

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

УДК 541.123.7

**МОНОВАРИАНТНЫЕ РАВНОВЕСИЯ
В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ**

© 2020 г. Л. Солиев^{а,*}

^аТаджикский государственный педагогический университет им. С. Айни,
пр-т Рудаки, 121, Душанбе, 734003 Таджикистан

*e-mail: soliev.lutfullo@yandex.com

Поступила в редакцию 05.08.2019 г.

После доработки 25.09.2019 г.

Принята к публикации 27.09.2019 г.

Исследовано строение фазового комплекса шестикомпонентной системы Na,K,Mg,Ca||SO₄,Cl–H₂O при 50°C в области кристаллизации сильвина (KCl) и методом трансляции показаны варианты формирования моновариантных кривых при переходе системы из *n*-компонентного в (*n* + 1)-компонентное состояние.

Ключевые слова: фазовый комплекс, растворимость, диаграмма, геометрические образы, моновариантные кривые, нонвариантные точки

DOI: 10.31857/S0044457X2002018X

ВВЕДЕНИЕ

Знание закономерностей фазовых равновесий и строения фазовых комплексов многокомпонентных систем имеет не только научное, но и практическое значение. Оно необходимо для создания оптимальных условий переработки полиминерального природного и сложного технического (отходы производства) сырья. Экспериментальное установление этих закономерностей сопряжено со многими трудностями, главные из которых – это отсутствие реальных многомерных геометрических фигур [1] для отображения обнаруженных закономерностей и надежных методов идентификации равновесных твердых фаз из-за их многообразия, а также значительные материальные и временные затраты при экспериментировании. Разработан ряд методов [2], направленных на решение этих проблем, однако они имеют ограниченное применение. В частности, исследование многокомпонентной системы Na,K,Mg,Ca||SO₄,Cl–H₂O методом минимизации энергии Гиббса [3–10], по мнению самих авторов, дает удовлетворительные результаты для систем не более четырехкомпонентного состава. При увеличении компонентности системы до 5 и более точность расчетов снижается. Кроме того, по полученным этим методом результатам нельзя построить диаграмму замкнутого фазового комплекса исследованной системы.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Предположение Н.С. Курнакова о том, что “... всякую диаграмму многокомпонентной системы можно рассматривать как образованную из диаграммы системы с меньшим числом компонентов, усложненной введением новых компонентов или иных условий равновесия, причем характерные элементы более простой диаграммы не исчезают, а только принимают иной геометрический образ...” [11, 12], позволило разработать в дополнение к двум основным принципам физико-химического анализа [1] третий – принцип совместности геометрических образов *n*- и (*n* + 1)-компонентных систем в одной диаграмме [13, 14]. На базе этого принципа нами был разработан метод трансляции [15] для прогнозирования фазовых равновесий в многокомпонентных системах с последующим построением диаграмм их фазовых комплексов.

Опыт применения метода трансляции для исследования фрагментов шестикомпонентной системы Na,K,Mg,Ca||SO₄,Cl–H₂O [16] свидетельствует о различной природе формирования геометрических образов, в частности моновариантных кривых исследованных систем. В работе [17] нами были рассмотрены условия формирования нонвариантных равновесий в пятикомпонентной системе NaCl–KCl–MgCl₂–CaCl₂–H₂O при 25°C, где показано, что увеличение компонентности системы сопровождается появлением дополни-

Таблица 1. Равновесные твердые фазы пятерных невариантных точек системы Na,K,Mg,Ca||SO₄,Cl–H₂O при 50°C в области кристаллизации сильвина (KCl)

Нонвариантная точка	Равновесные твердые фазы	Нонвариантная точка	Равновесные твердые фазы
Система NaCl–KCl–MgCl ₂ –CaCl ₂ –H ₂ O			
E_2^5	Га + Гф + Кр + Си	E_{44}^5	Ар + Гз + Си + Сн
Система Na,K,Mg SO ₄ ,Cl–H ₂ O			
E_{18}^5	Ар + Гз + Лео + Си	E_{45}^5	Ан + Га + Гф + Си
E_{20}^5	Га + Каи + Кр + Си	E_{47}^5	Ан + Га + Гз + Си
E_{24}^5	Ас + Гз + Лео + Си	Система K,Mg,Ca SO ₄ ,Cl–H ₂ O	
E_{31}^5	Ас + Каи + Лео + Си	E_{60}^5	Ар + Лео + Си + Сн
E_{35}^5	Га + Гз + Каи + Си	E_{62}^5	Ан + Пг + Пс + Си
E_{39}^5	Ас + Гз + Каи + Си	E_{63}^5	Пг + Пс + Си + Сн
Система Na,K,Ca SO ₄ ,Cl–H ₂ O			
E_{42}^5	Ан + Гз + Пс + Си	E_{64}^5	Ан + Гф + Кр + Си
E_{43}^5	Гз + Пс + Си + Сн	E_{69}^5	Лео + Пг + Си + Сн
		E_{72}^5	Каи + Лео + Пг + Си
		E_{73}^5	Ан + Каи + Кр + Си
		E_{77}^5	Ан + Каи + Пг + Си

тельных вариантов формирования невариантных равновесий. В результате этого невариантная точка, положение которой на диаграмме химической системы должно соответствовать неизменности содержания компонентов в растворе, приобретает определенный размер за счет концентрации (содержания) последующего добавленного компонента. Такая видоизмененная невариантная точка нами условно названа “квaziточкой”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе рассмотрены возможные варианты формирования моновариантных равновесий в области кристаллизации сильвина (KCl) шестикомпонентной системы Na,K,Mg,Ca||SO₄,Cl–H₂O при 50°C методом трансляции. Данная шестикомпонентная система состоит из шести пятикомпонентных систем, в четырех из которых сильвин является равновесной фазой и поэтому участвует в формировании ее геометрических образов на всех уровнях компонентности.

В табл. 1 приведены пятерные невариантные точки системы Na,K,Mg,Ca||SO₄,Cl–H₂O при 50°C с характерными для них равновесными твердыми фазами, где одной из них обязательно является сильвин.

В табл. 1 порядковые номера невариантных точек для удобства изложения материала сохранены, как в [18]. Данные о фазовых равновесиях в невариантных точках пятикомпонентных си-

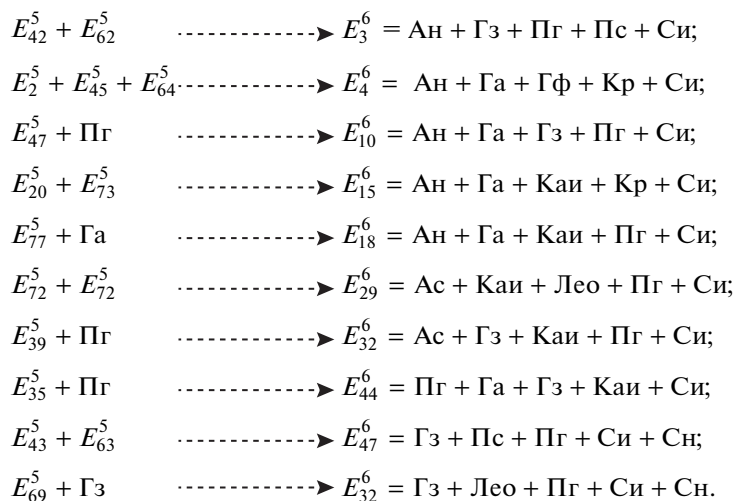
стем заимствованы из работ [19–25], где они частично установлены методом растворимости и дополнены методом трансляции. Приняты следующие условные обозначения равновесных твердых фаз: Си – сильвин (KCl), Га – галит (NaCl), Гф – гидрофилит (KCl · CaCl₂), Ар – арканит (K₂SO₄), Кр – карналлит (KCl · MgCl₂ · 6H₂O), Гз – глазерит (3K₂SO₄ · Na₂SO₄), Лео – леонит (K₂SO₄ · MgSO₄ · 4H₂O), Каи – каинит (KCl × MgSO₄ · 3H₂O), Ас – астраханит (Na₂SO₄ × MgSO₄ · 4H₂O), Ан – ангидрит (CaSO₄), Пс – пентасоль (K₂SO₄ · 5CaSO₄ · H₂O), Сн – сингенит (K₂SO₄ · CaSO₄ · H₂O), Пг – полигалит (K₂SO₄ · MgSO₄ · 2CaSO₄ · 2H₂O).

При добавлении к любой из приведенных в табл. 1 пятикомпонентных (*n*-компонентных) систем недостающего шестого компонента и превращении ее в шестикомпонентную ((*n* + 1)-компонентную) геометрические образы пятикомпонентных систем увеличивают свою размерность на единицу и трансформируются. Например, невариантные точки, размерность (вариантность) которых равна 0, превращаются в моновариантные кривые, вариантность которых равна единице. Моновариантные кривые, образованные при трансляции пятерных точек на уровень шестикомпонентного состава и отличающиеся друг от друга на одну фазу, согласно требованиям правила фаз Гиббса [1], пересекаются с образованием шестерных невариантных точек. Эти пере-

сечения могут быть двухсторонними и более зависими от компонентности системы [16].

Как показывают результаты применения метода трансляции [15] для прогнозирования и построения фазовых комплексов пяти- и шести-компонентных систем [16], формирование невариантных точек в $(n + 1)$ -компонентной системе реализуется не только при пересечении моновариантных кривых, образованных в результате трансляции невариантных точек n -компо-

нентных систем, но и при пересечении таковых с моновариантными кривыми, проходящими между невариантными точками $(n + 1)$ -компонентного состава системы. Ниже приведены математические выражения для различных вариантов пересечения моновариантных кривых, образованных при трансляции пятерных точек, где одной из равновесных твердых фаз является сильвин (KCl):

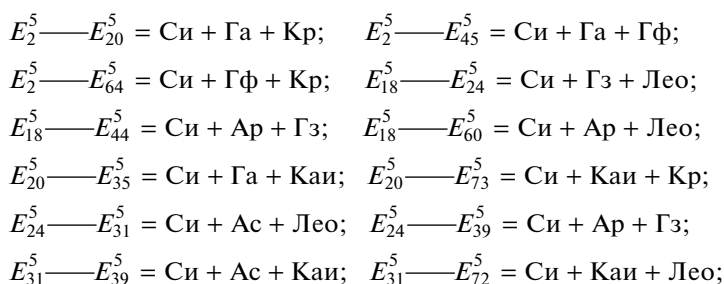


Вышеприведенные выражения графически можно отобразить в виде совмещенной диаграммы фазового комплекса системы $\text{Na, K, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ при 50°C на уровнях пяти-шести-компонентного составов в области кристаллизации сильвина (KCl), представленной на рис. 1.

Как видно из рис. 1, между невариантными точками проходят разные по форме линии: между пятерными невариантными точками – тонкие линии, между пятерными и шестерными невариантными точками – пунктирные линии со стрелками, а между шестерными невариантными точками – полужирные линии. Линии, проходящие между пятерными невариантными точками, являются моновариантными кривыми уровня пятикомпонентного состава исследуемой

системы. Пунктирные линии – это моновариантные кривые уровня шестикомпонентного состава, образованные в результате трансляции соответствующих пятерных невариантных точек на уровень шестикомпонентного состава, стрелка указывает направления трансляции. Полужирные линии также отображают моновариантные кривые уровня шестикомпонентного состава и проходят между шестерными невариантными точками.

Моновариантные кривые, отображенные на рис. 1, отличаются не только формой, но и фазовым составом характерных им равновесных твердых фаз. Моновариантные кривые, проходящие между пятерными невариантными точками, характеризуются следующими равновесными твердыми фазами:



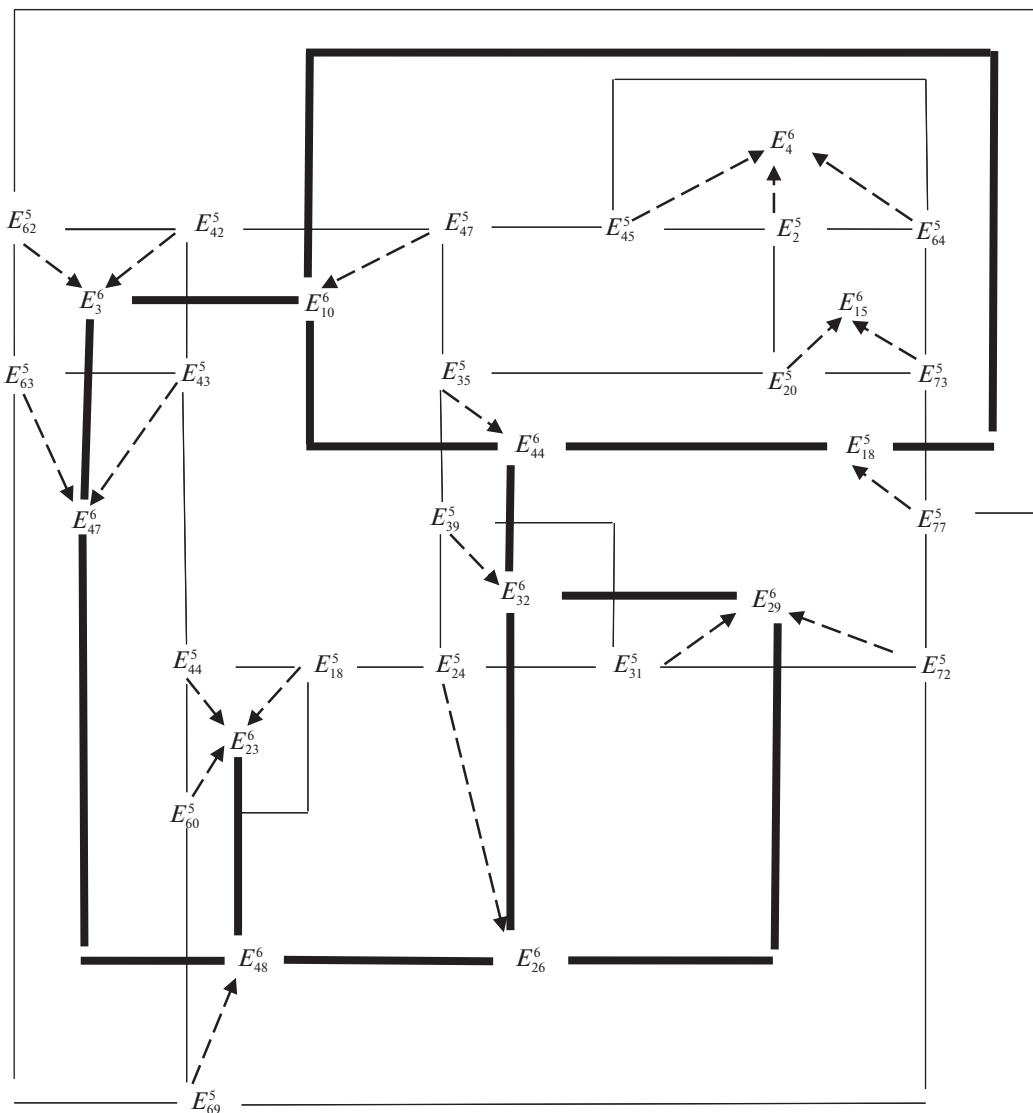
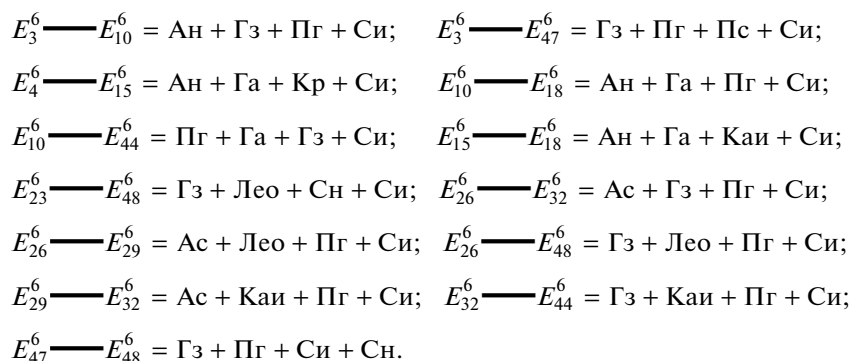


Рис. 1. Совмещенная диаграмма фазового комплекса системы Na,K,Mg,Ca||SO₄,Cl-H₂O при 50°C в области кристаллизации сильвина (KCl) на уровнях пяти-шестикомпонентного составов.

- $E_{35}^5 — E_{39}^5 = \text{Си} + \text{Гз} + \text{Каи}; \quad E_{35}^5 — E_{47}^5 = \text{Си} + \text{Га} + \text{Гз};$
- $E_{42}^5 — E_{43}^5 = \text{Си} + \text{Гз} + \text{Пс}; \quad E_{42}^5 — E_{47}^5 = \text{Си} + \text{Гз} + \text{Ан};$
- $E_{42}^5 — E_{62}^5 = \text{Си} + \text{Ан} + \text{Пс}; \quad E_{43}^5 — E_{44}^5 = \text{Си} + \text{Сн} + \text{Гз};$
- $E_{43}^5 — E_{63}^5 = \text{Си} + \text{Пс} + \text{Сн}; \quad E_{44}^5 — E_{60}^5 = \text{Си} + \text{Ар} + \text{Сн};$
- $E_{45}^5 — E_{47}^5 = \text{Си} + \text{Га} + \text{Ан}; \quad E_{45}^5 — E_{64}^5 = \text{Си} + \text{Гф} + \text{Ан};$
- $E_{62}^5 — E_{63}^5 = \text{Си} + \text{Га} + \text{Пс}; \quad E_{62}^5 — E_{77}^5 = \text{Си} + \text{Пг} + \text{Ан};$
- $E_{63}^5 — E_{69}^5 = \text{Си} + \text{Сн} + \text{Пг}; \quad E_{64}^5 — E_{73}^5 = \text{Си} + \text{Кр} + \text{Ан};$
- $E_{69}^5 — E_{72}^5 = \text{Си} + \text{Лео} + \text{Пг}; \quad E_{72}^5 — E_{77}^5 = \text{Си} + \text{Каи} + \text{Пг};$
- $E_{73}^5 — E_{77}^5 = \text{Си} + \text{Каи} + \text{Ан}.$

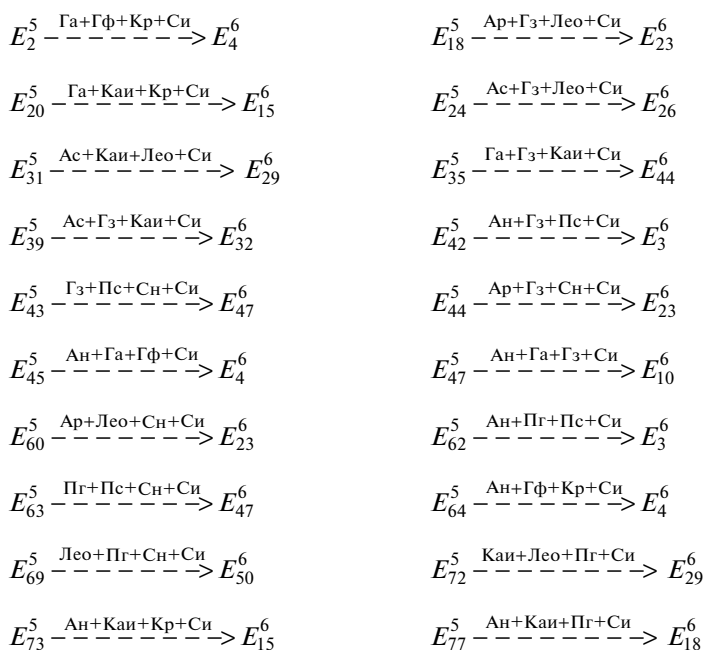
Моновариантные кривые уровня шестикомпонентного состава, проходящие между шестерными неинвариантными точками и представленные

на рис. 1 полужирными линиями, характеризуются следующим фазовым составом осадков:



Формирование другого типа моновариантных кривых связано с трансформацией неинвариантных точек уровня пятикомпонентного состава (превращение их в моновариантные кривые) при трансляции. Они образуются на уровне шестикомпонентного состава при добавлении в составляющие исходные пятикомпонентные системы

недостающего шестого компонента. Нами установлено, что пятерные неинвариантные точки, одной из равновесных твердых фаз которых является сильвин (КС), при трансляции на уровень шестикомпонентного состава, трансформируются в моновариантные кривые и участвуют в образовании следующих шестерных неинвариантных точек:



На основании результатов трансляции пятерных неинвариантных точек на уровень шестикомпонентного состава, их трансформации в моновариантные кривые и участия в образовании шестерных неинвариантных точек можно

построить совмещенную диаграмму фазового комплекса изотермы 50°C системы Na, K, Mg, Ca||SO₄, Cl-H₂O в области кристаллизации сильвина на уровнях пяти-шестикомпонентного составов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я.* Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 503 с.
2. *Горощенко Я.Г., Солиев Л.* // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 7. С. 1676.
3. *Pitser K.S.* // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 2. P. 268.
4. *Pitser K.S., Mayarga G.* // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 19. P. 2300.
5. *Pitser K.S., Mayarga G.* // J. Solution Chem. 1974. V. 3. № 7. P. 359.
6. *Pitser K.S., Kim J.* // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. № 18. P. 5701.
7. *Harvie C.F., Weare J.H.* // Geochem. Cosmochim. Acta. 1980. V. 44. № 7. P. 981.
8. *Wood J.R.* // Geochem. Cosmochim. Acta. 1975. V. 39. № 8. P. 1147.
9. *Eugster H.P., Harvie C.F., Weare J.H.* // Geochem. Cosmochim. Acta. 1980. V. 44. № 9. P. 1335.
10. *Harvie C.F., Eugster H.P., Weare J.H.* // Geochem. Cosmochim. Acta. 1982. V. 46. № 9. P. 1603.
11. *Курнаков Н.С.* // Докл. АН СССР. 1939. Т. 25. № 5. 384 с.
12. *Курнаков Н.С.* Введение в физико-химический анализ. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1940. 562 с.
13. *Горощенко Я.Г.* Физико-химический анализ гомогенных и гетерогенных систем. Киев: Наук. думка, 1978. 490 с.
14. *Горощенко Я.Г.* Массцентрической метод изображения многокомпонентных систем. Киев: Наук. думка, 1982. 264 с.
15. *Солиев Л.* Прогнозирование строения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных водно-солевых систем методом трансляции. М., 1987. 28 с. Деп. ВИНТИ АН СССР 20.12.87 г. № 8990-В87.
16. *Солиев Л.* Прогнозирование фазовых равновесий в многокомпонентной системе морского типа методом трансляции (кн. 3). Душанбе: Изд-во Эр-Граф, 2019. 236 с.
17. *Soliev L.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 7. P. 894. [*Солиев Л.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 7. С. 741.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619070167>
18. *Солиев Л.* // Докл. АН Республики Таджикистан. 2009. Т. 52. № 8. С. 613.
19. *Шлезингер Н.А., Зоркин Ф.П., Петухова Е.В.* // ДАН СССР. 1940. Т. 27. № 5. С. 467.
20. *Янатьева О.К., Орлова В.Т.* // Freiburger Forsch. 1959. V. A123. P. 119.
21. *Кашкаров О.Я., Пасевьева Л.М., Нурыядыев М.* // Изв. АН Туркм. ССР, серия физ.-техн., хим. и геол. наук. 1975. № 4. С. 77.
22. *Соловьева Е.Ф., Яковлева Н.Ф.* // Тр. ВНИИТ, 1987. С. 107.
23. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем / Под ред. Пельша А.Д. Л.: Химия, 1975. Т. II. Кн. 1–2. 1063 с.
24. *Солиев Л.* // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. № 9. С. 2398.
25. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. СПб.: Химиздат, 2004. Т. II. Кн. 1–2. 1148 с.