайне важно при идентификации парагенезов (сосуществование) равновесных твёрдых фаз в многокомпонентных системах.

##### **4.1.1. Методика определения растворимости в инвариантных точках, установленных методом трансляции.**

Экспериментальное определение положения инвариантных точек, установленных методом трансляции, осуществляется несколькими путями. Один из таких путей, называется «методом донасыщения». Сущность метода заключается в том, что раствор, отвечающий инвариантной точке  $n$  – компонентной системе, постепенно донасыщается последующей твёрдой фазой, характерной для  $n + 1$  компонентной системы.

Другой путь состоит в том, что конгломерат равновесных твёрдых фаз с насыщенным этими фазами раствора и характерный для транслируемой инвариантной точки  $n$  – компонентной системы, смешивают с таковыми другой транслируемой инвариантной точкой, которые на уровне  $n + 1$  компонентного состава пересекаются в виде соответствующих моновариантных кривых с образованием инвариантной точки уровня  $n + 1$  компонентного состава.

В обоих случаях полученную смесь термостатируют при данной температуре до достижения равновесия. Достижения равновесия контролируется периодическим отбором жидкой фазы на химический анализ и визуально с помощью микроскопа за состоянием равновесных твёрдых фаз. После достижения равновесия анализируют состав насыщенного раствора равновесного с твёрдыми фазами осадка и устанавливают координаты нонвариантной точки  $n + 1$  компонентного уровня исследуемой системы. На основании полученных результатов строят диаграмму растворимости  $n + 1$  компонентной системы.

#### **4.1.2. Определение растворимости в нонвариантных точках системы Na,Ca//SO<sub>4</sub>,F-H<sub>2</sub>O при 0 °С**

Данная четырёхкомпонентная система при 0 °С экспериментально не исследована. Нами она исследовалась методом трансляции и впервые построена её замкнутая фазовая схематическая диаграмма (см. гл. 2.1.5.). В связи с исключительным практическим значением состояния фазовых равновесий в ней, она в данной работе изучена также экспериментально. В настоящем разделе приводятся результаты изучения растворимости в нонвариантных точках системы Na,Ca//SO<sub>4</sub>,F-H<sub>2</sub>O при 0 °С.

Составными частями данной четырёхкомпонентной системы являются сульфаты и фториды натрия и кальция, которые при 0 °С кристаллизуются в виде: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O - мирабилит (Мб); CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O - Гипс (Гп); NaF - вильомит (Во); и CaF<sub>2</sub> - флюорит (Фo).

Для опытов были использованы следующие реактивы: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O (хч); CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (х.ч), NaF (ч.) и CaF<sub>2</sub> (ч).

Опыты проводили по следующей схеме. Исходя из данных литературы нами предварительно были приготовлены смеси осадков с насыщенными растворами, соответствующими нонвариантным точкам составляющих исследуемую четырёхкомпонентную систему трехкомпонентных систем: NaF- CaF<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - CaSO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O; NaF - Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O и CaF<sub>2</sub> - CaSO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O при 0 °С. Затем, исходя из схемы трансляции нонвариантных точек уровня трехкомпонентного состава на уровень четырёхкомпонентного состава, приготовленные насыщенные растворы, с соответствующими равновесными твёрдыми фазами, перемешивая термостатировали при 0 °С до достижения равновесия.

Термостатирование проводили в ультратермостате U-8, заполненный тающим льдом. Перемешивание смеси осуществляли с помощью магнитной мешалки PD - 09 в течении 50-100 часов. Температура поддерживалась с точностью  $\pm 1$  °С с помощью контактного термометра. За кристаллизацией твёрдых фаз наблюдали с помощью микроскопа «ПОЛАМ-Р 311». После достижения равновесия в системе равновесные твёрдые фазы сфотографировали цифровым фотоаппаратом «SONY- DSC-S500». Достижения равновесия устанавливалось по неизменности фазового состава осадков. Отделение жидкой и твёрдой фазы осуществляли с помощью вакуумного насоса через обеззоленную (синяя лента) фильтровальную

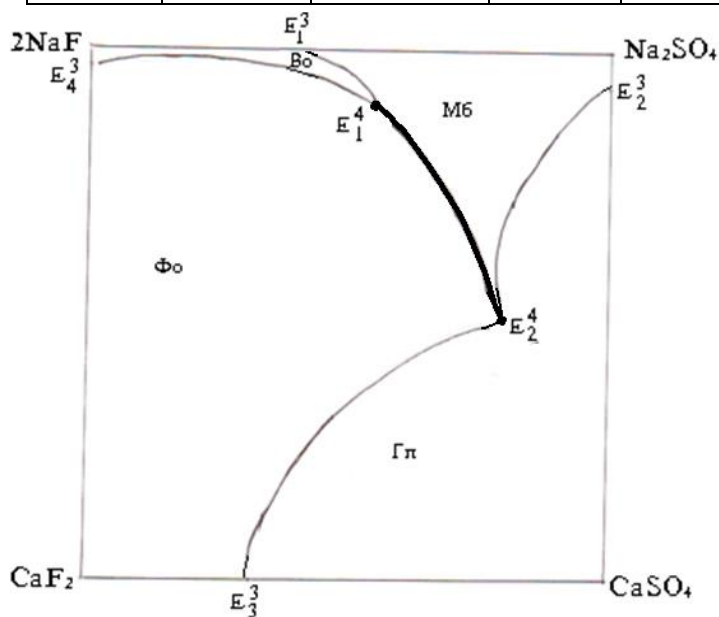
бумагу на воронке Бюхнера. Осадок, после фильтрации, промывали 96 %-м этиловым спиртом и высушивали при 120 °С.

Анализ равновесной жидкой фазы проводили по известным в литературе методикам, а фазовый состав осадков устанавливали кристаллооптическим методом. Результаты приведены в табл. 4 (здесь и далее данные уровня трёхкомпонентного состава - литературные).

Таблица 4

Растворимость в узловых (инвариантных) точках системы  
Na,Ca//SO<sub>4</sub>,F-H<sub>2</sub>O при 0 °С

| № точек                     | Состав жидкой фазы, мас.%       |      |                   |                  |                  | Фазовый состав осадков |
|-----------------------------|---------------------------------|------|-------------------|------------------|------------------|------------------------|
|                             | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | NaF  | CaSO <sub>4</sub> | CaF <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O |                        |
| e <sub>1</sub>              | 4,76                            | -    | -                 | -                | 95,240           | Мб                     |
| e <sub>2</sub>              | -                               | 3,57 | -                 | -                | 96,43            | Во                     |
| e <sub>3</sub>              | -                               | -    | 0,210             | -                | 99,79            | Гп                     |
| e <sub>4</sub>              | -                               | -    | -                 | 0,19             | 99,81            | Фо                     |
| E <sub>1</sub> <sup>3</sup> | 2,45                            | 3,36 | -                 | -                | 94,19            | Во + Мб                |
| E <sub>2</sub> <sup>3</sup> | 3,25                            | -    | 0,210             | -                | 96,65            | Мб + Гп                |
| E <sub>3</sub> <sup>3</sup> | -                               | -    | 0,16              | 0,33             | 99,51            | Гп+Фо                  |
| E <sub>4</sub> <sup>3</sup> | -                               | 2,52 | -                 | 0,0210           | 97,45            | Во + Фо                |
| E <sub>1</sub> <sup>4</sup> | 4,9                             | 2,51 | -                 | 0,8              | 91,8             | Мб+Во + Фо             |
| E <sub>2</sub> <sup>4</sup> | 4,2                             | -    | 2,9               | 1,6              | 91,3             | Мб+Гп+Фо               |



На основании полученных результатов была построена диаграмма растворимости четырёхкомпонентной системы Na,Ca//SO<sub>4</sub>,F-H<sub>2</sub>O при 0 °С, солевая часть которой представлена на рис.5.

Как видно из рис.7, поле кристаллизации флюорита (CaF<sub>2</sub>) при 0 °С занимает значительный объём, что указывает на его малую растворимость.

Рис.7. Солевая часть диаграммы растворимости системы Na,Ca//SO<sub>4</sub>,F-H<sub>2</sub>O при 0 °С

### 4.1.3. Растворимость в невариантных точках системы CaSO<sub>4</sub>–Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–CaF<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при 0 °С

Как было отмечено в гл.1, в литературе относительно данной системы при 0 °С отсутствуют сведения о растворимости и фазовых равновесиях. В гл. 3 рассмотрены фазовые равновесия системы CaSO<sub>4</sub>–Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – CaF<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O при 0 °С, установленные методом трансляции.

В данном разделе рассмотрены результаты исследования растворимости в невариантных точках системы CaSO<sub>4</sub>–Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – CaF<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O при 0 °С, найденные методом трансляции.

Четырёхкомпонентная система CaSO<sub>4</sub>–Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>– CaF<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O включает следующие трехкомпонентные системы: Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O; Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- CaF<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O и CaSO<sub>4</sub>- CaF<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

Равновесными твёрдыми фазами исследуемой системы при 0 °С являются: CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O - Гипс (Гп); Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – гидрокарбонат кальция (СаГ) и CaF<sub>2</sub> - флюорит (Фo).

Для опытов по определению растворимости в невариантных точках системы CaSO<sub>4</sub>-Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 0 °С были использованы следующие реактивы: CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (х.ч); Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (ч); CaF<sub>2</sub> (ч). Результаты опытов по определению растворимости в невариантных точках системы CaSO<sub>4</sub>-Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 0 °С представлены в табл. 5.

Таблица 5

Растворимость в невариантных точках системы  
CaSO<sub>4</sub>–Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – CaF<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O при 0 °С

| № точек                     | Состав жидкой фазы, мас.% |                                    |                  |                  | Фазовый состав осадков |
|-----------------------------|---------------------------|------------------------------------|------------------|------------------|------------------------|
|                             | CaSO <sub>4</sub>         | Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CaF <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O |                        |
| e <sub>1</sub>              | 0,210                     | -                                  | -                | 99,79            | Гп                     |
| e <sub>2</sub>              | -                         | 0,0144                             | -                | 99,985           | СаГ                    |
| e <sub>3</sub>              | -                         | -                                  | 0,00178          | 99,998           | Фo                     |
| E <sub>1</sub> <sup>3</sup> | 0,0217                    | 0,083                              | -                | 97,895           | Гб+СаГ                 |
| E <sub>2</sub> <sup>3</sup> | 0,16                      | -                                  | 0,33             | 99,51            | Гп+Фo                  |
| E <sub>3</sub> <sup>3</sup> | -                         | 0,53                               | 0,023            | 99,23            | СаГ+Фo                 |
| E <sub>1</sub> <sup>4</sup> | 0,52                      | 0,62                               | 0,30             | 98,56            | Гп+СаГ+Фo              |

На основании данных табл. 5 нами впервые построена диаграмма растворимости четырёхкомпонентной системы CaSO<sub>4</sub>–Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – CaF<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O при 0 °С. Солевая часть построенной диаграммы в виде равностороннего четырехугольника представлена на рис. 8.

Как видно из рис. 8 поля кристаллизации Фo-флюорита (CaF<sub>2</sub>) и Гп-гипса (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) занимают значительную часть диаграммы

растворимости исследованной системы в приведённых условиях, что указывает на их малую растворимость.

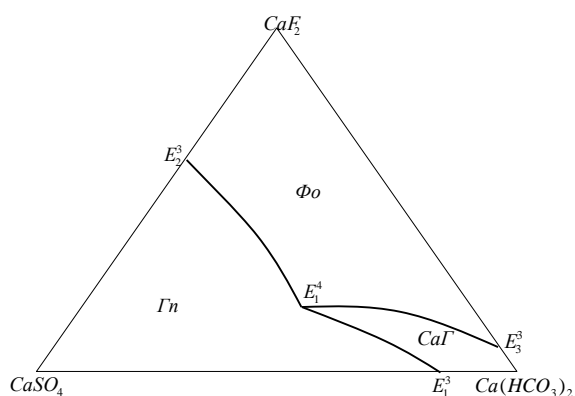


Рис.8. Солевая часть диаграммы растворимости системы  $\text{CaSO}_4\text{--Ca(HCO}_3)_2\text{--CaF}_2\text{--H}_2\text{O}$  при  $0\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4.1.4. Растворимость в невариантных точках системы $\text{CaSO}_4\text{--Ca(HCO}_3)_2\text{--CaF}_2\text{--H}_2\text{O}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$

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

Равновесными твёрдыми фазами исследуемой системы при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  являются:  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - Гипс (Гп);  $\text{Ca(HCO}_3)_2$  - гидрокарбонат кальция (CaГ) и  $\text{CaF}_2$  - флюорит (Фo).

Для опытов были использованы следующие реактивы:  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (х.ч);  $\text{Ca(HCO}_3)_2$  (ч);  $\text{CaF}_2$  (ч).

Результаты опытов по определению растворимости в невариантных точках системы  $\text{CaSO}_4\text{--Ca(HCO}_3)_2\text{--CaF}_2\text{--H}_2\text{O}$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  представлены в табл. 6.

Таблица 6  
Растворимость в невариантных точках системы  $\text{CaSO}_4\text{--Ca(HCO}_3)_2\text{--CaF}_2\text{--H}_2\text{O}$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$

| № точек | Состав жидкой фазы, мас.% |                      |                |                      | Фазовый состав осадков |
|---------|---------------------------|----------------------|----------------|----------------------|------------------------|
|         | $\text{CaSO}_4$           | $\text{Ca(HCO}_3)_2$ | $\text{CaF}_2$ | $\text{H}_2\text{O}$ |                        |
| $e_1$   | 0,219                     | -                    | -              | 99,781               | Гп                     |
| $e_2$   | -                         | 0,0160               | -              | 99,984               | CaГ                    |
| $e_3$   | -                         | -                    | 0,0078         | 99,9922              | Фo                     |
| $E_1^3$ | 0,186                     | 0,0168               | -              | 99,797               | Гб+CaГ                 |
| $E_2^3$ | 0,26                      | -                    | 0,323          | 99,417               | Гп+Фo                  |
| $E_3^3$ | -                         | 0,63                 | 0,041          | 99,329               | CaГ+Фo                 |
| $E_1^4$ | 0,63                      | 0,74                 | 0,36           | 98,27                | Гп+CaГ+Фo              |

На основании данных табл. 6 нами впервые построена диаграмма растворимости четырёхкомпонентной системы  $\text{CaSO}_4\text{--Ca(HCO}_3)_2\text{--CaF}_2\text{--H}_2\text{O}$

при 25 °С. Солевая часть построенной диаграммы в виде равностороннего треугольника представлена на рис. 9.

Как видно из рис. 9 поле кристаллизации Фо-флюорита ( $\text{CaF}_2$ ), занимает значительную часть диаграммы растворимости исследованной системы в приведённых условиях, что указывает на её малую растворимость.

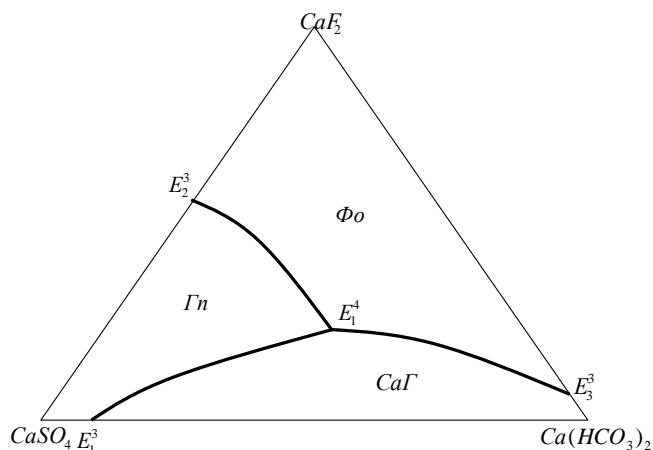


Рис. 9. Солевая часть диаграммы растворимости системы  $\text{CaSO}_4\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$  при 25 °С

## ВЫВОДЫ

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

**Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:**

1. Солиев Л. Фазовые равновесия системы  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3-\text{H}_2\text{O}$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$ /Л. Солиев, М.Джумаев, **В. Нури**, Ш.Авлоев// Вестник ТНУ (Серия естественных наук), -2012, №1/3 (85), стр. 202-205.
2. Солиев Л. Определение фазовых равновесий в системе  $\text{Na,Ca//HCO}_3,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$ /Л.Солиев, И.Низомов, **В.Нури**, Г.Иқбол// Вестник педагогического университета, -2012, №6(49), с.112-115.
3. Солиев Л. Фазовые равновесия системы  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  в области кристаллизации троны/ Л.Солиев, Ш.Авлоев, **В.Нури**// Журнал неорганической химии РАН. -2013, -Т.58,№2, с.262-267.
4. Soliev L. Phase Equilibria in the  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$  system in the trona Crystallization Region/ L.Soliev, Sh.Avloev, **V.Nuri** //Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2013, vol. 58, №2, pp. 224-228.
5. Усмонов М. Растворимость в системе  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$  при  $0\text{ }^\circ\text{C}$ / М.Усмонов, Л.Солиев, **В.Нури**//Журнал неорганической химии РАН, -2013, Т.58, Т.58, №12, с.1677-1680.
6. Usmonov M. Solubilities in the  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$  system at  $0\text{ }^\circ\text{C}$ / M.Usmonov, L.Soliev, **V.Nuri** //Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2013, vol. 58, №12, pp. 1509-1512.
7. СолиевЛ. Фазовые равновесия системы  $\text{Na,Ca//HCO}_3,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$ / Л.Солиев, **В.Нури**, Г.Иқбол// Вестник педагогического университета.-2013, №1(52), с. 57-60.
8. Солиев Л. Фазовые равновесия системы  $\text{Na,Ca//HCO}_3,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$  при  $0\text{ }^\circ\text{C}$  / Л.Солиев, **В.Нури**, Г.Иқбол // Вестник педагогического университета.-2013, №1(52), с. 77-80.
9. Солиев Л. Фазовые равновесия системы  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3-\text{H}_2\text{O}$  при  $0\text{ }^\circ\text{C}$ /Л.Солиев, М.Джумаев, **В.Нури**, Ш.Авлоев// ДАН РТ.-2013, -Т.56, №3, с.119-123.
10. Солиев Л. Фазовые равновесия в системе  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$ /Л.Солиев, **В.Нури**, Ш.Авлоев// Журнал неорганической химии РАН, -2014, -Т.59, №3, с.421-425.
11. SolievL. Phase Equilibria in the  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$  system at  $25\text{ }^\circ\text{C}$ / L.Soliev, **V.Nuri**, Sh.Avloev //Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2014, vol. 59, №3, pp. 274-278.
12. Солиев Л. Фазовые равновесия системы  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$  при  $0\text{ }^\circ\text{C}$  / Л.Солиев, **В.Нури**, Дж.Мусоджонова// Вестник педагогического университета, -2014, №5(60), с.42-46.
13. Солиев Л. Строение диаграмм фазовых равновесий четырехкомпонентных взаимных систем, составляющих шестикомпонентную систему  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$ /Л.Солиев, М.Усмонов, М.Джумаев, **В.Нури**, И.Гулом// Вестник национального университета, -2014, №(153), с.195-199.

**Тезисы докладов конференции:**

1. **В.Нури**. Фазовые равновесия системы  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$ / **В.Нури**, Ш.Авлоев, Л.Солиев //Материалы Республиканской конференции «Новые теоретические и прикладные исследования химии в



высших учебных заведениях Республики Таджикистан», -Душанбе, -2010, с. 144-146.

2. Усмонов М. Фазовые равновесия системы  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{F-H}_2\text{O}$  при 0 °С/М.Усмонов, Л.Солиев, **В.Нури**//Материалы Республиканской конференции «Вклад биологии и химии в обеспечение продовольственной безопасности и развитие инновационных технологий в Таджикистане», - Худжанд, -2012, с.252-254.

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

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

5. Икбол Ф. Прогнозирование фазовых равновесий системы  $\text{Na,Ca//HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$  для изотермы 25 °С/Ф.Икбол, Л.Солиев, **В.Нури**, И.Низомов //Материалы Республиканской конференции «Химия, технология и экология воды».-Душанбе, 25-26 ноября с. 2013, с.27-29.

6. Солиев Л. Фазовые равновесия в неинвариантных точках системы  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$  при 25 °С на уровне четырёхкомпонентного состава/Л.Солиев, М.Усмонов, М.Джумаев, **В.Нури**, И.Гулом // Материалы VI Международной конференции «Современные проблемы физической химии». 9-12 сентября 2013, - Донецк, с.199-200.

7. Солиев Л. Определение фазовых равновесий водно-солевой системы  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{F-H}_2\text{O}$  при 0 и 25 °С/ Л.Солиев, М.Усмонов, **В.Нури**// Материалы II Всероссийской молодёжной научной конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы», -Улан-Удэ, 15-17 мая 2014, с.229-231.

8. Солиев Л. Строение диаграмм фазовых равновесий четырёхкомпонентных систем с общим ионом, составляющих шестикомпонентную систему  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$  (изотерма 25 °С)/Л.Солиев, М.Усмонов, М.Джумаев, **В.Нури**, И.Гулом // Материалы Международной конференции «Теплофизические исследования и измерения при контроле качества веществ, материалов и изделий». - Душанбе, 6-11 октября 2014г., с.390-393.

9. Солиев Л. Строение фазовых диаграмм четырёхкомпонентных взаимных систем, составляющих шестикомпонентную систему  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$  при 25 °С/Л.Солиев, М.Усмонов, М.Джумаев, **В.Нури**, И.Гулом//Сборник материалов Международной научно-практической конференции, посвященной 1150-летию персидско-таджикского ученого – энциклопедиста, врача, алхимика и философа Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази. –Душанбе, 27-28 мая 2015 г., с.21-23.

10. Солиев Л. Диаграммы фазовых равновесий пятикомпонентных взаимных систем, составляющих шестикомпонентную систему  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$  при 25 °С/Л.Солиев, М.Усмонов, М.Джумаев, **В.Нури**, Г.Икбол// Материалы XII Нумановского чтения – Душанбе, 2015, с. 139-143.

Разрешено в печать 11.12.2015. Подписано в печать  
14.12.2015. Формат 60x84 1 /16. Бумага офсетная.  
Гарнитура литературная. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ № 73

---

Отпечатано в типографии ООО «Андалеб-Р».  
734036, г. Душанбе, ул. Р. Набиева 218.  
E-mail: andaleb.r@mail.ru