

УДК 541.123.7

Л.СОЛИЕВ, М.Т.ЖУМАЕВ

**СТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ ФАЗОВОГО КОМПЛЕКСА СИСТЕМЫ**

**Na,Ca||SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>,HCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O ПРИ 50°C**

*Таджикский государственный педагогический университет им. С.Айни*

*Поступила в редакцию 13.09.2020 г.*

*Методом трансляции исследованы диаграммы строения фазового комплекса системы Na,Ca||SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>,HCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O при 50°C. Установлено, что для исследованной системы при 50°C характерно наличие 8 невариантных точек, 16 моновариантных кривых и 25 дивариантных полей. На основе полученных данных впервые построена её диаграмма фазового комплекса при данной температуре.*

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

Закономерности фазовых равновесий в системе Na,Ca//SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>,HCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O представляют не только научный интерес, но и необходимы для создания оптимальных условий галургической переработки природного минерального сырья и промышленных отходов, содержащих сульфаты, карбонаты, гидрокарбонаты натрия и кальция. Как показывает анализ литературы [1] они никем не исследованы.

**Методика исследования**

Фазовые равновесия в системе Na,Ca//SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>,HCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O при 50°C исследованы нами методом трансляции, который вытекает из принципа совместимости элементов строения  $n$  и  $n+1$  компонентных систем в одной диаграмме [2]. Согласно методу трансляции добавление последующего компонента в  $n$ -компонентную систему и перехода ее в  $n+1$  компонентное состояние сопровождается трансформацией геометрических образов  $n$ -компонентной системы с последующей трансляцией (переносом) их на уровень  $n+1$  ком-

---

*Адрес для корреспонденции:* Солиев Лутфулло, Жумаев Маъруфжон Тагоймуротович. 734003, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки 121, Таджикский государственный педагогический университет им. С.Айни. E-mail: soliev.litfullo@yandex.com; jumaev\_m@bk.ru

понентного состава. На этом уровне компонентности и, исходя из своих топологических свойств, а также с соблюдением правила фаз Гиббса, транслированные геометрические образы формируют соответствующие геометрические образы (поля, кривые, точки)  $n+1$  компонентной системы. Более подробно применение метода трансляции для прогнозирования и построения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных водно-солевых систем рассмотрено в работах [3-6]. Ранее методом трансляции данная система была исследована при температурах 0 и 25°C [7, 8].

Эффективность использования метода трансляции для исследования многокомпонентных систем была подтверждена при прогнозировании фазовых равновесий и построении фазовых диаграмм ряда других пятикомпонентных, а также фрагментов шести-компонентных систем [9-11].

### Результаты и их обсуждение

Пятикомпонентная система  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  включает следующие четырёхкомпонентные системы:  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na,Ca//CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ . Фазовые равновесия неинвариантных точек первых четырех систем определены как методом растворимости [1], так и методом трансляции [12, 13]. Строение системы  $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$  принято как эвтоническое. Неинвариантные точки четырёхкомпонентных систем, составляющих пятикомпонентную систему  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  с характерными для них равновесными твёрдыми фазами, скомпонованы в табл. 1.

Таблица 1

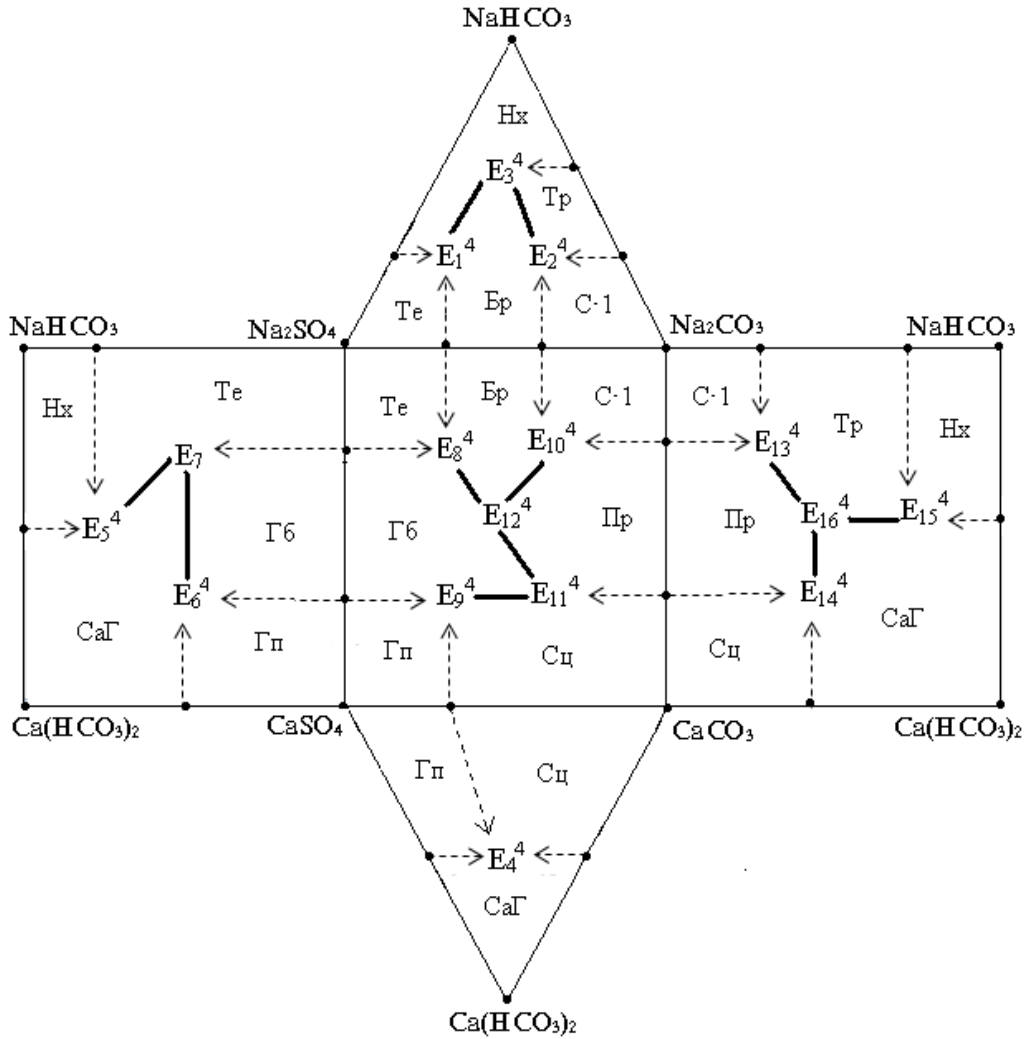
Фазовый состав осадков неинвариантных точек системы  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при 50°C на уровне четырёхкомпонентного состава

Неинвариантные точки	Равновесные твёрдые фазы	Неинвариантные точки	Равновесные твёрдые фазы
Система $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$		Система $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$	
$E_1^4$	Те+Нх+Бр	$E_8^4$	Гб+Те+Бр
$E_2^4$	Бр+Тр+С·1	$E_9^4$	Гп+Гб+Сц
$E_3^4$	Нх+Бр+Тр	$E_{10}^4$	Бр+С·1+Пр
Система $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$		$E_{11}^4$	
$E_4^4$	СаГ+Гп+Сц	$E_{12}^4$	Гб+Пр+Сц
Система $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$		Система $\text{Na,Ca//CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$	
$E_5^4$	СаГ+Нх+Те	$E_{13}^4$	С·1+Пр+Тр
$E_6^4$	СаГ+Гб+Гп	$E_{14}^4$	Сц+Пр+СаГ
$E_7^4$	СаГ+Гб+Те	$E_{15}^4$	Тр+Нх+СаГ
		$E_{16}^4$	Пр+Тр+СаГ

В табл. 1 и далее E обозначает неинвариантную точку, где верхний индекс – её кратность (компонентность системы), а нижний индекс – порядковый номер точки. Приняты следующие условные обозначения твёрдых фаз: Те-тенардит  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; СаГ-кальций гидрокарбонат  $\text{Ca(HCO}_3)_2$ ; Гб-глауберит  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{CaSO}_4$ ; Гп-гипс  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; Нх – нахко-

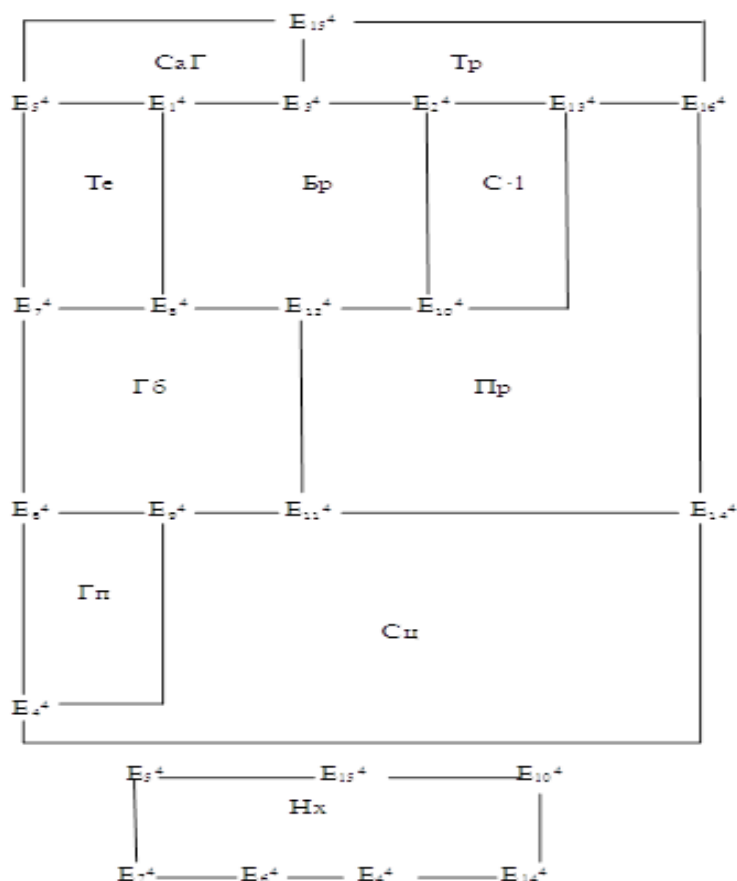
лит  $\text{NaHCO}_3$ ; Тр – трона  $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; Пр – пирсонит  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; Сц – кальцит  $\text{CaCO}_3$ ; С·1 –  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; Бр-беркеит  $2 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ .

На основе данных табл. 1 построена диаграмма фазовых равновесий (фазовый комплекс) системы  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$  на уровне четырёхкомпонентного состава, солевая часть которой в виде «развёртки» четырёхгранной призмы, приведена на рис. 1.



**Рис. 1.** «Развёртка» солевой части диаграммы фазовых равновесий системы  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$  на уровне четырёхкомпонентного состава.

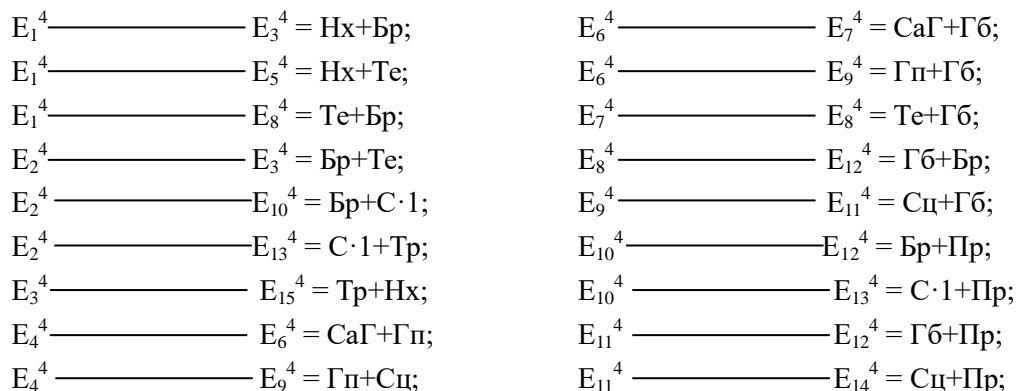
После ее унификации (объединения идентичных полей кристаллизации различных четырёхкомпонентных систем) получим схематическую [14] диаграмму фазовых равновесий системы  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$  на уровне четырёхкомпонентного состава, которая представлена на рис. 2.

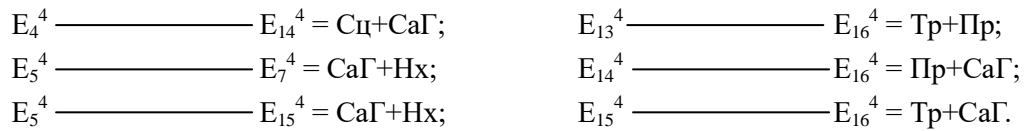


**Рис. 2.** Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na, Ca/SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O при 50°C на уровне четырёхкомпонентного состава, построенная методом трансляции.

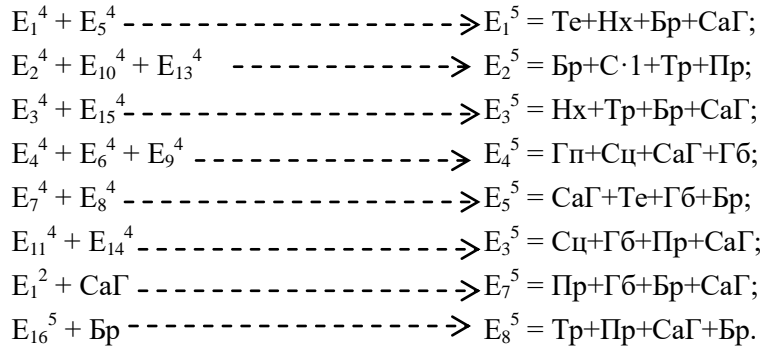
Построенная диаграмма содержит геометрические образы (инвариантные точки, моновариантные кривые, дивариантные поля) исследуемой системы и характерные им равновесные твёрдые фазы на уровне четырёхкомпонентного состава. Фазовый состав осадков четверных инвариантных точек приведен в табл. 1. Фазовый состав осадков дивариантных полей указан на рис. 2.

Фазовый состав осадков моновариантных кривых, проходящих между четверными инвариантными точками, таков:

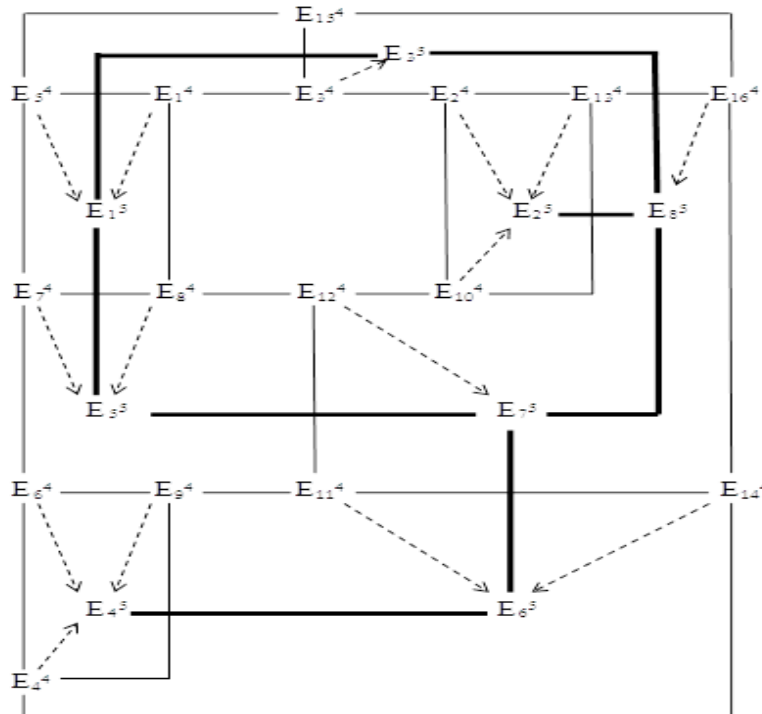




«Сквозная» и «односторонняя» трансляция [3-6] невариантных точек уровня четырёхкомпонентного состава на уровень пятикомпонентного состава приводит к образованию следующих пятёрных невариантных точек с характерными для них равновесными твёрдыми фазами:



Совмещенная диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>,HCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O при 50°C, на уровнях четырёх-пятикомпонентного состава, построенная с учетом всех типов трансляции, приведена на рис. 3.

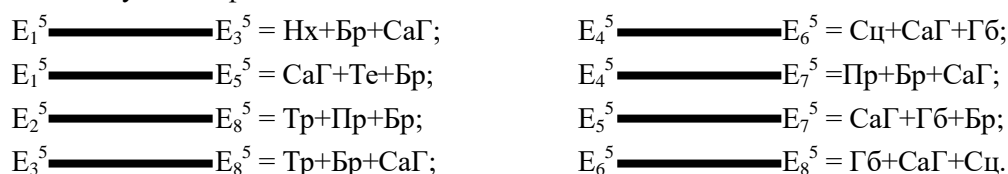


**Рис. 3.** Совмещённая схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na,Ca//SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>,HCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O при 50°C на уровнях четырёх- пятикомпонентного составов, построенная методом трансляции.

На рис. 3 тонкие сплошные линии обозначают моновариантные кривые уровня четырёхкомпонентного состава. Равновесные твёрдые фазы, характерные этими кривыми, приведены выше.

Пунктирные линии со стрелками обозначают моновариантные кривые уровня пятикомпонентного состава. Они образованы в результате трансляции четверных невариантных точек на уровень пятикомпонентного состава и, поэтому, равновесные твёрдые фазы, характеризующие эти моновариантные кривые, идентичны равновесным твёрдым фазам невариантных точек соответствующих четверных систем. Стрелки на этих кривых указывают на направления трансляции.

Полужирные линии также обозначают моновариантные кривые уровня пятикомпонентного состава. Они проходят между пятерными невариантными точками и характеризуются следующим фазовым составом осадков:



В табл. 2 приведены равновесные твёрдые фазы и контуры дивариантных полей системы Na,Ca//SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>,HCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O при 50°C. Из 25 дивариантных полей, характерных для исследованной системы при 50°C, 24 образованы в результате трансляции моновариантных кривых уровня четырёхкомпонентного состава на уровень пятикомпонентного состава, а одно поле с равновесными твёрдыми фазами Бр+СаГ – как результат оконтуривания поверхности системы невариантными точками и моновариантными кривыми уровня пятикомпонентного состава.

Таблица 2

Перечень и контуры дивариантных полей системы Na, Ca // SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O при 50°C, установленный методом трансляции

Равновесные твёрдые фазы полей	Контуры полей на диаграмме (рис. 3)	Равновесные твёрдые фазы полей	Контуры полей на диаграмме (рис. 3)
Нх+Бр		Гп+Сц	
Нх+Те		СаГ+Сц	
Те+Бр		Те+СаГ	

Пр+Бр	$\begin{array}{ccc} E_2^4 & \text{-----} & E_2^5 \\   & &   \\ E_3^4 & \text{---} \rightarrow E_3^5 & \text{---} E_8^5 \end{array}$	Нх+СаГ	$\begin{array}{ccc} E_5^4 & \text{-----} & E_1^5 \\   & &   \\ E_{15}^4 & \text{-----} & E_3^5 \end{array}$
Бр+С·1	$\begin{array}{ccc} E_2^4 & \text{-----} & E_2^5 \\   & &   \\ E_{10}^4 & \text{-----} & \end{array}$	СаГ+Гб	$\begin{array}{ccc} E_6^4 & \text{-----} & E_4^5 \\   & &   \\ E_7^4 & \text{---} \rightarrow E_5^5 & \text{---} E_6^5 \end{array}$
С·1+Тр	$\begin{array}{ccc} E_2^4 & \text{-----} & E_2^5 \\   & &   \\ E_{13}^4 & \text{-----} & \end{array}$	Гб+Гп	$\begin{array}{ccc} E_6^4 & \text{-----} & E_4^5 \\   & &   \\ E_9^4 & \text{-----} & \end{array}$
Тр+Нх	$\begin{array}{ccc} E_4^4 & \text{-----} & E_4^5 \\   & &   \\ E_6^4 & \text{-----} & \end{array}$	Те+Гб	$\begin{array}{ccc} E_7^4 & \text{-----} & E_5^5 \\   & &   \\ E_8^4 & \text{-----} & \end{array}$
СаГ+Гп	$\begin{array}{ccc} E_2^4 & \text{-----} & E_2^5 \\   & &   \\ E_{13}^4 & \text{-----} & \end{array}$	Бр+Гб	$\begin{array}{ccc} E_8^4 & \text{-----} & E_5^5 \\   & &   \\ E_{12}^4 & \text{-----} & E_7^5 \end{array}$
Бр+Пр	$\begin{array}{ccc} E_{10}^4 & \text{-----} & E_2^5 \\   & &   \\ E_{12}^4 & \text{---} \rightarrow E_7^5 & \text{---} E_8^5 \end{array}$	Гб+Сц	$\begin{array}{ccc} E_9^4 & \text{-----} & E_4^5 \\   & &   \\ E_{11}^4 & \text{-----} & E_6^5 \end{array}$
С1+Пр	$\begin{array}{ccc} E_{10}^4 & \text{-----} & E_2^5 \\   & &   \\ E_{13}^4 & \text{-----} & \end{array}$	Тр+Пр	$\begin{array}{ccc} E_{13}^4 & \text{-----} & E_2^5 \\   & &   \\ E_{16}^4 & \text{-----} & E_8^5 \end{array}$
Гб+Пр	$\begin{array}{ccc} E_{11}^4 & \text{-----} & E_6^5 \\   & &   \\ E_{12}^4 & \text{-----} & E_7^5 \end{array}$	Пр+СаГ	$\begin{array}{ccc} E_{14}^4 & \text{-----} & E_6^5 \\   & &   \\ E_{16}^4 & \text{---} \rightarrow E_8^5 & \text{---} E_7^5 \end{array}$
Пр+Сц	$\begin{array}{ccc} E_{11}^4 & \text{-----} & E_6^5 \\   & &   \\ E_{14}^4 & \text{-----} & \end{array}$	Тр+СаГ	$\begin{array}{ccc} E_{15}^4 & \text{-----} & E_3^5 \\   & &   \\ E_{16}^4 & \text{-----} & E_8^5 \end{array}$
		Бр+СаГ	$\begin{array}{ccc} E_1^5 & \text{---} E_3^5 & \text{---} E_8^5 \\   & &   \\ E_5^5 & \text{---} & \text{---} E_7^5 \end{array}$

Таким образом установлено, что для системы  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$  на уровнях четырёхкомпонентного (А) и пятикомпонентного (Б) составов характерно наличие следующего количества геометрических образов:

Уровень компонентности	А	Б
Нонвариантные точки	16	8
Моновариантные кривые	24	24
Дивариантные поля	10	25

## ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. т. II., кн. 1-2. – СПб.: Химиздат, 2004, 1247 с.
2. Горощенко Я.Г. Массцентрический метод изображения многокомпонентных систем. – Киев: Наукова думка, 1982, 264 с.
3. Солиев Л. Прогнозирование строения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных водно-солевых систем методом трансляции. – М.: Деп. в ВИНТИ АН СССР 20.12.87 г. № 8990-В87, 1987, 28 с.
4. Солиев Л. Прогнозирование фазовых равновесий в многокомпонентной системе морского типа методом трансляции. (кн.1) – Душанбе: Изд. ТГПУ им. К.Джураева, 2000, 247 с. ISBN: 5-89859-210-3С.
5. Солиев Л. Прогнозирование фазовых равновесий в многокомпонентной системе морского типа методом трансляции. (кн.2) – Душанбе: Изд. Шульойён, 2011, 147 с. ISBN: 978-99947-69-62-9.
6. Солиев Л. Прогнозирование фазовых равновесий в многокомпонентной системе морского типа методом трансляции. (кн.3) – Душанбе: Изд. Эр-Граф, 2019, 232 с. ISBN: 978-99975-73-47-6.
7. Soliev L., Jumaev M.T. Phase equilibria in the System  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  at  $0^\circ\text{C}$ . - *Chimica Techno Acta*, 2019, vol. 6, № 1, pp. 24-30.
8. Солиев Л., Жумаев М.Т. Фазовый комплекс системы  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ . - *Химический журнал Казахстана*. 2020, № 1 (69), с. 72-82.
9. Солиев Л., Нури В., Авлоев Ш. Фазовые равновесия в системе  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ . – *Журнал неорганической химии*, 2014, т. 59. № 3, с. 421-425.
10. Tursunbadalov Sh., Soliev L. Phase Equilibria in the quinary  $\text{Na,K, //SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  system at  $75^\circ\text{C}$ . - *Journal of Solution Chemistry*, 2015, vol. 44, Issue 8, pp. 1626-1639.
11. Tursunbadalov Sh., Soliev L. Determination of phase Equilibria and Construction of comprehensive phase diagram to the quinary  $\text{Na,K//Cl,SO}_4,\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$  system at  $25^\circ\text{C}$  - *Journal of Chemical and engineering data*, 2017, vol. 62, № 1, pp. 698-703.
12. Солиев Л., Усмонов М.Б., Джумаев М.Т. Фазовые равновесия системы  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$ . - *Вестник национального университета*, 2014, № ¼ (153), с. 190-195.
13. Солиев Л., Джумаев М.Т., 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  $50^\circ\text{C}$ . - *Вестник Таджикского национального университета*, 2016, № 1/3 (200), с. 200-203.
14. Солиев Л. Схематические диаграммы фазовых равновесий многокомпонентных систем, - *Журнал неорганической химии*, 1988, т.33, № 5, с. 1305-1310.



Л.СОЛИЕВ, М.Т.ЖУМАЕВ

## СОХТОРИ ДИАГРАММАИ КОМПЛЕКСИ ФАЗАГИИ СИСТЕМАИ

$\text{Na,Ca}||\text{SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  ДАР ҲАРОРАТИ  $50^\circ\text{C}$

*Донишгоҳи давлатии омӯзгории Тоҷикистон ба номи С.Айнӣ*

Бо ёрии усули трансляция сохтори комплекси фазагии системаи  $\text{Na,Ca}||\text{SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  барои ҳарорати  $50^\circ\text{C}$  омӯхта шуда, маротибаи аввал диаграммаи он сохта шудааст. Муқаррар карда шудааст, ки барои системаи омӯхташуда дар ҳарорати  $50^\circ\text{C}$  8 нуқтаи инвариантӣ, 16 хатти моновариантӣ ва 25 майдони дивариантӣ хос мебошад.

**Калимаҳои калидӣ:** диаграмма, комплекси фазагӣ, нуқтаҳои инвариантӣ, хатҳои моновариантӣ, майдонҳои дивариантӣ.

L.SOLIEV, M.T.JUMAEV

## STRUCTURE OF THE DIAGRAM OF THE PHASE COMPLEX OF THE SYS-

$\text{TEM Na,Ca}||\text{SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  AT  $50^\circ\text{C}$

*S.Ainy Tajik State Pedagogical University*

Using the translation method, the phase equilibria of the  $\text{Na,Ca}||\text{SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  system at  $50^\circ\text{C}$  were studied. It has been established that the system under study at  $50^\circ\text{C}$  is characterized by the presence of 8 invariant points, 16 monovariant curves, and 25 divariant fields. Based on the data obtained, her diagram at a given temperature was first constructed.

**Key words:** diagram, phase complex, invariant points, monovariant curves, divariant fields.