

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.344.9

ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ  
В СИСТЕМЕ  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$   
ПРИ 25°C ОПТИМИЗИРОВАННЫМ МЕТОДОМ СЕЧЕНИЙ

© 2020 г. Н. С. Кистанова<sup>а</sup>, \*, С. А. Мазунин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букурева, 15, Пермь, 614990 Россия

\*e-mail: natalya.kistanova@gmail.com

Поступила в редакцию 13.02.2020 г.

После доработки 07.04.2020 г.

Принята к публикации 27.04.2020 г.

Исследованы фазовые равновесия в пятикомпонентной водно-солевой системе  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$  и ограничивающих ее системах при 25°C оптимизированным методом сечений. Показана эффективность алгоритма прогнозирования составов эвтонических растворов в системе. Описана методология планирования и экспериментального исследования нон-, моно-, ди- и тривариантных равновесий оптимизированным методом сечений. Исследованная система относится к простому эвтоническому типу, эвтонический раствор в ней насыщен исходными солевыми компонентами. Изучены линии моновариантного равновесия и поверхности совместной кристаллизации солей. По экспериментальным данным построена фазовая диаграмма системы и ее проекция на солевое основание. На солевой проекции системы обозначены границы областей кристаллизации одной, двух, трех и четырех солей.

*Ключевые слова:* пятикомпонентная система, фазовая диаграмма, метод сечений

DOI: 10.31857/S0044457X2009007X

## ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованию фазовых равновесий в водно-солевых системах связан с необходимостью решения различных прикладных задач. Фазовая диаграмма многокомпонентной системы является основой для комплексной переработки высокоминерализованных рассолов природного [1–3] и техногенного происхождения [4–6], разработки способов получения формиатов щелочных, щелочноземельных [7–9], переходных и редкоземельных металлов [10], производства неорганических солей и удобрений с использованием аминов [11], определения основных технологических параметров проведения процесса карбонизации [12].

Экспериментальные данные, лежащие в основе построения диаграмм состояния четырех- и более компонентных систем, могут быть получены аналитическим методом. В этом случае состав жидких и твердых фаз определяют методами аналитической химии, графоаналитическим методом сечений [13–18] и комбинированным способом [19]. Особенность метода сечений заключается в возможности установления состава равновесных твердых фаз без их изоляции от жидкой фазы на всех границах фазовых областей. Исследование сечений определенных направлений (оптимизи-

рованный метод сечений) позволяет определять составы на границах фазовых областей без потери точности в системах любой компонентности [20, 21]. С увеличением числа компонентов в системе возрастает и ее сложность. Предложен ряд приемов, методов планирования и прогнозирования составов равновесных фаз, позволяющих значительно уменьшить трудоемкость и время исследования фазовых равновесий в пяти- и более компонентных системах [22].

Апробацию оптимизированного метода сечений проводили при исследовании системы  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$  при 25°C. Все соли, составляющие систему, широко применяются в качестве компонентов жидких удобрений и могут быть интересны для определения условий их совместной кристаллизации. В литературе приведены данные по растворимости в трехкомпонентных системах [23–25], в ограничивающих четырехкомпонентных системах  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{NH}_4\text{Cl}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  [20],  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  [25] и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$  [19] и установлены составы эвтонических растворов. Пятикомпонентная система изучена авторами впервые.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

По данным о растворимости в ограничивающих четырех- и трехкомпонентных системах рассчитана предполагаемая структура фазовой диаграммы системы  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ . Алгоритм прогнозирования состава четырехкратно насыщенного раствора в системе  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  описан в работе [22]. Состав жидкой фазы, находящейся в невариантном равновесии с твердыми фазами, в ограничивающей системе  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$  вычисляли по методике, описанной в работе [20]. Геометрическим образом пятикомпонентной системы является пентагон, в вершинах которого располагаются исходные компоненты. Для визуализации методики изучения и представления экспериментальных данных использовали проекцию системы на солевое основание и ее изображение в произвольных координатах.

В работе применяли гидрофосфат, дигидрофосфат и хлорид аммония квалификации “х. ч.”, сульфат аммония квалификации “ч.” (дополнительно очищали перекристаллизацией из воды), дистиллированную воду ( $n_D^{25} = 1.3325$ ). Смеси компонентов готовили на аналитических весах ВСЛ-200/0.1А с точностью  $\pm 0.001$  г. Температуру поддерживали при помощи ультратермостата с погрешностью  $\pm 0.2^\circ\text{C}$ . Установление равновесия в исходной смеси компонентов контролировали по показателю преломления жидкой фазы с погрешностью  $\pm 2 \times 10^{-4}$  единиц на рефрактометре ИРФ-454 Б2М. Растворимость солей в воде и содержание солей в растворе определяли с точностью 0.5 мас. %.

Исследование фазовых равновесий в пятикомпонентной водно-солевой системе  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  проводили оптимизированным методом сечений. Сечения были выбраны таким образом, чтобы на функциональной зависимости показателя преломления жидкой фазы от состава исходной смеси компонентов одна из ветвей проходила параллельно оси состава. В этом случае точка излома на функциональной зависимости, отвечающая составу на границе фазовых областей, определяется наиболее точно. Составы смесей в сечениях получали двумя или тремя взвешиваниями, время установления равновесия в гетерогенных смесях не превышало 1–2 сут.

Составы жидкой и твердых фаз, находящихся в невариантном равновесии, устанавливали оптимизированным методом сечений без их выделения и анализа физико-химическими методами. Для этого с помощью сечений оптимальных направлений на каждой границе невариантной области экспериментально определяли по два–три

состава. В каждой точке состава  $q_i$  рассчитывали отношение соли, отсутствующей в донной фазе на этой грани, к воде. Равенство коэффициентов  $c_i$  в точках составов  $q_i$  на рассматриваемой грани невариантной области служило критерием наличия компонента в составе равновесных эвтонического раствору твердых фаз (табл. 1). Отличие в третьем знаке коэффициентов  $c_i$  обусловлено погрешностью определения состава  $q_i$  на границе фазовой области и положением точки состава  $q_i$  на предельной ноде относительно состава эвтоника. Оптимальным значением по времени установления равновесия и отбору жидкой фазы для анализа является содержание твердой фазы в исходных смесях компонентов 10–30 мас. %.

Составы на гранях невариантной области устанавливали экспериментально с помощью разрезов двух типов: изогидрического с постоянным содержанием воды и разреза раствор + соль, направленного из вершины фигуры состава в точку состава раствора.

Изогидрические разрезы, предложенные Н.Б. Воскобойниковым [26] для установления границ невариантной области, применимы к системам любой сложности и компонентности. В пятикомпонентной системе границами невариантной области являются гиперплоскости. В трехмерном пространстве в сечении изогидрического разреза ABCD невариантной области находится тетраэдр *abcd* (рис. 1а). Составы  $q_i$  на границах невариантной области определяли с помощью трех изогидрических разрезов и двух разрезов раствор + соль. На рис. 1б показаны два изогидрических разреза (I и II) и разрез раствор *P* + соль, направленный в вершину хлорида аммония.

Направления изогидрических разрезов характеризуются постоянством содержания в них двух солей. Исходные смеси компонентов в сечении I готовили добавлением к раствору солей гидро- и дигидрофосфата аммония (20.84%  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , 26.38%  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , 59.68%  $\text{H}_2\text{O}$ ) твердых солей хлорида и сульфата аммония. В сечениях II и III составы исходных смесей компонентов готовили, добавляя к раствору хлорида и сульфата аммония (раствор II: 13.17%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 27.15%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 59.68%  $\text{H}_2\text{O}$ , раствор III: 14.23%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 25.07%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 60.70%  $\text{H}_2\text{O}$ ) твердые гидро- и дигидрофосфаты аммония.

Определение точки состава на границе невариантной области с помощью разреза раствор + соль возможно в том случае, если проекция состава эвтонического раствора из вершины солевого компонента на противоположающую грань фигуры состава находится в гомогенной части системы. С помощью разреза, направленного в вершину хлорида аммония из точки состава *P*, отвечающего раствору трех солей (17.53%  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , 21.10%

**Таблица 1.** Экспериментальные составы ( $q_i$ ) на гранях невариантной области системы  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (A)– $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (B)– $\text{NH}_4\text{Cl}$  (C)– $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (D)– $\text{H}_2\text{O}$  и вычисленный по ним состав невариантного раствора  $E_{\text{ABCD}}$

Состав исходных смесей, мас. %					Граница	$\frac{\{A\}}{\{H_2O\}}$	$\frac{\{B\}}{\{H_2O\}}$	$\frac{\{C\}}{\{H_2O\}}$	$\frac{\{D\}}{\{H_2O\}}$
A	B	C	D	$\text{H}_2\text{O}$					
11.32	21.65	8.83	18.20	40.00	$bcdE_{\text{ABCD}}$	0.283			
11.33	22.77	9.38	16.52	40.00	То же	0.283			
17.59	15.38	8.83	18.20	40.00	$adcE_{\text{ABCD}}$		0.385		
18.55	15.55	9.38	16.52	40.00	То же		0.389		
16.34	19.67	6.77	17.87	39.34	$abdE_{\text{ABCD}}$			0.172	
15.79	19.99	6.72	17.50	40.00	То же			0.168	
13.90	18.39	9.13	15.65	42.93	$abcE_{\text{ABCD}}$				0.365
15.79	19.99	9.70	14.52	40.00	То же				0.363
						Среднее значение $c_i$			
12.85	17.55	7.72	16.51	45.38	$E_{\text{ABCD}}^*$	0.283	0.387	0.170	0.364

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , 19.17%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 42.20%  $\text{H}_2\text{O}$ ), получен состав на границе невариантной области  $E_{\text{ABCD}}-\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (A)– $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (B)– $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (D). Изучение разреза, направленного в вершину сульфата аммония из точки состава раствора (16.47%  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , 21.81%  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , 10.83%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 50.89%  $\text{H}_2\text{O}$ ), позволило установить состав на границе  $E_{\text{ABCD}}-\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (A)– $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (B)– $\text{NH}_4\text{Cl}$  (C).

Составы жидких фаз, находящихся в моновариантном равновесии с соответствующими твердыми фазами, планировали следующим образом. На линии, соединяющей составы четырехкратно насыщенного раствора и эвтонического раствора ограничивающей четырехкомпонентной системы, рассчитывали желаемое количество точек. Через каждую вычисленную точку состава проводили разрез, в сечении которого находится тетраэдр, образованный тремя солевыми компонентами, насыщающими предполагаемый состав жидкой фазы, и раствором четвертой соли в воде. Нонвариантные точки в сечениях-тетраэдрах соответствуют составам на линиях моновариантного равновесия ( $e'$  и  $e''$ , табл. 2) в пятикомпонентной системе. Состав жидкой фазы, находящейся в невариантном равновесии с твердыми фазами, в сечении-тетраэдре определяли оптимизированным методом сечений аналогично четырехкомпонентным системам.

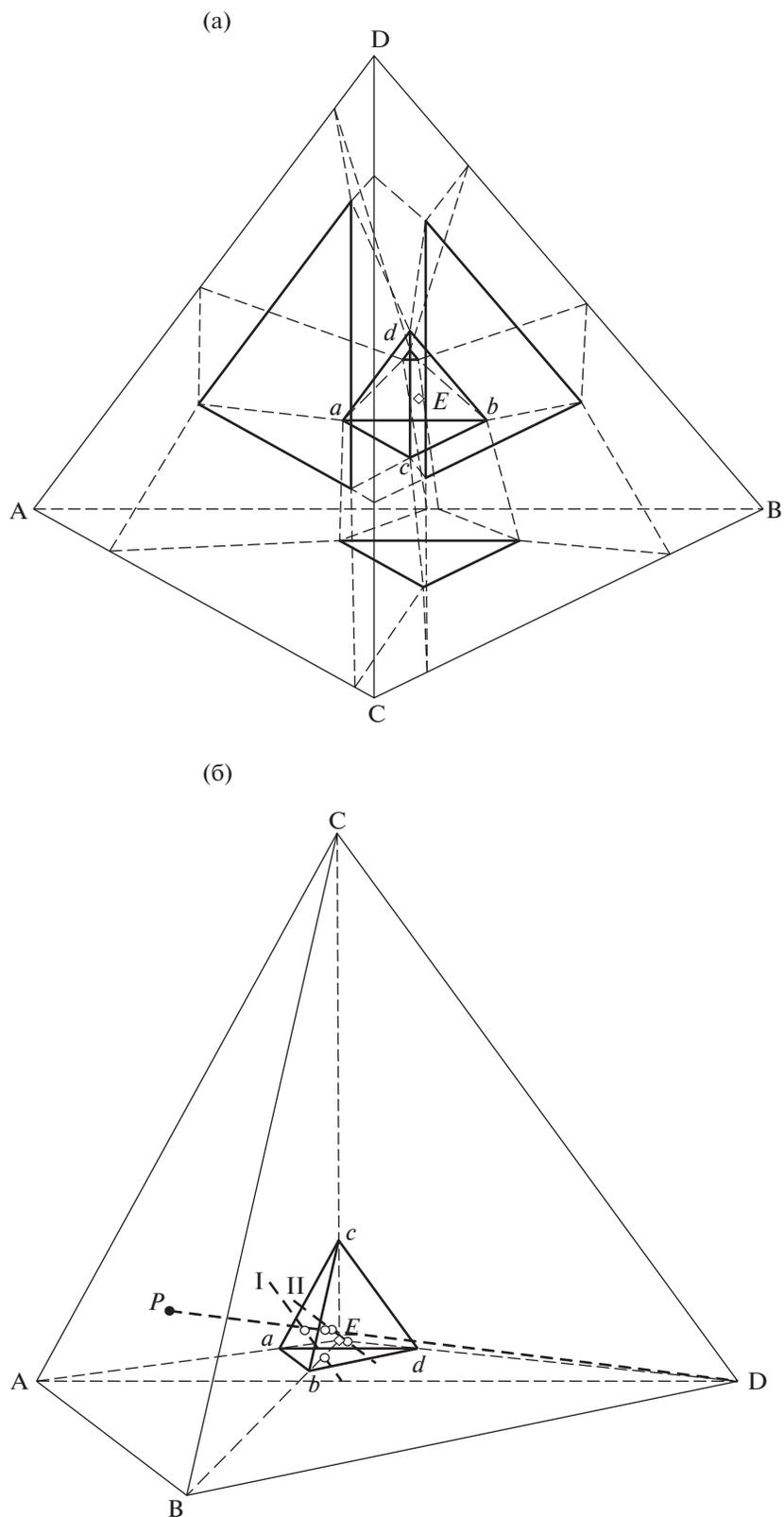
Составы, отвечающие дивариантному равновесию в пятикомпонентной системе  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – $\text{NH}_4\text{Cl}$ – $\text{H}_2\text{O}$ , образуют поверхность совместной кристаллизации двух солей. В сечениях-тетраэдрах эти составы располагаются на линиях двойного насыщения и изучены с помощью разреза, проходящего через точку на

ребре тетраэдра и две вершины, отвечающие исходным солевыми компонентами. Точки составов на поверхностях кристаллизации компонентов в сечении-тетраэдре образуют гиперповерхности кристаллизации компонентов в исходной пятикомпонентной системе. Составы, отвечающие тривариантному равновесию, изучены в сечении-тетраэдре с помощью разрезов раствор + соль, направленных из вершины соли, поверхность которой изучается, на противоположающую грань тетраэдра.

Границы невариантной области определяют структуру фазовых областей системы, число и характер взаимодействия всех твердых фаз, образующихся в системе. В исследовании моно-, ди- и тривариантных равновесий составы твердых фаз, находящихся в невариантном равновесии с жидкой фазой, в первичных и вторичных разрезах системы дополнительно не подтверждали.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимизированным методом сечений изучены ограничивающие трех- и четырехкомпонентные системы. В каждой трехкомпонентной системе составы твердых фаз, находящихся в невариантном равновесии с жидкой фазой, подтверждены комбинированным методом. Получены дополнительные данные о составах на линиях моновариантного равновесия в системах  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – $\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – $\text{NH}_4\text{Cl}$ – $\text{H}_2\text{O}$ . Оптимизированным методом сечений уточнены составы эвтонических растворов в системах  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – $\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – $\text{NH}_4\text{Cl}$ – $\text{H}_2\text{O}$ . Все системы простого эвтонического типа, в которых эвтонический раствор насыщен исходными солевыми компонентами.



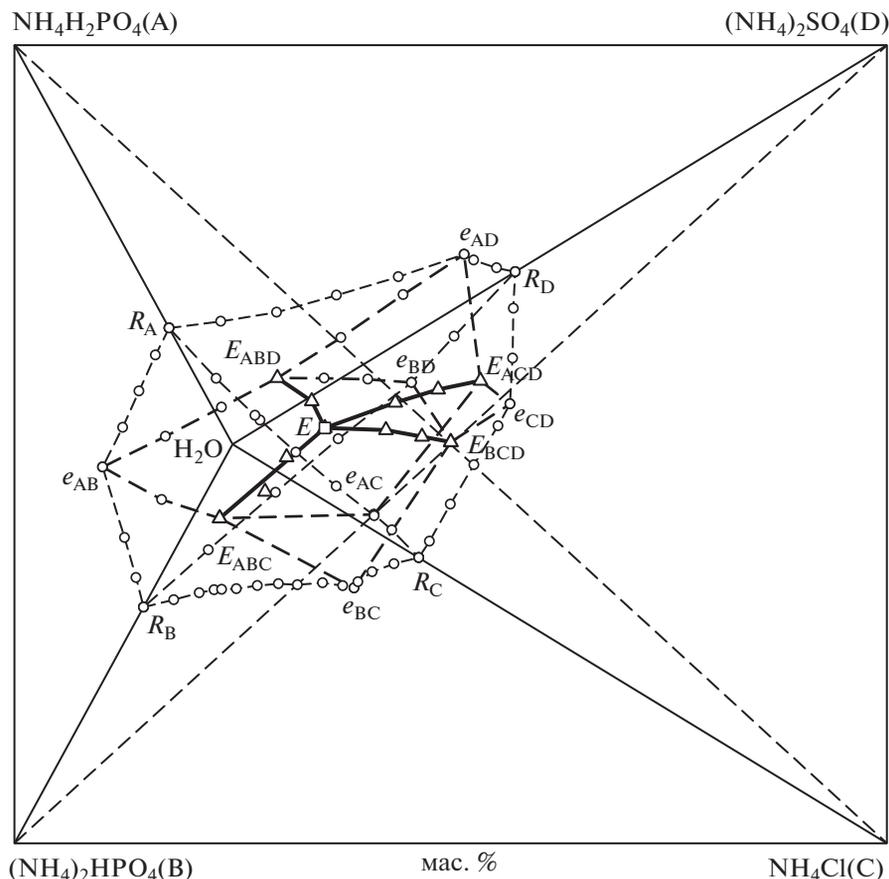
**Рис. 1.** Перспективная проекция сечения ABCD изогидрического разреза (40 мас. %) на солевое основание системы  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (A)– $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (B)– $\text{NH}_4\text{Cl}$  (C)– $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (D)– $\text{H}_2\text{O}$  ( $a, b, c, d$  – вершины невариантной области разреза): а – структура сечения; б – составы на гранях невариантной области  $abc, abd$  (сечение P направлено в вершину сульфата аммония, сечение I с постоянным содержанием солей  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) и  $acd, bcd$  (сечение II с постоянным содержанием солей  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

**Таблица 2.** Экспериментальные составы ( $q_i$ ) на гранях невариантной области в сечениях-тетраэдрах системы  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (A)– $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (B)– $\text{NH}_4\text{Cl}$  (C)– $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (D)– $\text{H}_2\text{O}$

Состав исходных смесей, мас. %					Граница
A	B	C	D	$\text{H}_2\text{O}$	
Разрез $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – $\text{NH}_4\text{Cl}$ – $S'_D$ (19.38%-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )					
15.55	20.77	8.51	10.69	44.48	A– $e'_{ABC}$ –B
19.10	18.01	11.96	9.87	41.06	A– $e'_{ABC}$ –C
21.10	17.90	10.00	9.88	41.12	То же
12.94	26.06	10.00	9.88	41.12	B– $e'_{ABC}$ –C
13.13	23.98	11.96	9.87	41.06	То же
Разрез $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – $\text{NH}_4\text{Cl}$ – $S''_D$ (10.63%-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )					
18.48	23.89	10.60	5.00	42.03	A– $e''_{ABC}$ –B
19.76	24.98	10.03	4.80	40.43	То же
23.71	18.29	13.00	4.78	40.22	A– $e''_{ABC}$ –C
25.63	18.37	11.00	4.78	40.22	То же
13.23	28.77	13.00	4.78	40.22	B– $e''_{ABC}$ –C
13.40	30.60	11.00	4.78	40.22	То же
Разрез $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (A)– $\text{NH}_4\text{Cl}$ (C)– $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (D)– $S'_B$ (15.36%-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ )					
11.13	8.70	10.75	21.46	47.96	A– $e'_{ACD}$ –D
14.24	8.62	10.41	19.24	47.49	A– $e'_{ACD}$ –C
17.36	7.99	12.50	18.14	44.01	То же
9.97	8.62	10.41	23.51	47.49	C– $e'_{ACD}$ –D
9.08	7.99	12.50	26.42	44.01	То же
Разрез $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (A)– $\text{NH}_4\text{Cl}$ (C)– $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (D)– $S''_B$ (9.18%-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ )					
10.64	4.90	11,47	24.47	48.52	A– $e''_{ACD}$ –D
8.81	5.26	12,33	21.57	52.03	То же
6.47	4.41	13,00	32.53	43.59	C– $e''_{ACD}$ –D
6.44	4.41	19,76	25.80	43.59	То же
19.00	4.41	13,00	20.00	43.59	A– $e''_{ACD}$ –C
12.00	4.41	20,18	19.82	43.59	То же
Разрез $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (B)– $\text{NH}_4\text{Cl}$ (C)– $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (D)– $S'_A$ (11.16%-ный раствор $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ )					
5.92	15.84	11.68	19.42	47.14	B– $e'_{BCD}$ –C
5.69	12.45	15.55	21.00	45.31	C– $e'_{BCD}$ –D
5.92	15.84	9.17	21.95	47.12	B– $e'_{BCD}$ –D
5.69	19.51	8.49	21.00	45.31	То же
Разрез $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (B)– $\text{NH}_4\text{Cl}$ (C)– $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (D)– $S''_A$ (5.85%-ный раствор $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ )					
3.03	13.95	13.08	21.22	48.72	B– $e''_{BCD}$ –C
3.01	13.89	11.16	23.45	48.49	B– $e''_{BCD}$ –D
2.91	15.25	10.61	24.47	46.76	То же
2.81	10.49	18.43	23.03	45.24	C– $e''_{BCD}$ –D
2.69	9.98	16.27	27.74	43.32	То же
Разрез $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (A)– $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (B)– $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (D)– $S'_C$ (8.94%-ный раствор $\text{NH}_4\text{Cl}$ )					
16.09	19.96	4.01	19.04	40.90	A– $e'_{ABD}$ –B
15.60	18.32	3.85	23.00	39.23	A– $e'_{ABD}$ –D
19.99	18.22	3.83	18.93	39.03	То же
13.99	19.93	3.85	23.00	39.23	B– $e'_{ABD}$ –D
13.99	24.22	3.83	18.93	39.03	То же

**Таблица 3.** Экспериментальные составы насыщенных растворов при 25°C в системе  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (A)– $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (B)– $\text{NH}_4\text{Cl}$  (C)– $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (D)– $\text{H}_2\text{O}$ 

Точка	Состав насыщенного раствора, мас. %					Донная фаза
	A	B	C	D	$\text{H}_2\text{O}$	
$R_A$	29.14	–	–	–	70.86	A
	28.88	6.53	–	–	64.59	»
	28.13	14.79	–	–	57.08	»
	27.31	23.09	–	–	49.60	»
$E_{AB}$	26.95	32.67	–	–	40.38	A + B
	13.07	36.48	–	–	50.45	B
	5.42	38.87	–	–	55.71	»
$R_B$	–	40.85	–	–	59.15	»
	24.46	–	–	6.34	69.20	A
	19.78	–	–	13.32	66.90	»
	16.12	–	–	21.25	62.63	»
$E_{AD}$	12.47	–	–	29.49	58.04	»
	9.15	–	–	38.46	52.39	A + D
	6.97	–	–	39.19	53.84	D
	2.88	–	–	41.32	55.80	»
$R_D$	–	–	–	43.21	56.79	»
$R_C$	–	–	28.44	–	71.56	C
	–	–	27.20	2.88	69.92	»
	–	–	24.16	9.12	66.72	»
	–	–	21.03	15.88	63.09	»
	–	–	17.98	22.60	59.42	»
$E_{CD}$	–	–	16.15	26.27	57.58	C + D
	–	–	10.62	32.19	57.19	D
	–	–	4.43	38.50	57.07	»
	–	–	–	20.01	40.51	A + B + D
$E_{ABD}$	18.05	21.43	–	–	46.95	A + B + C
$E_{ABC}$	17.24	24.03	11.79	–	54.71	A + C + D
$E_{ACD}$	5.54	–	14.67	25.08	45.38	A + B + C + D
$E_{ABCD}$	12.85	17.55	7.72	16.51	49.92	B + C + D
$e'_{BCD}$	6.27	13.72	9.53	20.56	51.09	»
$e''_{BCD}$	3.17	11.81	11.68	22.25	45.75	A + B + C
$e'_{ABC}$	14.51	19.99	8.75	11.00	46.38	»
$e''_{ABC}$	15.36	21.14	11.60	5.52	49.45	A + C + D
$e'_{ACD}$	10.29	8.97	11.08	20.21	51.48	»
$e''_{ACD}$	7.62	5.20	12.18	23.51	41.87	A + B + D
$e'_{ABD}$	14.97	19.55	4.11	19.50	52.96	A + D
$e'_{AD}$	8.30	–	5.20	33.54	47.61	»
$e''_{AD}$	11.53	9.81	4.67	26.38	42.62	A + B
$e'_{AB}$	22.95	30.25	4.18	–	42.49	»
$e''_{AB}$	18.86	24.66	4.17	9.82	52.02	B + D
$e'_{BD}$	–	12.89	5.11	29.98	47.30	»
$e''_{BD}$	7.43	16.01	4.64	24.62	64.18	A
	20.63	8.89	6.30	–	54.46	»
	22.46	17.73	5.35	–	68.75	»
	14.41	–	6.75	10.09	62.08	»
	11.61	–	6.09	20.21	53.53	B
	10.37	30.84	5.26	–	58.01	»
	–	21.17	5.70	15.13	54.11	D
	–	7.50	5.31	33.08	55.23	»
	4.21	–	5.42	35.14		



**Рис. 2.** Фазовая диаграмма системы  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (A)– $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (B)– $\text{NH}_4\text{Cl}$  (C)– $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (D)– $\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ . Составы точек соответствуют:  $R_i$  – растворимости  $i$ -компонента;  $e_{ij}$  – составам двух-,  $E_{ijk}$  – трех- и  $E$  – четырехкратно насыщенных растворов.

Установлены составы жидкой и твердых фаз, находящихся в невариантном равновесии, в системах  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – $\text{NH}_4\text{Cl}$ – $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – $\text{NH}_4\text{Cl}$ – $\text{H}_2\text{O}$  оптимизированным методом сечений, в системе  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – $\text{H}_2\text{O}$  состав эвтонического раствора подтвержден комбинированным способом (табл. 3).

В пятикомпонентной системе границами невариантной области являются гиперплоскости, задаваемые точками составов эвтонического раствора  $E_{ABCD}$  и безводных солевых компонентов. С помощью изогидрического разреза и разрезов раствор + соли определены составы на каждой грани невариантной области. Содержание воды (40.00 мас. %) в изогидрическом разрезе рассчитывали по составу спрогнозированного эвтонического раствора (мас. %): 14.66  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , 18.69  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , 5.68  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 16.18  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 44.79  $\text{H}_2\text{O}$  [22]. С помощью разрезов раствор + соли определены составы на гранях  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – $\text{NH}_4\text{Cl}$ – $E_{ABCD}$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – $E_{ABCD}$ , так

как проекции эвтоники  $E_{ABCD}$  из вершин сульфата и хлорида аммония соответственно на грани  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – $\text{NH}_4\text{Cl}$ – $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – $\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  находятся в гомогенной области системы.

Составы трехкратно насыщенных растворов ( $e'$  и  $e''$ ) установлены оптимизированным методом сечений. Для этого в каждом разрезе–тетраэдре, в одной из вершин которого находится раствор соли, определены составы ( $q_i$ ) на границах невариантной области (табл. 2). Изучено семь разрезов–тетраэдров. В каждом разрезе определены составы на линиях двойного насыщения и на поверхностях кристаллизации сульфата, гидрофосфата и дигидрофосфата аммония. Экспериментальные данные по фазовым равновесиям в пятикомпонентной системе приведены в табл. 3.

Пятикомпонентная водно-солевая система  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (A)– $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (B)– $\text{NH}_4\text{Cl}$  (C)– $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (D)– $\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  относится к простому эвтоническому типу. На перспективной проекции изогидрического разреза системы (40 мас. %) обозначены невариантная область,

поля совместной кристаллизации трех солей, области совместной кристаллизации двух солей и объемы кристаллизации индивидуальных солевых компонентов (рис. 1а). На рис. 2 представлена проекция пятикомпонентной системы в виде произвольной фигуры на плоскости. Составы точек соответствуют:  $R_i$  – растворимости  $i$ -компонента;  $e_{ij}$  – составам двух-,  $E_{ijk}$  – трех- и  $E$  – четырехкратно насыщенных растворов. Изображение системы в виде произвольной проекции позволяет увидеть “дерево” линий моновариантных равновесий, образующих контуры поверхностей начала кристаллизации одной, двух, трех и четырех солей.

Исследование фазовых равновесий в пятикомпонентной системе  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – $\text{NH}_4\text{Cl}$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – $\text{H}_2\text{O}$  при 25°C подтвердило эффективность разработанных методов прогнозирования составов невариантных растворов, планирования и экспериментального исследования нон-, моно-, ди- и тривариантных равновесий. В системах с большим числом компонентов и более сложным процессом фазообразования предложенные методы будут особенно эффективны.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gao Y.-Y., Li X.-P., He X.-F., Sang S.-H. // J. Chem. Eng. Data. 2018. V. 63. № 12. P. 4497. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00596>
2. Yu X., Zeng Y., Guo S. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2016. V. 61. № 3. P. 1246. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00888>
3. Wang R., Zeng Y. // J. Chem. Eng. Data. 2014. V. 59. № 3. P. 903. <https://doi.org/10.1021/je4010867>
4. Cao J., Ren Y., Zhu Q. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2019. V. 64. № 3. P. 1209. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b01110>
5. Ren M., Dang Y., Fei D. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2018. V. 63. № 5. P. 1435. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b01015>
6. Zhang Y., Xu H., Zhang Y. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. № 4. P. 1050. <https://doi.org/10.1021/je400049m>
7. Gordenchuk A.D., Kudryashova O.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 8. P. 1099. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17080128>
8. Кудряшова О.С., Матвеева К.Р., Бабченко Н.А., Глушанкова И.С. // Башкирский хим. журнал. 2012. Т. 19. № 3. С. 29.
9. Елохов А.М., Лукманова Л.М., Кудряшова О.С. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 3. С. 358.
10. Elokho A.M., Subbotina Y.R., Kudryashova O.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 8. P. 1092. <https://doi.org/10.1134/S0044457X18080056>
11. Mazunin S.A., Chechulin V.L. // Russ. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. № 9. P. 1690. <https://doi.org/10.1134/S1070427210090375>
12. Мазунин С.А., Панасенко В.А., Зубарев М.П. // Вестн. Пермск. ун-та. Сер. Химия. 2011. Т. 2. № 2. С. 19.
13. Журавлев Е.Ф., Шевелева А.Д. // Журн. неорган. химии. 1960. Т. 5. № 11. С. 2630.
14. Кудряшова О.С., Елохов А.М. // Вестн. Пермск. ун-та. Сер. Химия. 2019. Т. 9. № 4. С. 320. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2019-4-320-330>
15. Ильин К.К., Черкасов Д.Г. // Изв. Сарат. ун-та. Сер. Химия. Биология. Экология. 2008. Т. 8. № 1. С. 20.
16. Kudryashova O.S., Kataev A.V., Malinina L.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 3. P. 355. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15030125>
17. Станкова А.Д., Елохов А.М., Катаева Д.А. // Вестн. Южно-Уральск. ун-та. Сер. Химия. 2018. Т. 10. № 3. <https://doi.org/10.14529/chem180304>
18. Елохов А.М., Леснов А.Е., Кудряшова О.С., Денисова С.А. // Вестн. Пермск. ун-та. Сер. Химия. 2014. Т. 14. № 2. С. 130.
19. Кистанова Н.С., Мазунин С.А., Фролова С.И., Блинов А.С. // Вестн. Тамбовск. техн. ун-та. 2010. Т. 16. № 4. С. 863.
20. Чеснокова С.А., Кистанова Н.С. // Вестн. Пермск. ун-та. Сер. Химия. 2012. Т. 6. № 2. С. 55.
21. Елсуков А.В., Мазунин С.А., Колясников О.И. // Вестн. Пермск. ун-та. Сер. Химия. 2015. Т. 18. № 2. С. 39.
22. Mazunin S.A., Noskov M.N., Elsuikov A.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 5. P. 539. <https://doi.org/10.1134/S0036023617050163>
23. Коган В.Б., Огородников С.К., Кафаров В.В. Справочник по растворимости. Т. 3. Кн. 2. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1962.
24. Справочник по растворимости солевых систем: в 4 т. Т. 1. Трехкомпонентные системы / Под ред. Здановского А.Б. и др. Л.-М.: ГХИ, 1953.
25. Вольфкович С.И., Берлин Л.Е., Манцев Б.М. // Журн. прикл. химии. 1932. Т. 5. № 1. С. 1.
26. Воскобойников Н.Б. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 10. С. 2634.