УДК 541.123.7

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМЫ NA, K||SO_4,CO_3, HCO_3, F-H_2O ПРИ 0 °С В ОБЛАСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДЕКАГИДРАТА КАРБОНАТА НАТРИЯ (NA_2CO_3 × 10H_2O)

PHASE EQUILIBRIA IN THE SYSTEM NA, K||SO_4, CO_3, HCO_3, F-H_2O AT 0 °C IN THE DECAHYDRATE SODIUM CARBONAT (NA_2CO_3 × 10H_2O) CRYSTALLIZATION REGION

Низомов Исохон Мусоевич
кандидат химических наук,
доцент,
доцент кафедры общая и неорганическая химия,
Таджикский государственный педагогический
университет им. С. Айни
isokhon@mail.ru

Шерзоди Саломатшо
аспирант кафедры общая и неорганическая химия,
Таджикский государственный педагогический
университет им. С. Айни

Аннотация. Методом трансляции определены фазовые равновесия на геометрических образах системы Na, K||SO_4, CO_3, HCO_3, F-H_2O при 0 °С в области кристаллизации декагидрата карбоната натрия (Na_2CO_3 × 10H_2O). Установлено, что декагидрата карбоната натрия участвует в формировании 9 дивариантных полей, 7 моновариантных кривых и 2 нонвариантных точек. Построена замкнутая фазовая диаграмма (фазовый комплекс) исследуемой системы при 0 °С в области кристаллизации декагидрата карбоната натрия.

Ключевые слова: фазовые равновесия, метод трансляция, многокомпонентная система, диаграмма, геометрические образы.

Nizomov Isokhon Musoevich
PhD in Chemistry,
Associate Professor,
Associate Professor of the Department
of General and Inorganic Chemistry,
Tajik State Pedagogical University
named after S.Aini
isokhon@mail.ru

Sherzodi Salomatsho
Aspirant of the Department
of General and Inorganic Chemistry,
Tajik State Pedagogical University
named after S.Aini

Annotation. Phase equilibria were determined by the translation method on geometric images of the system Na, K||SO_4, CO_3, HCO_3, F-H_2O at 0 °C in the decahydrate sodium carbonat (Na_2CO_3 × 10H_2O) crystallization region. Decahydrate sodium carbonat was found to participate in the formation 9 divariant fields, 7 monovarint curves, and 2 invariant points. The closed phase diagram (phase complex) of the studied system at 00C in decahydrate sodium carbonate crystallization region was constructed.

Keywords: phase equilibria, translation method, multicomponent system, diagram, geometric images.

Многокомпонентные системы составляют основу многих технологических процессов переработки соляных полиминеральных руд. Только знание закономерностей фазовых равновесий в многокомпонентных системах позволяет разработать оптимальные условия комплексной переработки полиминерального природного и технического сырья.

Проблема утилизации жидких отходов промышленного производства алюминия, состоящих преимущественного из смеси водных растворов сульфатов, карбонатов, гидрокарбонатов, фторидов натрия и калия является актуальной как в экономическом, так и в экологическом плане. Перечисленные соли являются составными частями жидких отходов промышленного производства алюминия [1, 2]. Процесс утилизации этих отходов определяется закономерности фазовых равновесий в шестикомпонентной водно-солевой системе Na, K||SO_4, CO_3, HCO_3, F-H_2O, и поэтому, представляет интерес определение возможностей совместных кристаллизаций составляющих данную составу солей.

Решение данной задачи экспериментальным путем является довольно сложным: требует больших временных и материальных затрат. Оно сложное также трудностями в идентификации кристаллизующих солей из за обилия возможных вариантов фазовых равновесий.

В данной работе рассмотрены результаты комплексные диаграммы фазовых равновесий системы Na, K||SO_4, CO_3, HCO_3, F-H_2O при 0 °С в области кристаллизации декагидрата карбоната натрия (Na_2CO_3 × 10H_2O). Декагидрата карбоната натрия является равновесной фазой в 6 из 14 четырёхкомпонентных системах и в 4-х из 6 пятикомпонентных системах, составляющих исследуемую

шестикомпонентную систему. Фазовые равновесия в этих четырёх и пяти компонентных системах были исследованы раннее [3–5] методом трансляции.

Метод трансляции вытекает из принципа совместимости [6] элементов строения n и n+1 компонентных систем в одной диаграмме [7] и признан специалистами [8] как один из универсальных методов исследования многокомпонентных систем.

Для прогнозировании участия декагидрата карбоната натрия в формировании геометрических образов шестикомпонентной системы Na, K||SO_4, CO_3, HCO_3, F-H_2O при 0 °С использованы данные о фазовом составе нонвариантных точек пятикомпонентных систем с участием декагидрата натрия, которые взяты из [3–5] и скомпонованы в таблице 1.

Таблица 1 – Фазовый состав осадков нонвариантных точек системы Na,K||SO_4,CO_3,HCO_3,F-H_2O при 0 °С в области кристаллизации декагидрат натрия на уровне пятикомпонентного состава

Нонвариантная точка	Фазовый состав осадков	Нонвариантная точка	Фазовый состав осадков
Система Na, K|| SO_4, CO_3, HCO_3-H_2O		E^5_{11}	Мб + С × 10 + Гз + Во
E^5_1	Мб + Нх + С × 10 + Гз	Система Na, K||CO_3, HCO_3, F-H_2O	
E^5_5	Гз +Q + С × 10 + Нх	E^5_{13}	Во + Нх + Q + С × 10
Система Na, K||SO_4, CO_3, F-H_2O		Система Na_2SO_4–Na_2CO_3–Na_2HCO_3–NaF–H_2O	
E^5_{10}	Гз + Во + Q + С × 10	E^5_{22}	Во + Мб + Нх + С × 10

В таблице 1 и далее Е обозначает нонвариантную точку с верхним индексом, указывающим на кратность точки (компонентность системы) и нижним индексом, указывающим на порядковый номер точки. Приняты следующие обозначения равновесных твёрдых фаз: Мб – мирабилит Na_2SO_4 × $10H_2O$; Нх – нахколит $NaHCO_3$; С × 10 – декагидрата карбоната натрия Na_2CO_3 × $10H_2O$; Гз – глазерит $3K_2SO_4$ × Na_2SO_4; Q-Na_2CO_3 × K_2CO_3 × $6H_2O$; Во – вильомит NaF.

Так как с увеличением числа компонентов строение диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных систем становится затруднительным для чтения, что связано с увеличением числа геометрических образов, то рекомендуется использовать принцип фрагментации диаграмм исследуемой системы [9, 10]. На рисунке 1 представлен фрагмент схематической диаграммы фазовых равновесий системы Na, K||SO_4, CO_3, HCO_3, F-H_2O при 0 °С на уровне пятикомпонентного состава в области кристаллизации декагидрата карбоната натрия, которая построена по данным таблицы 1, где отражено взаимное расположение геометрических образов исследуемой системы при 0 °С в области кристаллизации декагидрата карбоната натрия.

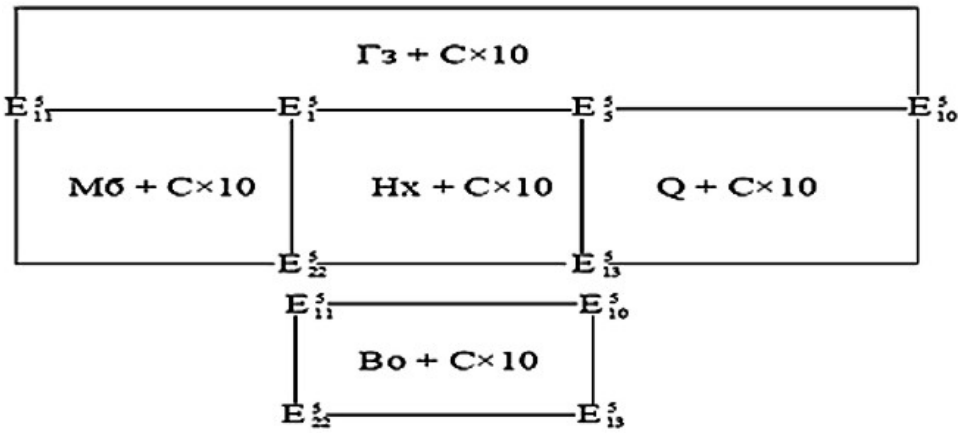


Рисунок 1 – Фрагмент схематической диаграммы фазовых равновесий системы Na, K||SO_4, CO_3, HCO_3, F-H_2O при 0 °С, на уровне пятикомпонентного состава, в области кристаллизации декагидрата карбоната натрия

Фазовый состав осадков пятерных нонвариантных точек приведён выше (табл. 1). Фазовый состав осадков дивариантных полей указан на рисунке. Моновариантные кривые, проходящие между пятерными нонвариантными точками, характеризуются следующим фазовым составом осадков:

E_1^5 ——— E_5^5 = Гз + Нх + С×10;
E_1^5 ——— E_{11}^5 = Мб + Гз + С×10;
E_1^5 ——— E_{22}^5 = Мб + Нх + С×10;
E_5^5 ——— E_{10}^5 = Гз + Q + С×10;
E_5^5 ——— E_{13}^5 = Нх + Q + С×10;
E_{10}^5 ——— E_{11}^5 = Гз + Во + С×10;
E_{10}^5 ——— E_{13}^5 = Q + Во + С×10;
E_{11}^5 ——— E_{22}^5 = Мб + Во + С×10;
E_{13}^5 ——— E_{22}^5 = Во + Нх + С×10.

Трансляция пятерных нонвариантных точек на уровень шестикомпонентного состава приводит к образованию следующих шестерных нонвариантных точек с характерными для них равновесных твёрдых фаз:

$E_1^5 + E_{11}^5 + E_{22}^5 \dashrightarrow E_1^6$ = Мб + Нх + Гз + Во + С×10;
$E_5^5 + E_{10}^5 + E_{13}^5 \dashrightarrow E_2^6$ = Гз + Q + Нх + Во + С×10.

Как видно, все 2 нонвариантные точки уровня шестикомпонентного состава образованы в результате «сквозной» трансляции [10].

На рисунке 2 представлен фрагмент схематической диаграммы [9] системы Na, K||SO_4, CO_3, HCO_3, F-H_2O при 0 °С в области кристаллизации декагидрата карбоната натрия, на уровне шестикомпонентного состава. На основе полученных данных построена совмещенная диаграмма фазовых равновесий исследованной системы на уровнях пяти-шестикомпонентного составов (рис. 2).

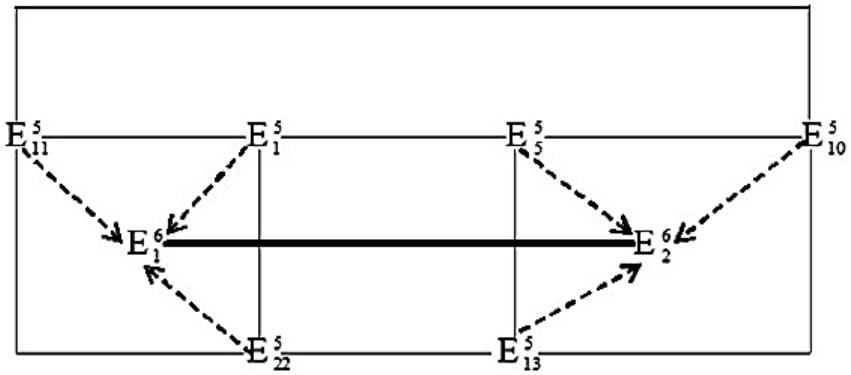


Рисунок 2 – Фрагмент схематической совмещенной диаграммы фазовых равновесий системы Na, K||SO_4, CO_3, HCO_3, F-H_2O при 0 °С, на уровнях пяти-шестикомпонентного составов, в области кристаллизации декагидрата карбоната натрия

На рисунке 2, в частности, тонкие сплошные линии являются моновариантными кривимы уровня пятикомпонентного, а толстые сплошные линии – уровня шестикомпонентного составов и соединяют, соответственно, пятерные и шестерные нонвариантные точки. Фазовый состав осадков моновариантных кривых, проходящих между пятерными точками, приведен выше. Фазовый состав осадков моновариантных кривых, проходящих между шестерными точками таков:

E_1^6 ——— E_2^6 = Гз + Нх + Во + С×10.

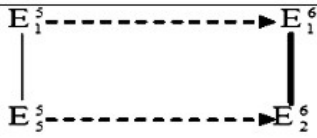
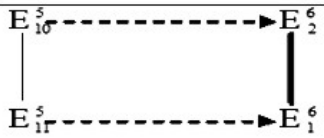
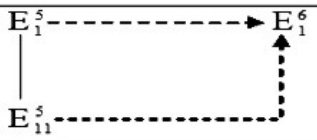
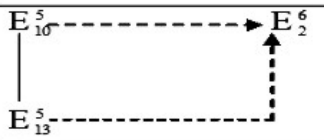
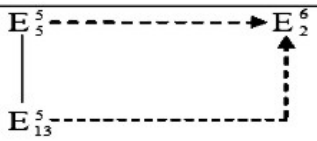
Пунктирные линии, по своей природе, также являются моновариантными кривыми уровня шестикомпонентного состава. Они образованы в результате трансляции пятерных точек на уровень шестикомпонентного состава, где направления трансляции указаны стрелками. Фазовый состав осадков этих моновариантных кривых идентичен фазовому составу соответствующих транслированных пятерных точек.

В таблице 2 представлены равновесные твёрдые фазы и контуры дивариантных полей системы Na, K||SO_4, CO_3, HCO_3, F-H_2O при 0 °С в области кристаллизации декагидрата карбоната натрия.

Анализ строения фрагмента диаграммы фазовых равновесий исследованной системы при 0 °С, на уровне пяти (А) – и шестикомпонентного (Б) составов показывает на участие декагидрата карбоната натрия в формировании следующего количества геометрических образов:

уровень компонентности	А	Б
нонвариантные точки	6	2
моновариантные кривые	9	7
дивариантные поля	5	9

Таблица 2 – Равновесные твёрдые фазы и контуры дивариантных полей системы Na, K||SO_4, CO_3, HCO_3, F-H_2O при 0 °С в области кристаллизации декагидрата карбоната натрия

Равновесные твёрдые фазы полей	Контуры полей на диаграмме (рис.2)	Равновесные твёрдые фазы полей	Контуры полей на диаграмме (рис. 2)
Гз+Нх+С×10		Гз +Во + С×10	
Мб+Гз+С×10		Во +Q + С×10	
Мб+Нх+С×10		Мб + Во + С×10	
Гз+Q+С×10		Во + Нх + С×10	
Q+Нх+С×10			

Список литературы:

1. Морозова В.А., Ржечицкий Э.П. Журнал неорганической химии. – 1977. – Т. 22. – № 3. – 873 с.
2. Азизов Б.С. Комплексная переработка отходов производства алюминия / Б.С. Азизов, Х.С. Сафиев, Дж.Р. Рузиев. – Душанбе : Изд. «Эр-граф», 2005. – 149 с.
3. Солиев Л. [и др.]. Вестник педагогического университета. (Серия естественных наук). – 2008. – № 3(31). –С. 49.
4. Солиев Л. Низомов И. Журнал неорганической химии. – 2011. – Т. 56. – № 2. – 331 с.
5. Солиев Л. Прогнозирование строения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных водно-солевых систем методом трансляции. (Деп. в ВИНИТИ СССР 20.12.87 г., № 8950-В 87). – М., 1987. – 28 с.
6. Горощенко Я.Г. Массцентрический метод изображения многокомпонентных систем. – К. : «Наукова думка», 1982. – 264 с.
7. Горощенко Я.Г., Солиев Л. Журнал неорганической химии. – 1987. – Т. 32. – № 7. – 1676 с.
8. Солиев Л., Авлоев Ш.Х., Нури В. Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 58. – № 2. – С. 262.
9. Солиев Л. Журнал неорганической химии. – 1988. – Т. 33. – № 5. – 1305 с.
10. Солиев Л. Прогнозирование строения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных водно-солевых систем методом трансляции. – Кн. 2. – Душанбе : Изд. «Шуљоиён», 2011. – 147 с.

List of references:

1. Morozova V.A., Rzhechitsky E.P. Journal of Inorganic Chemistry. – 1977. – Vol. 22. – № 3. – 873 p.
2. Azizov B.S. Complex processing of aluminum production waste / B.S. Azizov, Kh.S. Safiev, J.R. Ruziev. – Dushanbe : Publishing house «Er-graf», 2005. – 149 p.
3. Soliev L. [et al.]. Bulletin of the Pedagogical University. (Natural Science Series). – 2008. – № 3 (31). – 49 p.

4. Soliev L. Nizomov I. Journal of Inorganic Chemistry. – 2011. – Vol. 56. – № 2. – 331 p.
5. Soliev L. Forecasting the structure of phase equilibrium diagrams of multicomponent water-salt systems by the translation method (Dep. in VINITI USSR 20.12.87, No. 8950-B 87). – M., 1987. – 28 p.
6. Goroshchenko Ya. G. Mass-centric method of depicting multicomponent systems. – K. : «Naukova Dumka», 1982. – 264 p.
7. Goroshchenko Ya.G., Soliev L. Journal of Inorganic Chemistry. – 1987. – Vol. 32. – № 7. – 1676 p.
8. Soliev L., Avloev Sh.Kh., Nuri V. Journal of Inorganic Chemistry. – 2013. – Vol. 58. – № 2. – 262 p.
9. Soliev L. J. Inorganic Chemistry. – 1988. – Vol. 33. – № 5 – 1305 p.
10. Soliev L. Forecasting the structure of phase equilibrium diagrams of multicomponent water-salt systems by the translation method. – Book 2. – Dushanbe : Pub. «Shujoiyon», 2011. – 147 p.