

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 (72)

ОКТЯБРЬ – ДЕКАБРЬ 2020 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2020

Л. СОЛИЕВ, Б. ДЖАББОРЗОДА, М. Т. ЖУМАЕВ

Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни,
Душанбе, Таджикистан

ФАЗОВЫЙ КОМПЛЕКС СИСТЕМЫ Na,Mg,Ca||SO₄,CO₃-H₂O ПРИ 0 °С

Аннотация. Методом трансляции исследованы фазовые равновесия системы Na,Mg,Ca||SO₄,CO₃-H₂O при 0 °С. Установлено, что для исследованной системы при 0 °С характерно наличие 5 нонвариантных точек, 15 моновариантных кривых и 16 дивариантных полей. На основе полученных данных впервые построена её диаграмма фазового комплекса при данной температуре.

Ключевые слова: диаграмма, фазовый комплекс, нонвариантные точки, моновариантные кривые, дивариантные поля.

Особенности фазовых равновесий в системе Na,Mg,Ca||SO₄,CO₃-H₂O определяют условия галургической переработки полиминерального природного и сложно технического сырья (промышленных отходов), содержащих сульфаты, карбонаты, натрия, магния и кальция. Как показывает анализ литературы [1], пятикомпонентная взаимная система Na,Mg,Ca||SO₄,CO₃-H₂O не исследована вообще и, поэтому не были построены её диаграммы фазового комплекса или растворимости. Одной из причин такого положения могла быть невозможности использования для этой цели геометрические фигуры реального трёхмерного пространства [2]. Введение в теорию и практику физико-химического анализа принципа совместимости элементов строения n и $n+1$ компонентных систем в одной диаграмме [3,4] и разработки на этой основе метода трансляции [5], для прогнозирования и построения диаграмм фазовых равновесий (фазовых комплексов) многокомпонентных систем, позволили в значительной степени решить эту проблему. Согласно методу трансляции добавление последующего компонента в исходную n – компонентную систему сопровождается трансформацией геометрических образов исходной n – компонентной системы с последующей трансляцией (переносом) их на уровень $n+1$ компонентного состава. Это вполне согласуется с высказываниями Н.С. Курнакова о том, что: «...всякую диаграмму многокомпонентной системы можно рассматривать как образованную из диаграммы системы с меньшим числом компонентнов, усложнённой введением новых компонентов или иных условий равновесия, причем характерные элементы более простой диаграммы не исчезают, а только принимают иной геометрический образ...» [6,7]. Транслированные геометрические образы n компонентного уровня, согласно своим топологическим свойствам и с соблюдением правило фаз Гиббса [2], взаимно пересекаясь образуют геометрические образы $n+1$ компонентного уровня исследуемой многокомпонентной системы.

Пятикомпонентная система $\text{Na, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ включает следующие четырёхкомпонентные системы: $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-MgCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na, Mg} \parallel \text{SO}_4, \text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Na, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Согласно [1] для них при 0°C характерно следующие четверные невариантные точки с соответствующими им равновесными твёрдыми фазами (таблица 1).

Таблица 1 – Равновесные твёрдые фазы невариантных точек системы $\text{Na, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C на уровне четырёхкомпонентного состава

Нонвариантные точки	Равновесные твёрдые фазы	Нонвариантные точки	Равновесные твёрдые фазы
Система $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$		Система $\text{Na, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$	
E_1^4	$\text{Mб} + \text{Гп} + \text{Mg} \cdot 12$	E_6^4	$\text{Гл} + \text{Mб} + \text{C} \cdot 10$
Система $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-MgCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$		E_7^4	$\text{Гл} + \text{Cц} + \text{Гп}$
E_2^4	$\text{C} \cdot 10 + \text{Гл} + \text{Mг}$	E_8^4	$\text{Mб} + \text{Гп} + \text{Гл}$
E_3^4	$\text{Гл} + \text{Mг} + \text{Cц}$	Система $\text{Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$	
Система $\text{Na, Mg} \parallel \text{SO}_4, \text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$		E_9^4	$\text{Гп} + \text{Cц} + \text{Mg} \cdot 12$
E_4^4	$\text{Mг} \cdot 12 + \text{Mб} + \text{C} \cdot 10$	E_{10}^4	$\text{Cц} + \text{Mг} \cdot 12 + \text{Mг}$
E_5^4	$\text{Mг} \cdot 12 + \text{Mг} + \text{C} \cdot 10$		

В таблице 1 и далее E – обозначение невариантной точки с верхним индексом, указывающим на компонентность системы и нижним индексом, указывающим на порядковый номер точки. Приняты следующие условные обозначения равновесных твёрдых фаз: Гп – гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Гл – гейлусит $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mг} \cdot 12$ – $\text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{C} \cdot 10$ – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; Мг – магнезит MgCO_3 ; Мб – мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; и Cц – кальцит CaCO_3 . На основании данных таблицы 1 построена диаграмма фазового комплекса системы $\text{Na, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C для уровня четырёхкомпонентного состава в виде «развёртки» призмы (рисунок 1).

Чтобы в дальнейшем использовать построенную диаграмму как основу (матрицу) для нанесения на ней геометрических образов уровня пятикомпонентного состава необходимо объединить идентичные поля кристаллизации индивидуальных равновесных твёрдых фаз разноимённых четырёхкомпонентных систем, т.е. необходимо унифицировать её [8], тогда мы получим схематическую [9] диаграмму фазового комплекса системы $\text{Na, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C на уровне четырёхкомпонентного состава (рисунок 2).

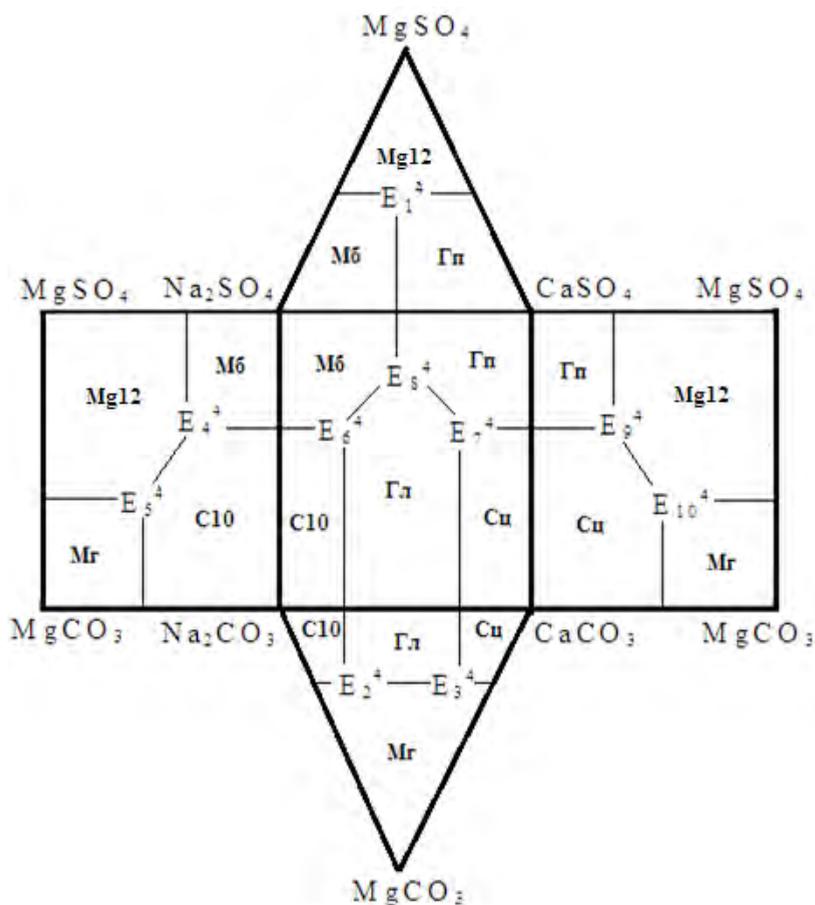


Рисунок 1 – «Развёртка» диаграммы фазового комплекса системы Na,Mg,Ca||SO₄,CO₃-H₂O при 0 °С на уровне четырёхкомпонентного состава

Построенная методом трансляции схематическая диаграмма фазового комплекса системы Na,Mg,Ca||SO₄,CO₃-H₂O при 0°С (рисунок 2) отражает все возможные фазовые равновесия на её геометрических образах при 0 °С и их взаимное расположение на уровне четырёхкомпонентного состава. Фазовый состав осадков дивариантных полей (поля кристаллизации индивидуальных равновесных твёрдых фаз) показаны на рисунке 2. Фазовый состав осадков четверных невариантных точек приведен в таблице. 1. Моновариантные кривые, проходящие между четверными невариантными точками, характеризуются следующим фазовым составом осадков:

- | | |
|--|---|
| E_1^4 ————— $E_4^4 = \text{Mб} + \text{Mg} \cdot 12$; | E_3^4 ————— $E_{10}^4 = \text{Cц} + \text{Mг}$; |
| E_1^4 ————— $E_5^4 = \text{Mб} + \text{Гп}$; | E_4^4 ————— $E_5^4 = \text{C10} + \text{Mб}$; |
| E_1^4 ————— $E_9^4 = \text{Гп} + \text{Mг} \cdot 12$; | E_4^4 ————— $E_6^4 = \text{C10} + \text{Mг} \cdot 12$; |
| E_2^4 ————— $E_3^4 = \text{Гл} + \text{Mг}$; | E_5^4 ————— $E_{10}^4 = \text{Mг} \cdot 12 + \text{Mг}$; |
| E_2^4 ————— $E_5^4 = \text{C10} + \text{Mг}$; | E_6^4 ————— $E_8^4 = \text{Mб} + \text{Гл}$; |
| E_2^4 ————— $E_6^4 = \text{C10} + \text{Гл}$; | E_7^4 ————— $E_8^4 = \text{Гл} + \text{Гп}$; |
| E_3^4 ————— $E_7^4 = \text{Гл} + \text{Cц}$; | E_7^4 ————— $E_9^4 = \text{Гп} + \text{Cц}$; |
| | E_9^4 ————— $E_{10}^4 = \text{Cц} + \text{Mг} \cdot 12$. |

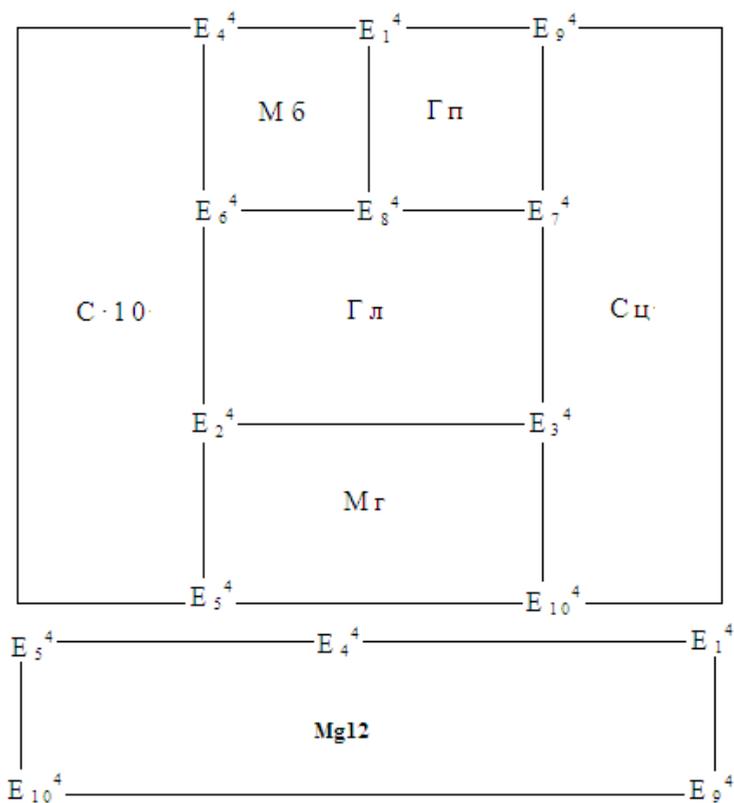
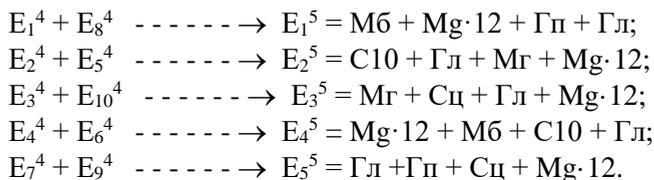


Рисунок 2 – Схематическая диаграмма фазового комплекса системы $\text{Na, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C на уровне четырёхкомпонентного состава, построенная методом трансляции

Двухсторонняя «сквозная» трансляция [5] четверных невариантных точек (таблица 1) на уровень пятикомпонентного состава (математически – это парное сочетание невариантных точек разноимённых четырёхкомпонентных систем, отличающихся друг от друга на одну фазу) сопровождается образованием следующих пятерных невариантных точек:



На основании полученных данных, построена совмещенная схематическая [9] диаграмма фазового комплекса системы Na, Mg, Ca||SO₄, CO₃-H₂O при 0 °С на уровнях четырёх-пятикомпонентного составов (рисунок 3).

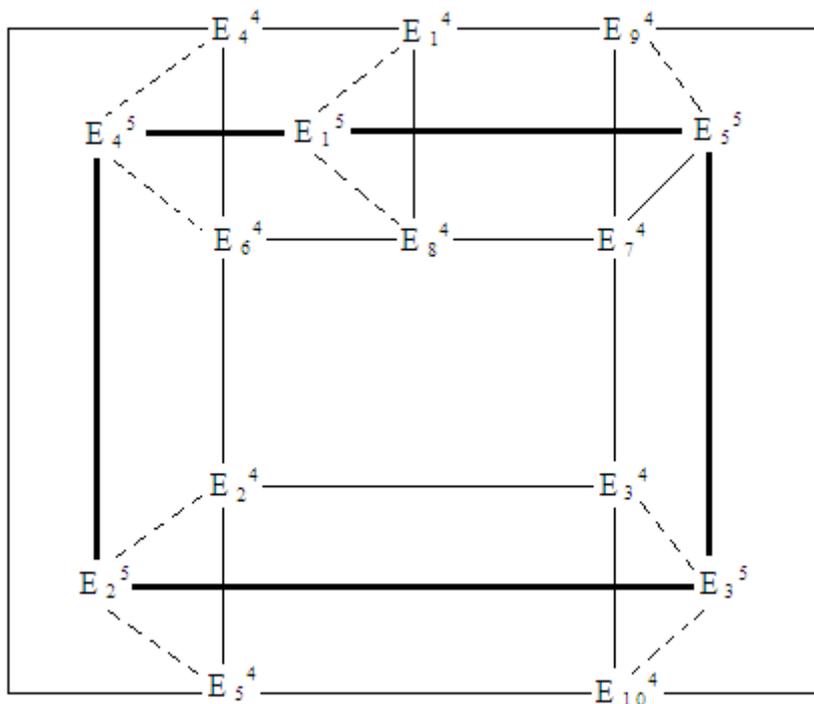


Рисунок 3 – Совмещенная схематическая диаграмма фазового комплекса системы Na, Mg, Ca||SO₄, CO₃-H₂O при 0 °С на уровнях четырёх-пятикомпонентного составов, построенная методом трансляции

На рисунке 3 тонкие сплошные линии обозначают моновариантные кривые уровня четырёхкомпонентного состава. Характерные для них равновесные твёрдые фазы приведены выше. Пунктирные линии обозначают моновариантные кривые, образованные при трансляции четверных неинвариантных точек на уровень пятикомпонентного состава. Характерные для них равновесные твёрдые фазы идентичны равновесным твёрдым фазам четверных неинвариантных точек (таблица 1), а стрелки указывают на направления трансляции. Полушрифтовые линии также являются моновариантными кривыми уровня пятикомпонентного состава. Они проходят между пятерными

нонвариантными точками и для них характерен следующий фазовый состав осадков:

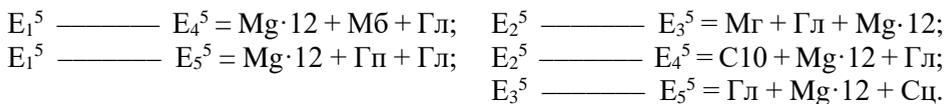


Таблица 2 – Перечень и контуры дивариантных полей системы Na,Mg,Ca||SO₄,CO₃-H₂O при 0 °С

Равновесные твёрдые фазы полей	Контуры полей на диаграмме (рисунок 3)	Равновесные твёрдые фазы полей	Контуры полей на диаграмме (рисунок 3)
Mб+ Mg·12		C10+Mб	
Mб+Гп		C10+ Mg·12	
Гп+ Mg·12		Mг·12+Mг	
Гл+Mг		Mб+Гл	
Mг+C·10		Гл+Гп	
C·10+Гл		Гп+Cц	
Гл+Cц		Cц+ Mg·12	
Cц+Mг		Mг·12+Гл	

Построенную методом трансляции диаграмму фазового комплекса системы $\text{Na, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C можно фрагментировать по дивариантным полям, что значительно облегчает ее чтение. В таблице 2 приведены перечень и контуры дивариантных полей построенной методом трансляции диаграммы фазового комплекса системы $\text{Na, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C .

Таким образом, анализ строения фазового комплекса системы $\text{Na, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C , установленный методом трансляции, показывает, что для исследованной системы при данной температуре характерно наличия следующего количества геометрических образов на уровнях четырёхкомпонентного (А) и пятикомпонентного (Б) составов (таблица 3).

Таблица 3 – Количество геометрических образов, характерных для системы $\text{Na, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C на уровнях четырёхкомпонентного (А) и пятикомпонентного (Б) составов

Геометрические образы	Уровень компонентности	
	А	Б
Нонвариантные точки	10	5
Моновариантные кривые	15	15
Дивариантные поля	7	16

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. – Т. II, кн. 1-2. – СПб.: Химиздат, 2004. – 1248 с.
- [2] Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. – М.: Наука, 1976. – 503 с.
- [3] Горощенко Я.Г. Физико-химический анализ гомогенных и гетерогенных систем. – Киев: Наукова думка, 1978. – 490 с.
- [4] Горощенко Я.Г. Массцентрический метод изображения многокомпонентных систем. – Киев: Наукова думка, 1982. – 264 с.
- [5] Солиев Л. Прогнозирование строения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных водно-солевых систем методом трансляции. – М., 1987. – 28 с. Деп. в ВИНТИ АН СССР 20.12.87 г., № 8990-В 87.
- [6] Курнаков Н.С. Некоторые вопросы физико-химического анализа // ДАН СССР. – 1939. – Т. 25, № 5. – С. 384-387.
- [7] Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. – М.-Л.: Изд. АН СССР, 1940. – 562 с.
- [8] Солиев Л., Жумаев М.Т. Фазовый комплекс системы $\text{Na, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{CO}_3, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C // Химический журнал Казахстана. – 2020. – № 1(69). – С. 72-82.
- [9] Солиев Л. Схематические диаграммы фазовых равновесий многокомпонентных систем // Журн. неорган. химии. – 1988. – Т. 33, № 5. – С. 1305.

REFERENCES

- [1] Spravochnik eksperimental'nyh dannyh po rastvorimosti mnogokomponentnyh vodno-solevyh sistem. Vol. II, kn. 1-2. SPb.: Himizdat, 2004. 1248 p.

[2] Anosov V.Ya., Ozerova M.I., Fialkov YU.YA. Osnovy fiziko-himicheskogo analiza. M.: Nauka, 1976. 503 p.

[3] Goroshchenko Ya.G. Fiziko-himicheskij analiz gomogennyh i geterogennyh sistem. Kiev: Naukova dumka, 1978. 490 p.

[4] Goroshchenko Ya.G. Masscentricheskij metod izobrazheniya mnogokomponentnyh sistem. Kiev: Naukova dumka, 1982. 264 p.

[5] Soliev L. Prognozirovanie stroeniya diagramm fazovyh ravnesij mnogokomponentnyh vodno-solevyh sistem metodom translyacii. M., 1987. 28 p. Dep. v VINTI AN SSSR 20.12.87 g., № 8990-V 87.

[6] Kurnakov N.S. Nekotorye voprosy fiziko-himicheskogo analiza // DAN SSSR. 1939. Vol. 25, N 5. P. 384-387.

[7] Kurnakov N.S. Vvedenie v fiziko-himicheskij analiz. M.-L.: Izd. AN SSSR, 1940. 562 p.

[8] Soliev L., ZHumaev M.T. Fazovyy kompleks sistemy Na,Ca||SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O pri 25 °C // Himicheskij zhurnal Kazahstana. 2020. N 1(69). P. 72-82.

[9] Soliev L. Skhematicheskie diagrammy fazovyh ravnesij mnogokomponentnyh sistem // Zhurn. neorgan. himii. 1988. Vol. 33, N 5. P. 1305.

Резюме

Л. Солиев, Б. Джабборзода, М. Т. Жумаев

Na,Mg,Ca||SO₄,CO₃-H₂O ЖҮЙЕЛЕРІНІҢ 0 °C ФАЗАЛЫҚ КОМПЛЕКСІ

0, at кезінде Na,Mg,Ca||SO₄,CO₃-H₂O жүйесінің фазалық тепе-теңдігі аударма әдісімен зерттелді. Зерттеліп жатқан жүйенің 0 °C жүйесінде 5 инвариантты нүкте, 10 моноварлы қисық және 15 бөлгі шөрістердің болуымен сипатталады. Алынған мәліметтер негізінде алды меноның температурасында фазалық кешенді диаграмма жасалды.

Түйін сөздер: диаграмма, фазалық комплекс, инварианттын үктелер, моно-варлықисықсызықтар, бөлгіш өрістер.

Summary

L. Soliev, B. Dzhabborzoda, M. T. Jumaev

PHASE COMPLEX SYSTEM Na,Mg,Ca||SO₄,CO₃-H₂O AT 0 °C

The phase equilibrium of the Na,Mg,Ca||SO₄,CO₃-H₂O system at 0 °C was studied by the translation method. It is established that the system under study at 0 °C is characterized by the presence of 5 non-invariant points, 15 monovariant curves, and 16 divariant fields. Based on the data obtained, her phase complex diagram at a given temperature was first constructed.

Keywords: diagram, phase complex, invariant points, monovariant curves, divariant fields.