

На правах рукописи

МУСОДЖОНОВА ДЖАМИЛА МАНСУРОВНА

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И РАСТВОРИМОСТЬ В
СИСТЕМЕ Na, K // SO₄, HCO₃, F- H₂O 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 – 2011

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

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

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Джураев Тухтасун Джураевич

кандидат химических наук
Эшов Бахтиёр Бадалович

Ведущая организация: Таджикский национальный университет,
кафедра неорганической химии

Защита диссертации состоится « 15 » июня 20 11 г. в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета ДМ 0.47.003.01 при Институте химии им. В. И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул, Айни, 299/2. E-mail: gulchera@list.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан

Автореферат разослан « 13 » мая 2011 г.

Учений секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Касымова Г. Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одной 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 необходимость в поиске и применении новых методов исследования многокомпонентных систем, позволяющих получить максимум информации о закономерностях фазовых равновесий в многокомпонентных системах при наименьших затратах 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 калия, закономерности фазовых равновесий в которой определяют условия комплексной переработки жидких отходов производства алюминия, в том числе на Таджикском алюминиевом заводе г. Турсунзаде.

Диссертационная работа выполнялась согласно плану НИР «Разработка и применения метода прогнозирования фазовых равновесий в многокомпонентных системах» (№ГР 0105 ТД 202), утверждённым координационным советом АН и Министерства образования Республики Таджикистан.

Цель работы – заключается в установлении состояния фазовых равновесий в пятикомпонентной системе $\text{Na,K//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$ при 0 и 25⁰С, построении её замкнутой фазовой диаграммы методом трансляции и определении растворимости в обнаруженных этим методом неинвариантных точках.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

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

- 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 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$ и составляющих её четырёхкомпонентных системах $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-KHCO}_3\text{-KF-H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-KF-H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 0 и 25⁰С;

- на основании полученных методом трансляции данных впервые построена замкнутая фазовая диаграмма пятикомпонентной системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$ и составляющих её четырёхкомпонентных систем $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-KHCO}_3\text{-KF-H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-KF-H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 0 и 25⁰С;

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

-экспериментально исследована растворимость в инвариантных точках систем: $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-KHCO}_3\text{-KF-H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 25⁰С и впервые построены их диаграммы растворимости.

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, карбонаты, гидрокарбонаты, фториды натрия и калия.

Основные положения выносимые на защиту:

- результаты прогнозирования фазовых равновесий в четырёхкомпонентных системах $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-KHCO}_3\text{-KF-H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-KF-H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 0 и 25⁰С и строение их диаграммы;

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

- результаты исследования растворимости в четырёхкомпонентных системах: $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-KHCO}_3\text{-KF-H}_2\text{O}$ и $\text{Na,K//HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$ при 25°C и строения их диаграммы.

Апробация работы. Основное содержание диссертационной работы докладывалось и обсуждалось на ежегодных научных конференциях профессорско-преподавательского состава Таджикского государственного педагогического университета им. С. Айни (Душанбе, 2006-2010г.г.); республиканской научной конференции «Молодёжь и мир размышлений» (Душанбе, 2006-2007г.); республиканской научно-практической конференции «Вода для жизни» (Душанбе, 2005г.); Международной конференции «Современная химическая наука и её прикладные аспекты» (Душанбе, 2006г.); республиканской научно-практической конференции «Достижения химической науки и вопросы её преподавания» (Душанбе, 2006г.); Международной конференции «CALPHAD» XXXVI the Pennsylvania State University (США, Пенсильвания, 2007г.); Международной конференции «JMLGIMLG» 30th symposium on solution chemistry (Япония, Фукуока, 2007г.); Международной конференции «Modern physical chemistry for Advanced Materials». (Украина, Харьков, 2007г.); Республиканской конференции «Современное состояние, проблемы, перспективы охраны и рационального использования природных ресурсов Таджикистана», посвященной 100-летию профессор Шукурова О. Ш. (Душанбе, 2008 г.); Республиканской конференции «Новые теоретические и прикладные исследования химии в высших учебных заведениях Республики Таджикистан», посвященной «Году образования и технических знаний (Душанбе, 2010 г.), Республиканской конференции молодых учёных, посвященной Году образования и технической культуры (Душанбе, 2010 г.).

Публикации . По материалом диссертационной работы опубликовано 9 статей и 7 тезисов докладов.

Вклад автора заключается в анализе литературы по теме диссертации, выбора методов исследования, обработке полученных теоретических и экспериментальных данных, их апробации, формулирование выводов.

Объём и структура диссертационной работы. Диссертация представляет собой рукопись, изложенную на 118 страницах компьютерного набора, состоит из введение, 4-х глав и выводов, содержит 38 рисунков и 34 таблицы, список цитируемой литературы включает 127 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во 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 $\text{Na,K//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$, составляющих её четырёх- и трехкомпонентных систем.

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

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

Четвёртая глава посвящена экспериментальному изучению растворимости в невариантных точках четырехкомпонентных систем: $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$, $\text{Na,K//HCO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-KHCO}_3\text{-KF-H}_2\text{O}$ при 25°C .

Диссертационная работа завершается общими выводами и списком цитированной литературы.

Приняты следующие условные обозначения: Ар – арканит K_2SO_4 ; Кц – калицитинит KHCO_3 ; Кб – кароббиит KF ; Мб – мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; Нх – нахколит NaHCO_3 ; Во – вильомит NaF ; Гз – глазерит $3 \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$; Шр – шейерит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaF}$.

1.1. Методы исследования 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 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 измерений, 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 приводят 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 теорию и практику 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 $\text{Na,K//SO}_4, \text{HCO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$ использован метод трансляции.

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

Исследуемая пятикомпонентная система включает следующие четырехкомпонентные: $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-KHCO}_3\text{-KF-H}_2\text{O}$; $\text{Na,K//SO}_4, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na,K//SO}_4, \text{F-H}_2\text{O}$ и $\text{Na,K//HCO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$ и трёхкомпонентные: $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{NaHCO}_3\text{-KHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-KHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaF-H}_2\text{O}$; $\text{NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-KF-H}_2\text{O}$; $\text{KHCO}_3\text{-KF-H}_2\text{O}$ и $\text{NaF-KF-H}_2\text{O}$ системы.

Как показывают литературные данные, пятикомпонентная система $\text{Na,K//CO}_3, \text{HCO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$ и четырёхкомпонентные системы, составляющие данную пятикомпонентную систему не исследовались вообще. Соответственно и диаграммы фазовых равновесий этих систем не построены.

Из трёхкомпонентных систем достаточно хорошо исследованы при 0 и 25⁰С следующие системы: $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NaHCO}_3\text{-KHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$, и $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaF-H}_2\text{O}$. Трёхкомпонентные системы $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-KHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ исследованы при 25⁰С, $\text{NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$ – при 0⁰С. Трёхкомпонентные системы: $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-KF-H}_2\text{O}$, $\text{KHCO}_3\text{-KF-H}_2\text{O}$ и $\text{NaF-KF-H}_2\text{O}$ не исследованы вообще. Для этих трех не исследованных систем их состояние принято как простое эвтоническое. Сведения о состоянии изученности пятикомпонентной системы $\text{Na,K//CO}_3, \text{HCO}_3, \text{F-H}_2\text{O}$, составляющих её четырёх – и трёхкомпонентных систем представлены в табл. 1.

Таблица 1

Состояние изученности пятикомпонентной системы Na,K//SO₄,HCO₃,F-H₂O и составляющих её четырёх – и трёхкомпонентных систем при 0 и 25⁰С

№ п/п	Системы	Компонентность	Изотерма, °С	
			0	25
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
1	Na,K//SO ₄ ,HCO ₃ ,F-H ₂ O	5	-	-
2	Na ₂ SO ₄ -NaHCO ₃ -NaF-H ₂ O	4	-	-
3	K ₂ SO ₄ -KHCO ₃ - KF-H ₂ O	4	-	-
4	Na,K//SO ₄ ,HCO ₃ -H ₂ O	4	-	-
5	Na,K//SO ₄ ,F-H ₂ O	4	-	-
6	Na,K//HCO ₃ ,F-H ₂ O	4	-	-
7	Na ₂ SO ₄ -K ₂ SO ₄ - H ₂ O	3	+	+
8	NaHCO ₃ -KHCO ₃ -H ₂ O	3	+	+
9	Na ₂ SO ₄ -NaHCO ₃ -H ₂ O	3	+	+
10	K ₂ SO ₄ -KHCO ₃ -H ₂ O	3	-	+
11	Na ₂ SO ₄ -NaF-H ₂ O	3	+	+
12	NaHCO ₃ -NaF-H ₂ O	3	+	-
13	K ₂ SO ₄ -KF-H ₂ O	3	-	-
14	KHCO ₃ - KF-H ₂ O	3	-	-
15	NaF- KF-H ₂ O	3	-	-

2.1. Прогнозирование фазовых равновесий в четырёхкомпонентных системах, составляющих пятикомпонентную систему Na,K//SO₄,HCO₃,F-H₂O, методом трансляции при 0⁰С

2.1.1. Четырёхкомпонентная система Na₂SO₄-NaHCO₃-NaF-H₂O

Данная четырёхкомпонентная система включает трехкомпонентные системы: Na₂SO₄-NaHCO₃-H₂O; Na₂SO₄- NaF-H₂O и NaHCO₃- NaF-H₂O для которых при 0⁰С характерно по одной невариантной точке с равновесными твёрдыми фазами Мб + Нх, Мб + Во и Нх + Во. Сочетания (трансляция) этих невариантных точек на уровень четырёхкомпонентного состава даёт одну невариантную точку (E_1^4) с равновесными твёрдыми фазами Мб + Нх + Во, где Е – невариантная точка, нижний индекс – порядковой номер, верхний индекс – компонентность системы.

2.1.2. Четырёхкомпонентная система K₂SO₄- KHCO₃ – KF – H₂O

Данная четырёхкомпонентная система включает трехкомпонентные системы: K₂SO₄ – KHCO₃ – H₂O; K₂SO₄ – KF – H₂O и KHCO₃ – KF – H₂O для которых при 0⁰С характерно по одной невариантной точке с равновесными

твёрдыми фазами Ар + Кц; Ар + Кб и Кц + Кб. Трансляция этих невариантных точек на уровень четырёхкомпонентного состава даёт одну невариантную точку (E_2^4) с равновесными твёрдыми фазами Ар + Кц + Кб.

2.1.3. Четырёхкомпонентная система Na, K // SO₄, HCO₃–H₂O

Данная четырёхкомпонентная система включает следующие трехкомпонентные системы: Na₂SO₄–K₂SO₄–H₂O; NaHCO₃–KHCO₃–H₂O; Na₂SO₄–NaHCO₃–H₂O и K₂SO₄–KHCO₃–H₂O. Для первой системы характерно две, а для трёх других систем – по одной невариантной точке. При трансляции на уровень четырёхкомпонентного состава они дают три невариантные точки с равновесными твёрдыми фазами: $E_3^4 = Mb + Hx + Gz$; $E_4^4 = Hx + Gz + Kc$ и $E_5^4 = Gz + Kc + Ar$.

2.1.4. Четырёхкомпонентная система Na, K // SO₄, F–H₂O

Данная четырёхкомпонентная система включает трехкомпонентные системы: Na₂SO₄–K₂SO₄–H₂O; Na₂SO₄–NaF–H₂O; K₂SO₄–KF–H₂O и NaF–KF–H₂O. Для первой системы характерно две невариантные точки, а для трех остальных – по одной невариантной точке. При трансляции на уровень четырёхкомпонентного состава эти тройные невариантные точки дают следующие невариантные точки с равновесными твёрдыми фазами: $E_6^4 = Mb + Vo + Gz$; $E_7^4 = Gz + Kb + Vo$ и $E_8^4 = Gz + Ar + Kb$.

2.1.5. Четырёхкомпонентная система Na, K // HCO₃, F–H₂O

Данная четырёхкомпонентная система включает трехкомпонентные системы: NaHCO₃–NaF–H₂O; NaHCO₃–KHCO₃–H₂O; KHCO₃–KF–H₂O и NaF–KF–H₂O для которых при 0⁰C характерно по одной невариантной точке с равновесными твёрдыми фазами: Hx + Vo; Hx + Kc; Kc + Kb и Vo + Kb. Трансляция этих невариантных точек на уровень четырёхкомпонентного состава даёт две невариантные точки (E_9^4 и E_{10}^4) с равновесными твёрдыми фазами: Hx + Vo + Kb и Hx + Kb + Kc.

Обнаруженные методом трансляции невариантные точки уровня четырёхкомпонентного состава пятикомпонентной системы Na,K//SO₄,HCO₃,F – H₂O при 0⁰C скомпонованы в табл.2.

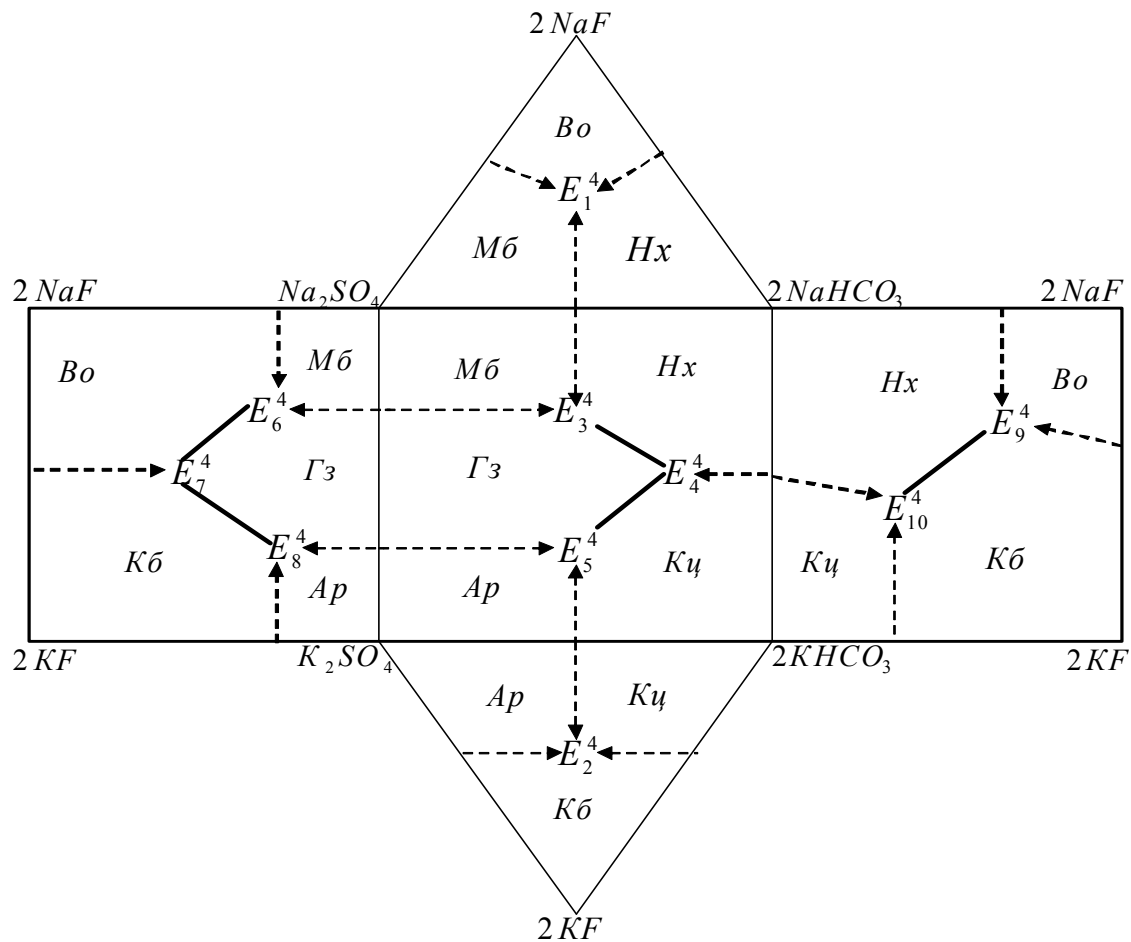
Таблица 2.

Четверные невариантные точки системы Na,K//SO₄,HCO₃,F – H₂O при 0⁰C, найденные методом трансляции

Система	Нонвариантная точка	Равновесные твёрдые фазы
1	2	3
Na ₂ SO ₄ -NaHCO ₃ -NaF-H ₂ O	E_1^4	Mб + Hx + Vo
K ₂ SO ₄ -KHCO ₃ -KF-H ₂ O	E_2^4	Ар + Кц + Кб

Na,K//SO ₄ ,HCO ₃ -H ₂ O	E_3^4 E_4^4 E_5^4	Мб + Нх + Гз Нх + Гз + Кц Ар + Гз + Кц
Na,K//SO ₄ , F-H ₂ O	E_6^4 E_7^4 E_8^4	Мб + Во + Гз Во + Гз + Кб Ар + Гз + Во
Na,K// HCO ₃ ,F-H ₂ O	E_9^4 E_{10}^4	Кб + Во + Нх Нх + Кц + Кб

На основании данных табл. 2 построена диаграмма фазовых равновесий системы Na,K//SO₄,HCO₃,F – H₂O при 0⁰С на уровне четырёхкомпонентного состава. На рис.1 а) солевая часть построенной диаграммы представлена в виде «развёртки» призмы, а на рис. 1. б) её схематический вид, после объединения идентичных полей кристаллизации равновесных твёрдых фаз.



а)

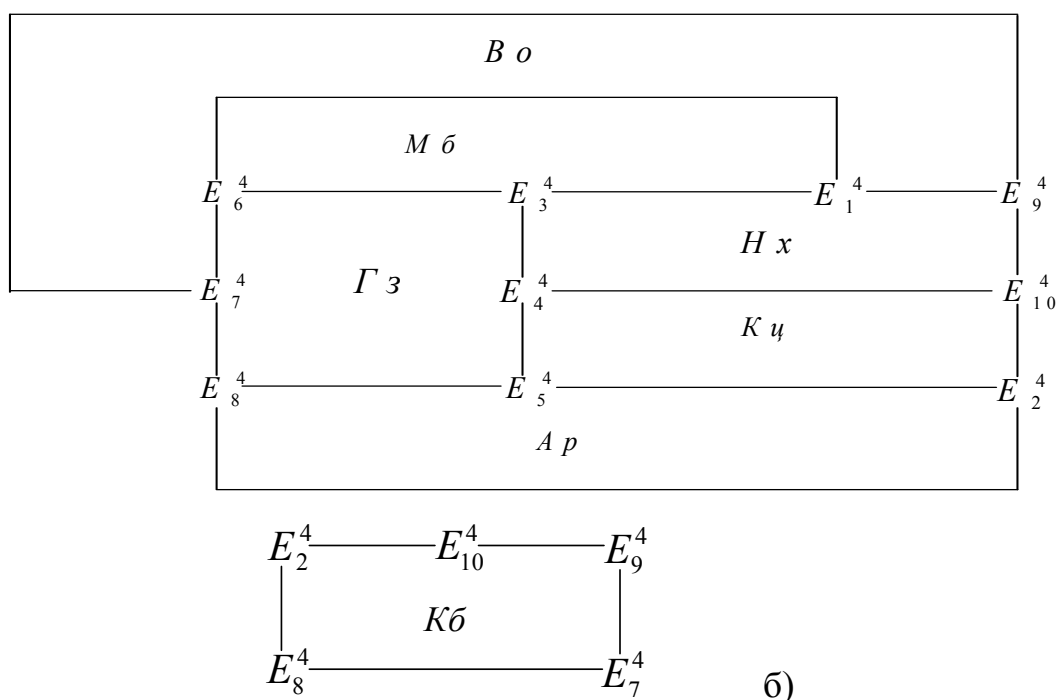


Рис. 1. Диаграмма фазовых равновесий системы Na,K//SO₄,HCO₃,F – H₂O при 0⁰C на уровне четырёхкомпонентного состава:
 а) в виде «развёртки» призмы, б) схематически

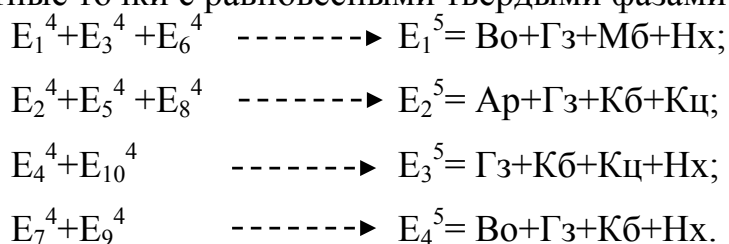
Диаграмма, представленная рис. 1. б) в дальнейшем может служить основой (матрицей) для нанесения на ней элементов строения исследуемой системы на уровне пятикомпонентного состава.

Как видно из рис. 1 для системы Na,K//SO₄,HCO₃,F – H₂O при 0⁰C на уровне четырёхкомпонентного состава характерно наличие 7 дивариантных полей (поля кристаллизации индивидуальных твёрдых фаз), 20 моновариантных кривых (кривые совместной кристаллизации двух фаз) и 10 нонвариантных точек (точки совместной кристаллизации трех фаз).

2.2. Прогнозирование фазовых равновесий в пятикомпонентной системе Na,K//SO₄,HCO₃,F – H₂O при 0⁰C методом трансляции

Для прогнозирования фазовых равновесий в пятикомпонентной системе Na,K//SO₄,HCO₃,F – H₂O при 0⁰C методом трансляции использованы данные о фазовых равновесиях в нонвариантных точках четырёхкомпонентных систем, скомпонованных в табл. 2.

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



На основе полученных данных построена схематическая диаграмма фазовых равновесий пятикомпонентной системы Na,K//SO₄,HCO₃,F – H₂O при 0⁰C, которая представлена на рис. 2.

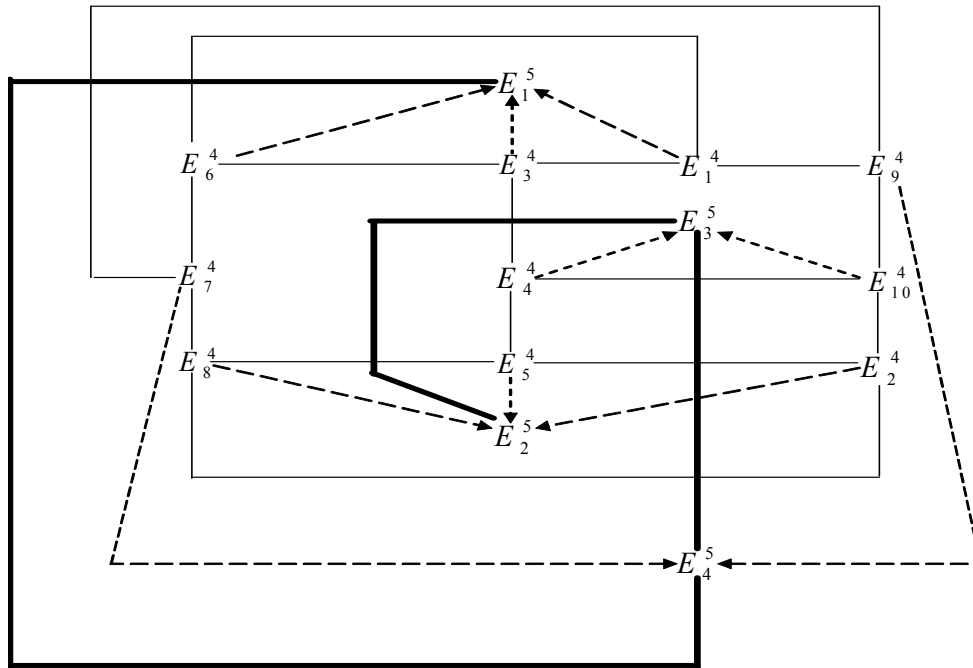
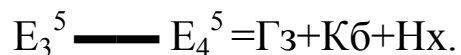
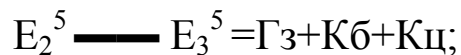
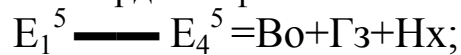


Рис.2. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na,K//SO₄,HCO₃,F – H₂O при 0⁰C на уровне пятикомпонентного состава, построенная методом трансляции

На рис. 2. 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:



Анализ структуры построенной диаграммы показывает, что для пятикомпонентной системы Na,K//SO₄,HCO₃,F – H₂O при 0⁰C характерно наличие 15- дивариантных полей, 13- моновариантных кривых и 4- инвариантных точек.

3.1. Прогнозирование фазовых равновесий в четырёхкомпонентных системах, составляющих пятикомпонентную систему Na,K//SO₄,HCO₃,F-H₂O, методом трансляции при 25⁰С

3.1.1. Четырёхкомпонентная система Na₂SO₄ – NaHCO₃ – NaF – H₂O

Данная четырёхкомпонентная система включает трёхкомпонентные системы: Na₂SO₄ – NaHCO₃ – H₂O; Na₂SO₄ – NaF – H₂O и NaHCO₃ – NaF – H₂O. 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 Na₂SO₄ – NaF – H₂O с повышением температуры до 25⁰С появляется новая фаза – смешанная соль Na₂SO₄ · 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 K₂SO₄ – KHCO₃ – KF – H₂O

Данная четырёхкомпонентная система включает трёхкомпонентные системы: K₂SO₄ – KHCO₃ – H₂O; K₂SO₄ – KF – H₂O и KHCO₃ – KF – H₂O для которых при 25⁰С характерно по одной неинвариантной точке с равновесными твёрдыми фазами Ар + Кц; Ар + Кб и Кц + Кб. Трансляция этих неинвариантных точек на уровень четырёхкомпонентного состава даёт одну неинвариантную точку с равновесными твёрдыми фазами $E_3^4 = \text{Ар} + \text{Кб} + \text{Кц}$.

3.1.3. Четырёхкомпонентная система Na, K // SO₄,HCO₃ – H₂O

Данная четырёхкомпонентная система включает трёхкомпонентные системы: Na₂SO₄ – K₂SO₄ – H₂O; NaHCO₃ – KHCO₃ – H₂O; Na₂SO₄ – NaHCO₃ – H₂O и K₂SO₄ – KHCO₃ – H₂O. Для первой системы характерно две неинвариантные точки с равновесными твёрдыми фазами: Мб + Гз; Гз + Ар. Остальные трёхкомпонентные системы являются простыми эвтоническими и для них характерно по одной неинвариантной точке с равновесными твёрдыми фазами Мб + Нх; Ар + Кц и Нх + Кц. Трансляция тройных неинвариантных точек на уровень четырёхкомпонентного состава даёт следующие четверные неинвариантные точки с равновесными твёрдыми фазами:

$$E_6^4 = \text{Мб} + \text{Гз} + \text{Нх}; E_5^4 = \text{Нх} + \text{Кц} + \text{Гз} \text{ и } E_4^4 = \text{Ар} + \text{Кц} + \text{Гз}.$$

3.1.4. Четырёхкомпонентная система Na, K // SO₄, F – H₂O

Данная четырёхкомпонентная система включает трёхкомпонентные системы: Na₂SO₄ – K₂SO₄ – H₂O; Na₂SO₄ – NaF – H₂O; K₂SO₄ – KF – H₂O и NaF – KF – H₂O. Для первой и второй трёхкомпонентной системы характерно наличие двух неинвариантных точек с равновесными твёрдыми фазами: Мб +

Гз; Гз + Ар; Мб + Шр и Шр + Во, соответственно. Для двух других трехкомпонентных систем характерно по одной неинвариантной точке с равновесными твёрдыми фазами: Ар + Кб и Во + Кб, соответственно. Трансляция перечисленных тройных неинвариантных точек на уровень четырехкомпонентного состава даёт следующие четверные неинвариантные точки с равновесными твёрдыми фазами: $E_{10}^4 = \text{Мб} + \text{Гз} + \text{Шр}$; $E_8^4 = \text{Во} + \text{Шр} + \text{Гз}$; $E_9^4 = \text{Во} + \text{Кб} + \text{Шр}$ и $E_7^4 = \text{Гз} + \text{Ар} + \text{Кб}$.

3.1.5. Четырёхкомпонентная система Na, K // HCO₃, F–H₂O

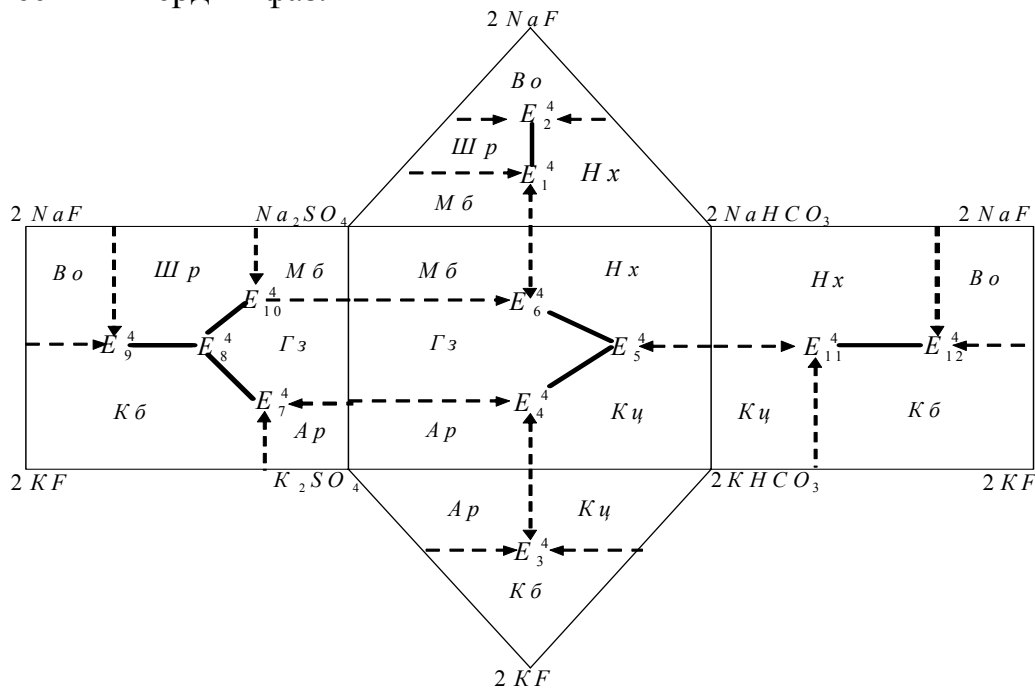
Данная четырёхкомпонентная система включает трехкомпонентные системы: NaHCO₃- NaF-H₂O; NaHCO₃- KHCO₃-H₂O; KHCO₃- KF-H₂O и NaF- KF-H₂O для которых при 25⁰С характерно по одной неинвариантной точке с равновесными твёрдыми фазами: Нх + Во; Нх + Кц; Кц + Кб и Во + Кб. Трансляция этих неинвариантных точек на уровне четырехкомпонентного состава даёт две неинвариантные точки (E_{11}^4 и E_{12}^4) с равновесными твёрдыми фазами: Нх + Кб + Кц и Нх + Во + Кб.

Обнаруженные методом трансляции неинвариантные точки уровня четырехкомпонентного состава пятикомпонентной системы Na,K//SO₄,HCO₃,F – H₂O при 25⁰С скомпонованы в табл.3.

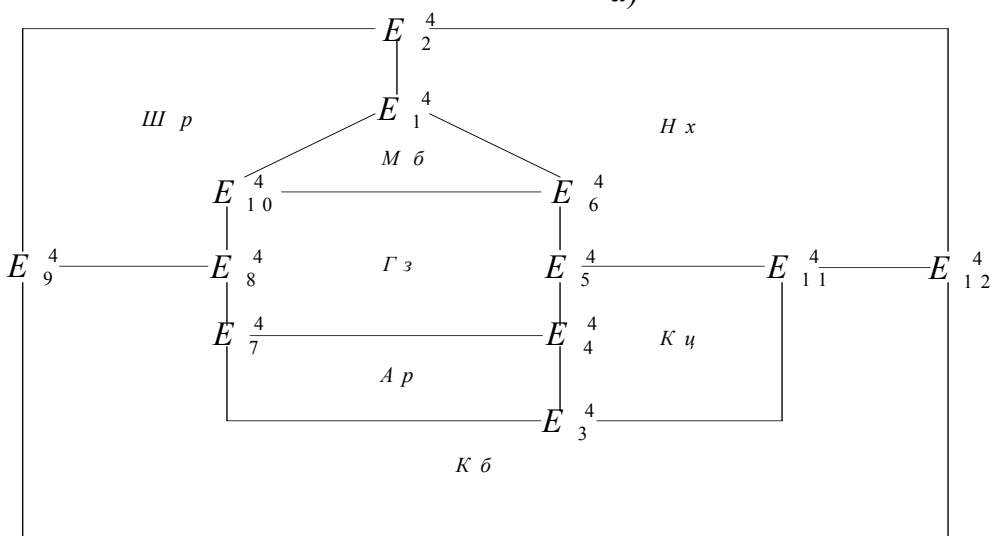
Таблица 3.
Четверные неинвариантные точки системы Na,K//SO₄,HCO₃,F – H₂O при 25⁰С, найденные методом трансляции

Система	Неинвариантная точка	Равновесные твёрдые фазы
Na ₂ SO ₄ -NaHCO ₃ -NaF-H ₂ O	E_1^4	Мб + Нх + Шр
	E_2^4	Нх + Шр + Во
K ₂ SO ₄ -KHCO ₃ -KF-H ₂ O	E_3^4	Ар + Кб + Кц
Na, K //SO ₄ ,HCO ₃ – H ₂ O	E_4^4	Ар + Гз + Кц
	E_5^4	Гз + Нх + Кц
	E_6^4	Гз + Мб + Нх
Na,K //SO ₄ , F – H ₂ O	E_7^4	Ар + Гз + Кб
	E_8^4	Гз + Кб + Шр
	E_9^4	Кб + Во + Шр
	E_{10}^4	Гз + Мб + Шр
Na,K // HCO ₃ , F – H ₂ O	E_{11}^4	Кб + Нх + Кц
	E_{12}^4	Нх + Кб + Во

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



а)



б)

Рис. 3. Диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Na,K//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C на уровне четырёхкомпонентного состава:

а) в виде «развёртки» призмы, б) схематически

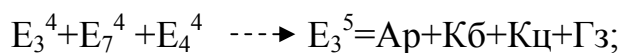
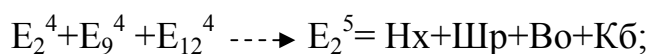
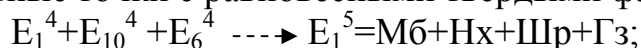
Как видно из рис. 3 для системы $\text{Na,K//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C на уровне четырёхкомпонентного состава характерно наличие 8 дивариантных полей (поля кристаллизации индивидуальных твёрдых фаз), 21

моновариантных кривых (кривые совместной кристаллизации двух фаз) и 12 нонвариантных точек (точки совместной кристаллизации трех фаз).

3.2. Прогнозирование фазовых равновесий в пятикомпонентной системе Na,K//SO₄,HCO₃,F – H₂O при 25⁰С методом трансляции

Для прогнозирования фазовых равновесий в пятикомпонентной системе Na,K//SO₄,HCO₃,F – H₂O при 25⁰С методом трансляции использованы данные о фазовых равновесиях в нонвариантных точках четырёхкомпонентных систем, скомпонованных в табл. 3.

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



На основе полученных данных построена схематическая диаграмма фазовых равновесий пятикомпонентной системы Na,K//SO₄,HCO₃,F – H₂O при 25⁰С, которая представлена на рис. 4.

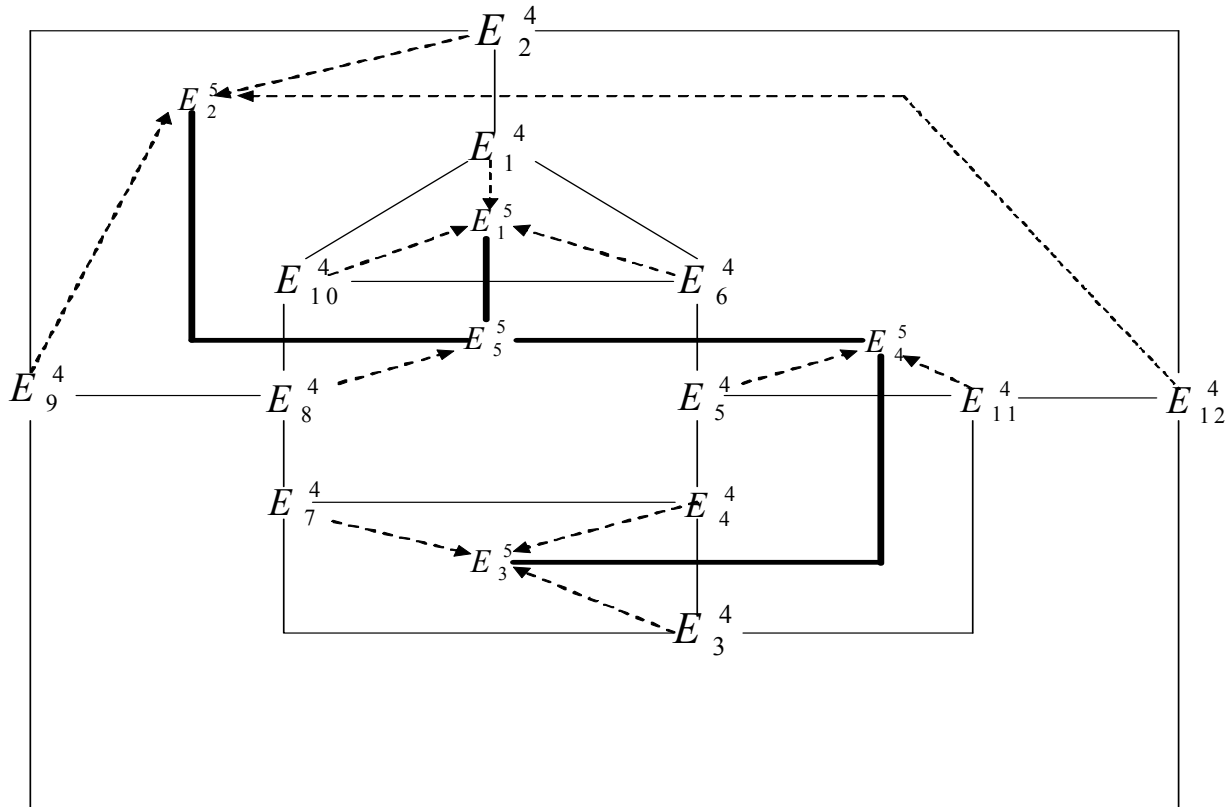
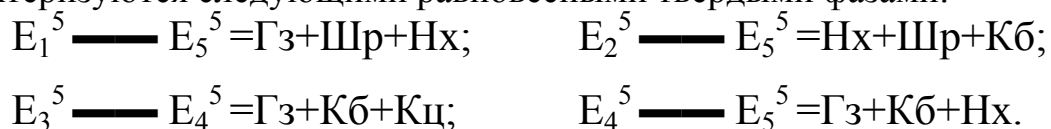


Рис.4. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na,K//SO₄,HCO₃,F – H₂O при 25⁰С на уровне пятикомпонентного состава, построенная методом трансляции

Как и для диаграммы фазовых равновесий изотермы 0⁰С (рис.2) тонкие сплошные линии обозначают моновариантные кривые уровня четырёхкомпонентного состава, пунктирные линии со стрелками обозначают направления трансляции четверных инвариантных точек и как моновариантные кривые характеризуют равновесия трех твёрдых фаз соответствующих транслируемых четверных инвариантных точек с насыщенным раствором. Толстые сплошные линии обозначают моновариантные кривые, проходящие между пятерными точками и характеризуются следующими равновесными твёрдыми фазами:



Анализ построенной диаграммы показывает, что для пятикомпонентной системы Na,K//SO₄,HCO₃,F – H₂O при 25⁰С 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 равновесиях на геометрических образах позволит установить возможные концентрационные условия (параметры) реализации последних, что крайне важно при идентификации парагенезов (сосуществование) равновесных твёрдых фаз в многокомпонентных системах.

4.1.1. 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 $n - 1$ 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 $n - 1$ 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. Достижение 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 $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaHCO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Данная четырёхкомпонентная система при 25°C не исследована. Нами она исследовалась методом трансляции и впервые построена её замкнутая фазовая схематическая диаграмма (см. гл. 2.1.1.). В связи с исключительным практическим значением состояние фазовых равновесий в ней, она в данной работе изучена также экспериментально. В настоящем разделе приводятся результаты изучения растворимости в нонвариантных точках системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaHCO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C .

Составными частями данной четырёхкомпонентной системы являются карбонаты, гидрокарбонаты и фториды натрия, которые при 25°C кристаллизуются в виде: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Мб); NaHCO_3 –нарколит (Нх); NaF - вильомит (Во); смешанная соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaF}$ (Шр).

Для эксперимента использовали следующие реактивы: Na_2SO_4 (чда); NaHCO_3 (х.ч); NaF (ч), а смешанную соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaF}$ получали согласно литературным данным.

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: $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaHCO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C . Смесь термостатировали с помощью ультратермостата U-8 и перемешивали на магнитной мешалке PD-9. Кристаллизацию твёрдых фаз наблюдали с помощью микроскопа «ПОЛАМ-311» и фотографировали цифровым фотоаппаратом «SONY – DSC- S 500». Достижение равновесия определяли по неизменности фазового состава осадков с помощью микроскопа. После достижения равновесия жидкую фазу от осадка отделяли фильтрованием с помощью вакуумного насоса через обеззоленную (синяя лента) фильтровальную бумагу на воронке Бюхнера. Осадок промывали 96% этиловым спиртом и сушили в сушильном шкафу при температуре 120°C .

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 (нонвариантных) точках системы
 $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaHCO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Нонвариантные точки	Состав насыщенного раствора, масс %				Фазовый состав осадков
	Na_2SO_4	NaHCO_3	NaF	H_2O	
e_1	20.68	-	-	79.32	Мб
e_2	-	9.6	-	90.4	Нх
e_3	-	-	3.77	96.23	Во
E_1^3	20.68	4.16	-	75.16	Мб+Нх
E_2^3	8.67	-	2.35	88.98	Шр+Во
E_3^3	21.34	-	0.38	78.28	Шр+Мб
E_4^3	-	7.1	3.47	89.43	Нх + Во
E_1^4	9.33	11.07	5.48	74.12	Мб+Нх+Шр
E_2^4	7.95	9.39	4.66	78.01	Нх+Шр+Во

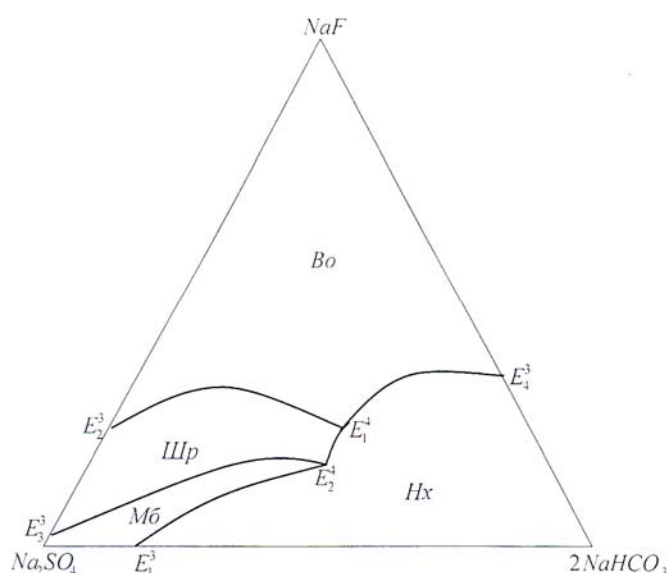


Рис.5. Солевая часть диаграммы растворимости системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaHCO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

На основании полученных результатов была построена диаграмма растворимости четырёхкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaHCO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C солевая часть которой представлена на рис.5.

Как видно из рис.5. поле кристаллизации вильомита (NaF) при 25°C занимает значительный объём, что указывает на его малую растворимость.

4.1.3. Растворимость в нонвариантных точках системы $\text{Na,K//HCO}_3, \text{F} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Исследуемая четырёхкомпонентная система $\text{Na,K//HCO}_3, \text{F} - \text{H}_2\text{O}$ включает следующие трёхкомпонентные системы: $\text{NaHCO}_3 - \text{KHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{NaHCO}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{KHCO}_3 - \text{KF} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaF} - \text{KF} - \text{H}_2\text{O}$.

Равновесными твёрдыми фазами исследуемой системы при 25°C являются: NaHCO_3 - (Нх); KHCO_3 – (Кц); KF – (Кб) и NaF - (Во).

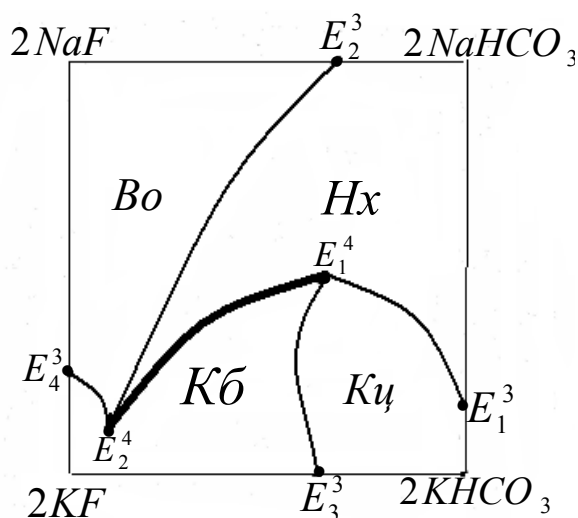
Для опытов были использованы следующие реактивы: NaHCO_3 - (х.ч); KHCO_3 – (х.ч); KF – (х.ч) и NaF - (х.ч).

Результаты опытов представлены в табл. 5.

Таблица 5

Растворимость в невариантных точках системы
Na,K//HCO₃,F-H₂O при 25⁰C

Невариантные точки	Состав насыщенного раствора, масс %					Фазовый состав осадков
	NaHCO ₃	KHCO ₃	NaF	KF	H ₂ O	
e_1	9,39	-	-	-	90,6	Hx
e_2	-	26,78	-	-	73,22	Kц
e_3	-	-	3,77	-	96,23	Bo
e_4	-	-	-	47,75	52,25	Kб
E_1^3	4,66	24,50	-	-	70,84	Hx + Kц
E_2^3	9,34	-	3,77	-	86,89	Hx + Bo
E_3^3	-	17,77	-	10,28	71,95	Kц + Kб
E_4^3	-	-	1,66	5,42	92,92	Bo + Kб
E_1^4	1,37	17,36	-	10,12	71,15	Hx + Kц + Kб
E_2^4	1,02	-	0,53	9,52	88,93	Hx + Kб + Bo



На основании данных табл. 6 нами впервые построена диаграмма растворимости четырёхкомпонентной системы Na,K//HCO₃,F-H₂O при 25⁰C. Солевая часть построенной диаграммы в виде равностороннего четырехугольника представлена на рис. 6.

Как видно из рис. 6 поля кристаллизации Bo-вильомита (NaF) и Hx-наколита (NaHCO₃), занимают значительную часть диаграммы растворимости исследованной системы в приведённых условиях, что указывает на их малую растворимость.

Рис. 6. Солевая часть диаграммы растворимости системы Na,K//HCO₃,F-H₂O при 25⁰C

4.1.4. Растворимость в невариантных точках системы K₂SO₄ – KHCO₃ – KF – H₂O при 25⁰C

Исследуемая четырёхкомпонентная система K₂SO₄–KHCO₃–KF–H₂O включает следующее трёхкомпонентные системы: K₂SO₄–KHCO₃–H₂O; K₂SO₄–KF–H₂O и KHCO₃–KF–H₂O.

Равновесными твёрдыми фазами исследуемой системы при 25⁰C являются: K₂SO₄–(Ap); KHCO₃–(Kц) и KF – (Kб).

Для опытов были использованы следующие реактивы: K₂SO₄–(х.ч); KHCO₃–(х.ч) и KF – (х.ч).

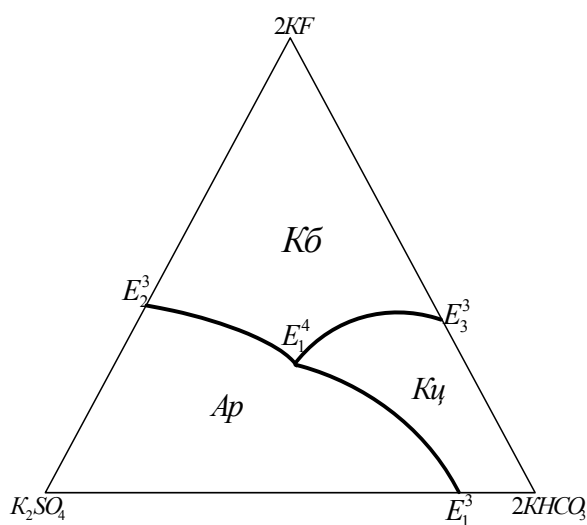
Результаты опытов представлены в табл. 6.

Таблица 6

Растворимость в невариантных точках системы
 $K_2SO_4-KHCO_3-KF-H_2O$ при 25^0C

Невариантные точки	Состав насыщенного раствора, масс %				Фазовый состав осадков
	Na_2SO_4	$NaHCO_3$	NaF	H_2O	
e_1	10,76	-	-	89,24	Ар
e_2	-	26,78	-	73,22	Кц
e_3	-	-	47,75	52,25	Кб
E_1^3	2,23	24,72	-	73,05	Ар+Кц
E_2^3	18,87	-	12,73	68,4	Ар+Кб
E_3^3	-	17,36	10,12	72,52	Кц+Кб
E_1^4	1,14	1,33	0,77	96,76	Ар+Кц+Кб

На основании данных табл. 6 нами впервые построена диаграмма растворимости четырёхкомпонентной системы $K_2SO_4-KHCO_3-KF-H_2O$ при 25^0C . Солевая часть построенной диаграммы в виде равностороннего четырехугольника представлена на рис. 9.



Как видно из рис. 9 поля кристаллизации Кб-кароббиита (KF) и Ар-арканита (K_2SO_4), занимают значительную часть диаграммы растворимости исследованной системы в приведённых условиях, что указывает на их малую растворимость.

Рис. 9. Солевая часть диаграммы растворимости системы $K_2SO_4-KHCO_3-KF-H_2O$ при 25^0C

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Методом трансляции исследованы фазовые равновесия в пятикомпонентной системе $Na,K//SO_4,HCO_3,F-H_2O$ и составляющих её четырёхкомпонентных системах: $Na_2SO_4-NaHCO_3-NaF-H_2O$; $K_2SO_4-KHCO_3-KF-H_2O$; $Na,K//SO_4,HCO_3-H_2O$; $Na,K//SO_4,F-H_2O$ и $Na,K//HCO_3,F-H_2O$ при 0 и 25^0C .
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 25⁰С: дивариантные поля- 15 и 18; моновариантные кривые – 13 и 16; нонвариантные точки- 4 и 5.

3. На основании полученных методом трансляции данных впервые построены полные замкнутые диаграммы фазовых равновесий пятикомпонентной системы Na,K//SO₄,HCO₃,F-H₂O и составляющих её четырехкомпонентных систем: Na₂SO₄- NaHCO₃- NaF-H₂O; K₂SO₄-KHCO₃-KF-H₂O; Na,K//SO₄,HCO₃-H₂O; Na,K//SO₄,F-H₂O и Na,K//HCO₃,F-H₂O при 0 и 25⁰С.
4. Все построение методом трансляции диаграммы фазовых равновесий фрагментированы по областям кристаллизации индивидуальных твёрдых фаз (для уровня четырехкомпонентного состава) и совместной кристаллизации двух фаз (для уровня пятикомпонентного состава).
5. Впервые исследована растворимость в нонвариантных точках четырёхкомпонентных систем: Na₂SO₄- NaHCO₃ - NaF-H₂O; Na,K//HCO₃,F-H₂O и K₂SO₄- KHCO₃ - KF-H₂O при 25⁰С и на основании полученных данных построены их диаграммы растворимости.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. Солиев Л., Мусоджонова Дж., Турсунбадалов Ш. Фазовые равновесия в водно-солевой системе Na,K//SO₄,HCO₃-H₂O при 25⁰С. //Материалы республиканской научно-практической конференции «Вода для жизни», Душанбе, 2005, с. 93-95.
2. Солиев Л., Авлоев Ш., Турсунбадалов Ш., Низомов И., Мусоджонова Дж. Фазовые равновесия изотермы при 25⁰С шестикомпонентной системы Na,K//SO₄,CO₃,HCO₃,F-H₂O на уровне четырехкомпонентного состава. //Материалы международной конференции «Современная химическая наука и её прикладные аспекты». Душанбе, 2006, с. 83-85.
3. Солиев Л., Авлоев Ш., Турсунбадалов Ш., Низомов И., Мусоджонова Л. Прогнозирование фазовых равновесие в многокомпонентной системе из сульфатов, карбонатов, гидрокарбонатов, фторидов натрия и калия. //Материалы научно-практической конференции «Достижения химической науки и вопросы её преподавания». Душанбе, 2006, с.81-87.
4. L.Soliev., Sh. Avloev., Sh. Tursunbadalov., I. Nizomov., J. Musojonova. Crystallization and Dissolution of Salts in Systems Consisting of Sulfates, Carbonates, Bicarbonates and Fluorides of Sodium and Potassium. P. P.179. 30th Symposium on Solution Chemistry of Japan. Abstract, November-21-25, 2007. Fukuoka University.
5. Солиев Л., Мусоджонова Дж.. Исследования фазовых равновесий в системе Na,K//SO₄,F-H₂O при 0 и 25⁰С методом трансляции. //Докл. АН РТ, 2007, т. 50, №5, с.305-310.
6. Солиев Л., Мусоджонова Дж. Фазовые равновесия в системе Na₂SO₄-NaHCO₃-NaF-H₂O при 0 и 25⁰С. //Докл. АН РТ, 2007, т.50. №9, с.757-761.
7. Солиев Л., Авлоев Ш. Х., Турсунбадалов Ш., Низомов И. М., Мусоджонова Дж. М. Прогнозирование фазовых равновесий в многокомпонентной системе из сульфатов, карбонатов,

- гидрокарбонатов, фторидов натрия и калия // Материалы научно-практической конференция. «Достижение химической науки и вопросы её преподавания». ТНУ. Душанбе, 2007, с. 137.
8. Мусольонова Љ., Авлоев Ш., Солиев Л. Мувозинатҳои фазагии системаи $\text{Na,K//SO}_4\text{-F-H}_2\text{O}$ дар ҳарорати 0 ва 25°C . //Маводҳои конф. ҷумҳуриявии «Вазъи кунунӣ, проблема, дурнамои ҷифз ва истифодаи оқилонаи сарватҳои табиӣ Тоҷикистон» бахшида ба 100 солагии профессор Шукуров О.Ш., Душанбе, 2008, с.70-73.
 9. Солиев Л., Авлоев Ш., Турсунбадалов Ш., Низомов И., Мусоджонова Дж. Фазовые равновесия в системе $\text{Na,K//SO}_4\text{-CO}_3\text{-HCO}_3\text{-F-H}_2\text{O}$ при 25°C на уровне четырёхкомпонентного состава. //Вестник педагогического Университета (Серия естественных наук), 2008, №1 (29), с. 57-64.
 10. Солиев Л., Авлоев Ш., Турсунбадалов Ш., Низомов И., Мусоджонова Дж. Фазовые равновесия в системе $\text{Na,K//SO}_4\text{-CO}_3\text{-HCO}_3\text{-F-H}_2\text{O}$ при 0°C на уровне четырёхкомпонентного состава. //Вестник педагогического Университета (Серия естественных наук), 2008, №3 (31), с. 47-54.
 11. Солиев Л., Мусоджонова Дж. Фазовые равновесия в системе $\text{Na,K//SO}_4\text{-HCO}_3\text{-F-H}_2\text{O}$ при 25°C . //Журнал неорганической химии РАН. 2009, Т.54, №11. с. 1925-1929.
 12. Солиев Л., Авлоев Ш., Низомов И., Турсунбадалов Ш., Мусоджонова Дж., Холмуродов С. Определение состояния фазовых равновесий в системе $\text{Na,K//SO}_4\text{-CO}_3\text{-HCO}_3\text{-F-H}_2\text{O}$ при 0 и 25°C на уровне четырёхкомпонентного состава. //Материалы VI Нумановских чтений (29-30 мая 2009 г.) Душанбе, 2009, с. 29-32.
 13. Мусоджонова Дж., Солиев Л. Определение фазовых равновесий в системе $\text{Na,K//SO}_4\text{-HCO}_3\text{-F-H}_2\text{O}$ при 0 и 25°C . //Сборник «Молодежь и современная наука» (материалы республиканской конференции молодых учённых, посвященной Году образования и технической культуры). Душанбе, 2010, с. 277-282.
 14. Мусоджонова Дж., Холмуродов С., Солиев Л. Определение растворимости в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$ при 25°C . //Материалы республиканской конференции «Новые теоретические и прикладные исследования химии в высших учебных заведениях РТ» Душанбе, 2010 с. 117-119.
 15. Мусоджонова Дж., Холмуродов С., Солиев Л. Растворимость в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$ при 25°C . //Докл. АН РТ, 2010, т.53. №7. с. 527-532.
 16. Солиев Л., Мусоджонова Дж. Фазовые равновесия в системе $\text{Na,K//SO}_4\text{-HCO}_3\text{-F-H}_2\text{O}$ при 0°C . //Журнал неорганической химии РАН. 2011, Т.56, №7.

**Разрешено к печати 04.05.2011. Бумага офсетная,
формат 60x84 1/16 тираж 100 экз. Отпечатано в типографии «Авесто»
г. Душанбе, пр. Рудаки-20**