

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

4 (60)

ОКТАБРЬ – ДЕКАБРЬ 2017 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТАБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2017

УДК 541. 123.6

*Л. СОЛННВ, М. Т. ДЖУМАЕВ, О. Р. ТУРАЕВ, Х. Р. МАХМАДОВ*Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни,
Душанбе, Таджикистан.

E-mail: Soliev.Lutfullo@yandex.com ; jumaev_m@bk.ru

**РАСТВОРИМОСТЬ СИСТЕМЫ
 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ПРИ 50 °С**

Аннотация. Рассмотрены результаты изучения растворимости в невариантных точках системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 50 °С и строение ее диаграммы при данной температуре.

Ключевые слова: растворимость, равновесие, жидкая фаза, химический анализ, кристаллооптический анализ, диаграмма, геометрические образы.

Исследуемая четырехкомпонентная система $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ является составной частью более сложной шестикомпонентной системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$ состояния фазовых равновесий, в которой определяют условия утилизации жидких отходов алюминиевого производства. Сточные воды отделений регенерации криолита алюминиевых заводов содержат фториды, карбонаты, гидрокарбонаты и сульфаты натрия и кальция [1, 2]. Процессы кристаллизации и растворения солей в водных растворах этих отходов определяются закономерностями фазовых равновесий в шестикомпонентной системе $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$, составляющих ее пяти - и четырехкомпонентных систем.

В настоящей работе рассмотрены результаты исследования системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 50⁰С методом растворимости с целью установления концентрационных параметров положения ее геометрических образов и соотношения полей кристаллизации индивидуальных равновесных твердых фаз. Ранее [3] методом трансляции были установлены фазовые равновесия исследуемой системы и построена ее фазовая диаграмма.

Равновесными твердыми фазами исследуемой системы при 50⁰С являются: Na_2SO_4 - тенардит (Те); $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - С·1; NaHCO_3 – нахколит (Нх); $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – трона (Тр); $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ – беркеит (Бр) [4, 5].

Для опытов были использованы следующие реактивы: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (хч); Na_2CO_3 (ч); NaHCO_3 (ч). Опыты проводили согласно методу донасыщения [8].

Исходя из данных [4, 5], нами предварительно были приготовлены смеси осадков с насыщенными растворами, соответствующими невариантным точкам, составляющих исследуемую четырехкомпонентную систему трехкомпонентных систем: $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 50 °С. Затем, исходя из схемы трансляции невариантных точек уровня трехкомпонентного состава на уровень четырехкомпонентного состава [3], приготовленные насыщенные растворы,

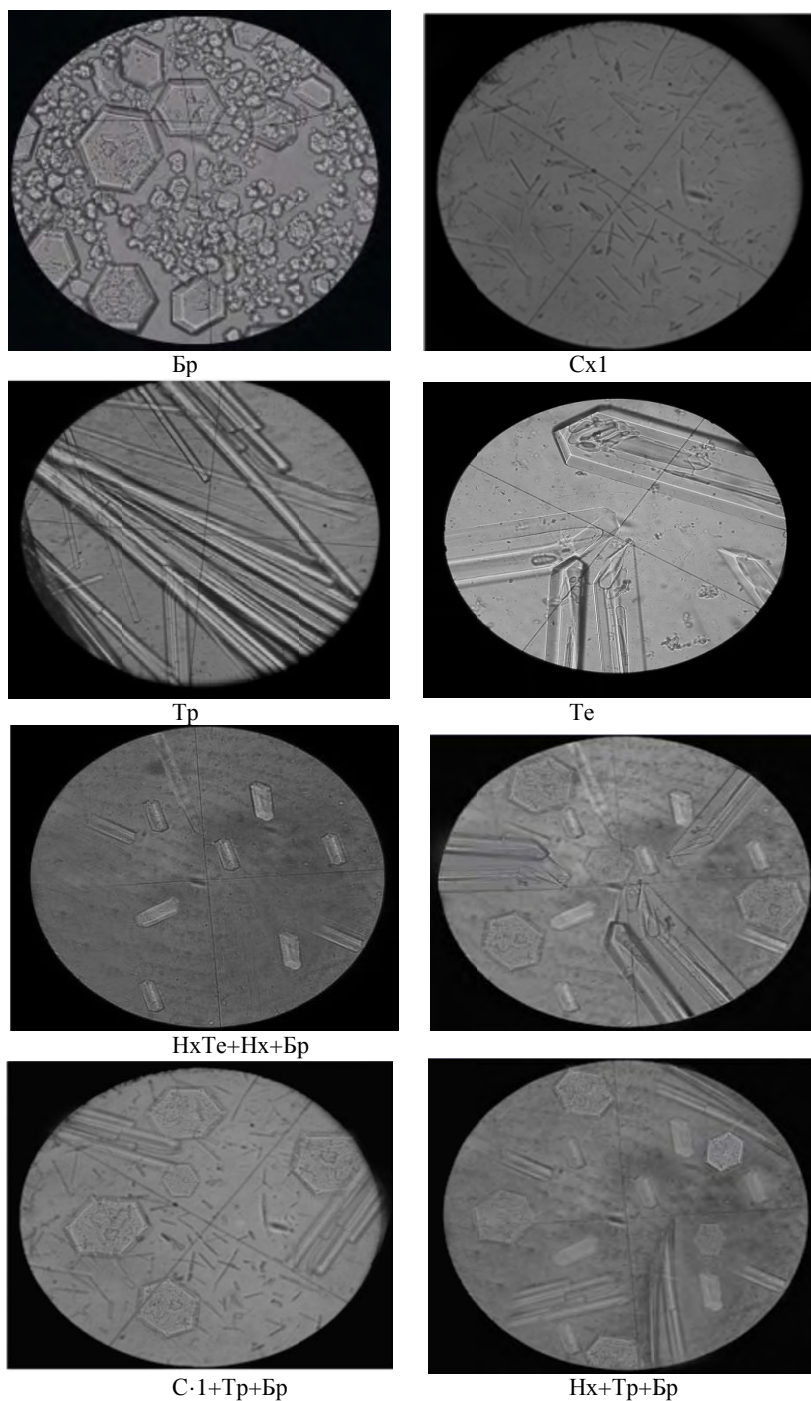


Рисунок 1 – Микрофотографии равновесных твердых фаз системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 50 °C

с соответствующими равновесными твердыми фазами, перемешивая, термостатировали при 50 °С до достижения равновесия.

Термостатирование проводили в ультратермостате У–8. Перемешивали смесь с помощью магнитной мешалки PD-09 в течение 50–100 ч. Температура поддерживалась с точностью $\pm 0,1$ °С с помощью контактного термометра. За кристаллизацией твердых фаз наблюдали с помощью микроскопа «ПОЛАМ-Р 311». После достижения равновесия в системе равновесные твердые фазы сфотографировали цифровым фотоаппаратом «SONY-DSC-S500». Достижение равновесия устанавливалось по неизменности фазового состава осадков. Отделение жидкой и твердой фазы осуществляли с помощью вакуумного насоса через обеззоленную (синяя лента) фильтровальную бумагу на воронке Бюхнера. Осадок после фильтрации промывали 96 %-м этиловым спиртом и высушивали при 120 °С. Химический анализ продуктов проводили по известным методикам [7-9].

Результаты кристаллооптического анализа [10] равновесных твердых фаз (микрофотографии) представлены на рисунке 1, а результаты химического анализа насыщенных растворов приведены в таблице 1, где данные о растворимости для точек e_1 – e_3 и E_1^3 – E_5^3 заимствованы из [6].

Таблица 1 – Растворимость в узловых (инвариантных) точках системы Na_2SO_4 - Na_2CO_3 - NaHCO_3 - H_2O при 50 °С

№ точек	Состав жидкой фазы, мас. %				Фазовый состав осадков
	Na_2SO_4	Na_2CO_3	NaHCO_3	H_2O	
e_1	31,80	–	–	68,20	Те
e_2	–	32,10	–	67,90	С·1
e_3	–	–	12,7	87,30	Нх
E_1^3	29,65	–	4,05	66,30	Те+Нх
E_2^3	22,47	10,52	–	67,61	Те+Бр
E_3^3	5,87	28,52	–	65,61	Бр+С·1
E_4^3	–	16,92	6,30	76,78	Нх+Тр
E_5^3	–	31,80	0,85	67,35	Тр+С·1
E_1^4	12,64	21,31	2,51	54,76	Те+Нх+Бр
E_2^4	4,30	24,36	0,64	58,03	Бр+Тр+С·1
E_3^4	7,52	9,14	3,24	60,08	Тр+Нх+Бр

На основании полученных данных построена диаграмма растворимости системы Na_2SO_4 - Na_2CO_3 - NaHCO_3 - H_2O при 50 °С, которая представлена на рисунке 2. Положения инвариантных точек уровня трехкомпонентного (E_n^3) и четырехкомпонентного (E_n^4) составов, где n – номера точек, на диаграмме установлены по массцентрическому методу [11].

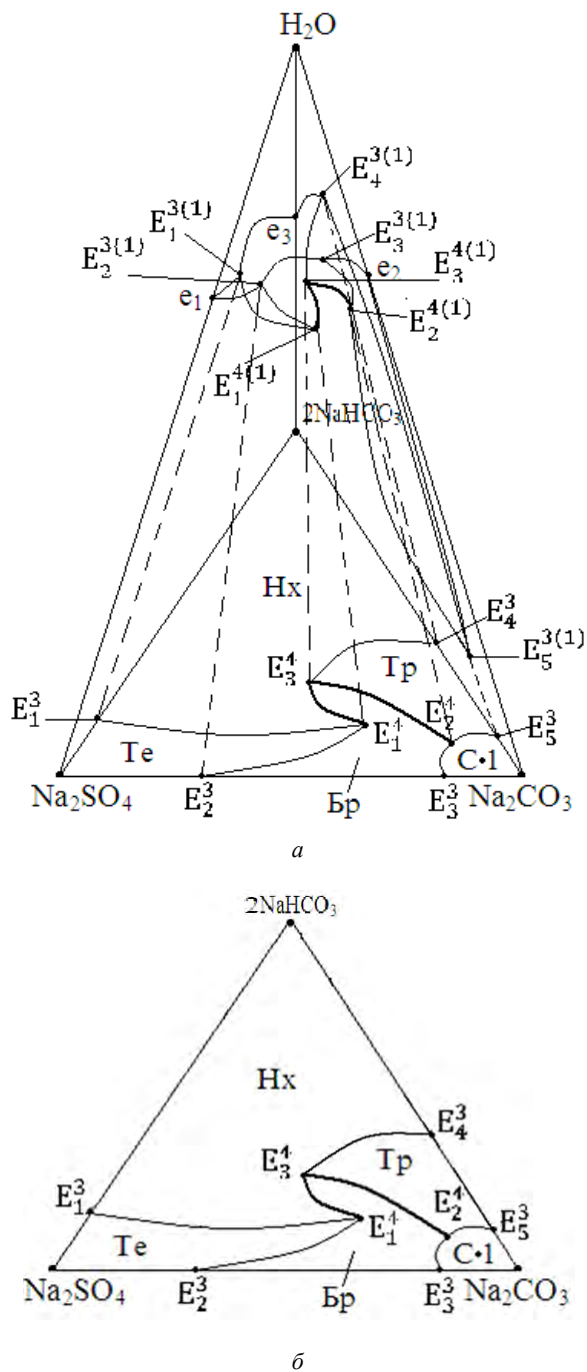


Рисунок 2 – Диаграмма растворимости системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при $50\text{ }^\circ\text{C}$: а – общая; б – солевая часть

На рисунке 2 приведена «общая» (а) и «солевая» (б) части диаграммы растворимости системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 50 °С, где отражено взаимное расположение и относительные размеры полей кристаллизации соответствующих равновесных фаз. Как следует из рисунка 2, при 50 °С в исследуемой четырехкомпонентной системе поле кристаллизации нахколита (NaHCO_3) занимает ее значительную часть.

Описание содержания геометрических образов (поля, кривые, точки) рисунка 2 приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Содержание геометрических образов на рисунке 2

Обозначения геометрических образов	Содержание
e_1	Растворимость сульфата натрия в воде
e_2	Растворимость карбоната натрия в воде
e_3	Растворимость гидракарбоната натрия в воде
E_1^3	Точка совместной кристаллизации Те + Нх в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$
E_2^3	Точка совместной кристаллизации Те + Бр в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$
E_3^3	Точка совместной кристаллизации Бр + С·1 в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$
E_4^3	Точка совместной кристаллизации Нх + Тр в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$
E_5^3	Точка совместной кристаллизации Тр + С·1 в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$
E_1^4	Точка совместной кристаллизации Те + Бр + Нх в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$
E_2^4	Точка совместной кристаллизации С·1 + Тр + Бр в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$
E_3^4	Точка совместной кристаллизации Тр + Нх + Бр в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$
$\text{---}E_4^3E_1^4$	Кривая совместной кристаллизации Те + Нх в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$
$\text{---}E_2^3E_1^4$	Кривая совместной кристаллизации Те + Бр в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$
$\text{---}E_3^3E_2^4$	Кривая совместной кристаллизации Бр + С·1 в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$
$\text{---}E_4^3E_3^4$	Кривая совместной кристаллизации Нх + Тр в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$
$\text{---}E_5^3E_2^4$	Кривая совместной кристаллизации Тр + С·1 в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$
$E_1^3\text{Na}_2\text{SO}_4E_2^3E_1^4E_1^3$	Поле кристаллизации Те
$E_3^3\text{Na}_2\text{CO}_3E_5^3E_2^4E_3^3$	Поле кристаллизации С·1
$E_2^3E_1^4E_3^4E_2^4E_3^3E_2^3$	Поле кристаллизации Бр
$E_1^3\text{NaHCO}_3E_4^3E_4^4E_1^4E_1^3$	Поле кристаллизации Нх
$E_4^3E_3^4E_2^4E_5^3E_4^3$	Поле кристаллизации Бр

Таким образом, результаты исследования растворимости в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при $50\text{ }^\circ\text{C}$ и построение ее диаграммы показывают, что поле кристаллизации Nх - (NaHCO_3) , при данных условиях занимает значительную часть диаграммы, что связано с ее малой растворимостью. Полученные данные могут быть использованы при регенерации жидких отходов промышленного производства алюминия, содержащих сульфаты, карбонаты и гидрокарбонаты натрия.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Морозова В.А., Ржечицкий Э.П. // Журн. прикл. химии. – 1976. – Т. 49, № 5. – С. 1152.
- [2] Морозова В.А., Ржечицкий Э.П. // Журн. неорг. химии. – 1977. – Т. 22, № 3. – С. 873.
- [3] Солиев Л., Джумаев М., Тураев Р.О. Фазовые равновесия системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при $50\text{ }^\circ\text{C}$ // Вестник национального университета. Серия естественных наук. – 2016. – № 1/3(200). – С. 200-204.
- [4] Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. – СПб.: Химиздат, 2003. – Т. 1, кн. 1-2. – 1151 с.
- [5] Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. – СПб., Химиздат, 2004. – Т. II, кн. 1-2. – 1247 с.
- [6] Горощенко Я.Г., Солиев Л., Горников Ю.И. // Укр. хим. журн. – 1987. – Т. 53, № 6. – С. 568.
- [7] Крешков А.П. Основы аналитической химии. – Л.: Химия, 1970. – Т. 2. – 456 с.
- [8] Анализ минерального сырья / Под общей ред. Ю. Н. Книпович, Ю. В. Морачевского. – Л.: Госхимиздат, 1959. – 947 с.
- [9] Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. М.: Недра, 1970. – 488 с.
- [10] Татарский В.Б. Кристаллооптика и иммерсионный метод анализа веществ. – Л.: Изд. ЛГУ, 1948. – 268 с.
- [11] Горощенко Я.Г. Массцентрический метод изображения многокомпонентных систем. – Киев: Наукова думка, 1982. – 264 с.

REFERENCES

- [1] Morozova V.A., Rzhechitsky E.P. // Jour. Prikl. Chemistry. 1976. Vol. 49, N 5. P. 1152.
- [2] Morozova V.A., Rzhechitsky E.P. // Jour. Inorg. Chemistry. 1977. Vol. 22, N 3. P. 873.
- [3] Soliev L., Djumaev M., Turaev R.O. Phase equilibria of the $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system at $50\text{ }^\circ\text{C}$ // Bulletin of the National University. Series of natural sciences. 2016. N 1/3(200). P. 200-204.
- [4] Handbook of experimental data on the solubility of multicomponent water-salt systems. St.Petersburg: Himizdat, 2003. Vol. 1, book 1-2. 1151 p.
- [5] Handbook of experimental data on the solubility of multicomponent water-salt systems. SPb.: Khimizdat, 2004. Vol. II, book 1-2. 1247 p.
- [6] Goroshchenko Ya.G., Soliev L., Gornikov Yu.I. // Ukr. khim. Journal. 1987. Vol. 53, N 6. P. 568.
- [7] Kreshkov A. Fundamentals of Analytical Chemistry. L.: Chemistry, 1970. Vol. 2. 456 p.
- [8] Analysis of mineral raw materials / Under the general editors Y. N. Knipovich, Yu. V. Morachevsky. L.: Goskhimizdat, 1959. 947 p.
- [9] Reznikov A.A., Mulikovskaya E.P., Sokolov I.Yu. Methods of analysis of natural waters. Moscow: Bosom, 1970. 488 p.
- [10] Tatarsky V.B. Kristallooptika and immersion method of substance analysis. L.: Izd. LeningradStateUniversity, 1948. 268 p.

[11] Goroshchenko Ya.G. Masscentric method of imaging multicomponent systems. Kiev: Naukova Dumka, 1982. 264 p.

Резюме

Л. Солиев, М. Т. Жұмаев, О. Р. Тұраев, Х. Р. Махмадов

ФОРМУЛА ЖҮЙЕСІНІҢ 50 °С-ТАҒЫ ЕРІГІШТІГІ

Формула жүйесінің ерігіштігін зерттеу 50°C кезіндегі және оның құрылысы мен диаграммаларды осы температурада қарастыру.

Түйін сөздер: ерігіштік, тепе-теңдік, сұйықфаза, химиялық талдау, кристалло-оптический талдау, диаграмма, геометриялық бейнелер.

Summary

L. Soliev, M. T. Jumaev, R. O. Turaev, H. R. Mahmadv

SOLUBILITY IN THE SYSTEM $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ AT 50 °C TEMPERATURE

In manuscript the investigation of solubility at invariant points in the system $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ at 50 °C is presented. The solubility diagram of the title system is modeled according to the evidences obtained.

Key words: solubility, balance, liquid phase, firm phase, chemical analysis, crystalloptical the analysis, diagram, geometrical images.