

ФАЗОВЫЙ КОМПЛЕКС СИСТЕМЫ Na, K, Mg, Ca // SO₄, Cl-H₂O ПРИ 50°C В ОБЛАСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТЕНАРДИТА (Na₂SO₄)

Л. Солиев

Таджикский государственный педагогический университет

Поступила в редакцию 28.07.2018 г

Аннотация. Закономерности фазовых равновесий в шестикомпонентной системе Na, K, Mg, Ca // SO₄, Cl-H₂O определяют условия кристаллизации и растворения солей из морской воды, гальургической переработки соляных морских отложений и морских рассолов. Экспериментальное изучение таких многокомпонентных систем связано с трудностями в идентификации равновесных твёрдых фаз из-за их многообразия, отображении результатов исследования из-за отсутствия реальных многомерных геометрических фигур, значительными временными и материальными затратами. Решения названных проблем требует разработки методов предварительного прогнозирования возможных фазовых равновесий и построения фазовых диаграмм исследуемых многокомпонентных систем. В статье рассмотрены результаты прогнозирования и построения фазового комплекса шестикомпонентной системы Na, K, Mg, Ca // SO₄, Cl-H₂O при 50°C в области кристаллизации тенардита (Na₂SO₄) разработанного нами методом трансляции. Метод трансляции базируется на принципе совместимости элементов строения частных n-компонентных и общей n+1 компонентной систем в одной диаграмме. Согласно методу трансляции при добавлении к исходной n-компонентной системе последующего компонента и превращения её в n+1 компонентной, геометрические образы исходной системы трансформируясь транслируются (переносятся) на уровень общего состава и взаимно пересекаются, с соблюдением правила фаз Гиббса, образуют геометрические образы этого уровня компонентности исследуемой системы. Исследованием системы Na, K, Mg, Ca // SO₄, Cl-H₂O при 50°C в области кристаллизации тенардита методом трансляции установлено, что эта равновесная фаза, участвует в формировании 2 невариантных точек, 7 моновариантных кривых и 9 дивариантных полей. На основании этих результатов впервые построена диаграмма фазового комплекса исследуемой системы при 50°C в области кристаллизации тенардита (Na₂SO₄) и фрагментирована по дивариантным полям. Фрагментация построенной диаграммы фазового комплекса системы Na, K, MgCa // SO₄, Cl-H₂O при 50°C в области кристаллизации Na₂SO₄ позволяет проследить за последовательностью кристаллизации равновесных твёрдых фаз и, таким образом, создавать оптимальные концентрационные и температурные условия выделения солей в чистом виде, а также сокращать временные и материальные затраты при экспериментировании.

Ключевые слова: система Na, K, Mg, Ca // SO₄, Cl-H₂O, фазовые равновесия, диаграмма, невариантные точки, моновариантные кривые, дивариантные поля, тенардит.

Тенардит Na₂SO₄ является одной из 23 равновесных твердых фаз, характеризующих строения фазовых равновесий и строения фазового комплекса системы Na, K, Mg, Ca // SO₄, Cl-H₂O при 50°C. Представляет как научный так и практический интерес установление участия тенардита в формировании геометрических образов и строения фазового комплекса исследуемой системы. Как показал анализ литературы [1] ни сама исследуемая система ни ее фрагмент в области

кристаллизации тенардита при 50°C не были изучены. В работах [2-9] эта система исследовалась при 25°C методом минимизации энергии Гиббса с целью установления возможных парагенезов равновесных твёрдых фаз в невариантных точках. Однако, как отмечают сами авторы, с увеличением компонентности системы до шести и более, надежность результатов расчета становится низкой.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование подобных многокомпонентных систем сопряжено со многими проблемами из-за

многообразия фазовых равновесий, что затрудняет установления индивидуальности соединений, значительными временными и материальными затратами при их экспериментальном изучении. Для облегчения экспериментального изучения подобных многокомпонентных систем и решения перечисленных проблем был разработан метод трансляции [10], вытекающий из принципа совместимости элементов строения частных n компонентных и общей $n+1$ компонентных систем в одной диаграмме [11]. Согласно методу трансляции при увеличении компонентности системы с n до $n+1$ геометрические образы (инвариантные точки, моновариантные кривые, дивариантные поля) частных n – компонентных систем увеличивая свою размерность на единицу трансформируются и переносятся (транслируются) в область общего $n+1$ компонентного состава системы. В область $n+1$ компонентного состава транслированные геометрические образы, в соответствии со своими топологическими свойствами и требованиями правило фаз Гиббса [12], взаимно пересекаясь образуют геометрические образы $n+1$ компонентной системы, исходя из которых можно построить замкнутую диаграмму фазового комплекса исследуемой общей системы. Применение метода трансляции для прогнозирования и построения фазового комплекса многокомпонентных систем значительно сокращает временные и материальные затраты при их экспериментальном изучении, способствует получения более надёжных данных о строении их фазового комплекса.

Этот метод признан специалистами как наиболее универсальным при исследовании многокомпонентных систем [13]. Условия применения метода трансляции для исследовании многокомпонентных водно-солевых систем более подробно рассмотрены в работе [10]. В работе [14] метод трансляции использован для исследовании фазовых равновесий системы $\text{Na, K, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{Cl-H}_2\text{O}$ при 25°C в области кристаллизации тенардита и его гидратированной формы, т.е. его кристаллогидрата – мирабилита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), в работах [15-22] для прогнозирования и построения ряда других фрагментов исследуемой шестикомпонентной системы и других многокомпонентных системах.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для прогнозирования и построения диаграммы фазового комплекса системы $\text{Na, K, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{Cl-H}_2\text{O}$ при 50°C в области кристаллизации те-

нардита на уровне шестикомпонентного состава использованы данные о фазовых равновесиях в пятерных инвариантных точках исследуемой системы, где одной из равновесных фаз является тенардит (Na_2SO_4). Тенардит, как равновесная фаза исследуемой шестикомпонентной системы при 50°C , участвует в формировании инвариантных точек следующих пятикомпонентных систем. Пятикомпонентная система $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$: $E_8^5 = \text{Ac} + \text{Гб} + \text{Гз} + \text{Те}$. Пятикомпонентная система $\text{Na, K, Mg} \parallel \text{SO}_4, \text{Cl-H}_2\text{O}$: $E_{22}^5 = \text{Ba} + \text{Га} + \text{Гз} + \text{Те}$; $E_{25}^5 = \text{Ac} + \text{Ba} + \text{Гз} + \text{Те}$. Пятикомпонентная система $\text{Na, K, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{Cl-H}_2\text{O}$: $E_{40}^5 = \text{Га} + \text{Гб} + \text{Гз} + \text{Те}$. Пятикомпонентная система $\text{Na, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{Cl-H}_2\text{O}$: $E_{52}^5 = \text{Ac} + \text{Ba} + \text{Гб} + \text{Те}$; $E_{53}^5 = \text{Ba} + \text{Га} + \text{Гб} + \text{Те}$. Здесь и далее E обозначает инвариантную точку с верхним индексом, указывающим на кратность точки (компонентность системы) и нижним индексом, указывающим на порядковый номер точки. Для удобства изложения материала номера точек заимствованы из [23]. Приняты следующие условные обозначения равновесных твердых фаз: Ва – вантгоффит $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$; Га – галит NaCl ; Гз – глазерит $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$; Те – тенардит Na_2SO_4 ; Ас – астраханит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Гб – глауберит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$.

На основании данных фазового состава пятерных инвариантных точек построена диаграмма фазового комплекса системы $\text{Na, K, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{Cl-H}_2\text{O}$ при 50°C в области кристаллизации тенардита на уровне пятикомпонентного состава, которая представлена на рис. 1.

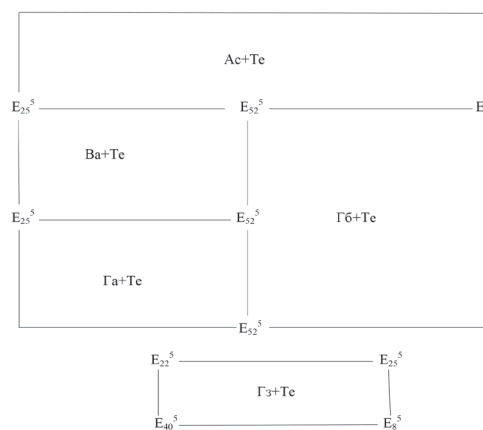
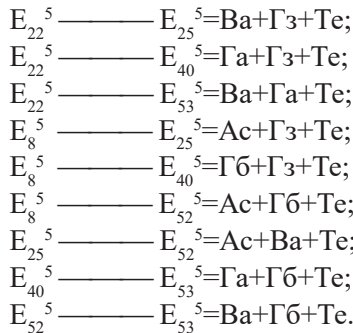


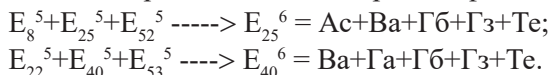
Рис. 1. Диаграмма фазового комплекса системы $\text{Na, K, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{Cl-H}_2\text{O}$ при 50°C в области кристаллизации тенардита (Na_2SO_4) на уровне пятикомпонентного состава

На построенной диаграмме (рис. 1.) размещены все геометрические образы (инвариантные точки, моновариантные кривые, дивариантные поля), характерные для исследуемой системы при 50°C в области кристаллизации тенардита на уровне пяти-

компонентного состава, с характерными для них равновесными твердыми фазами. Равновесные твердые фазы, характерные для дивариантных полей, указаны на диаграмме. Для моновариантных кривых, проходящих между пятерными невариантными точками, характерны следующие равновесные твердые фазы:



Трансляция пятерных невариантных точек, где одна из равновесных твердых фаз является тенардит (Na_2SO_4), в область шестикомпонентного состава, сопровождается формированием следующих шестерных невариантных точек с характерными для них равновесными твердыми фазами:



На основании этих данных построена совмещенная диаграмма фазового комплекса системы $\text{Na, K, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{Cl-H}_2\text{O}$ при 50°C в области кристаллизации тенардита (Na_2SO_4) на уровнях пяти - шестикомпонентного составов, которая представлена на рис. 2.

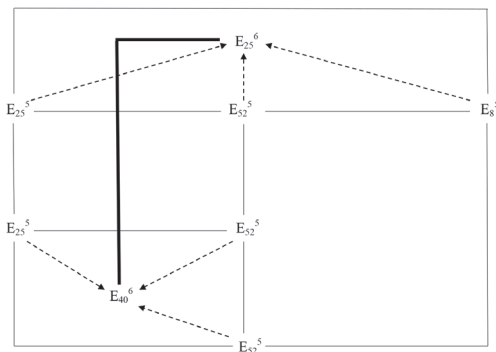
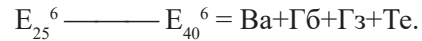


Рис. 2. Совмещенная диаграмма фазового комплекса системы $\text{Na, K, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{Cl-H}_2\text{O}$ при 50°C в области кристаллизации тенардита (Na_2SO_4) на уровнях пяти - шестикомпонентного составов

На этой совмещенной диаграмме размещены все геометрические образы исследуемой системы при 50°C в области кристаллизации тенардита (Na_2SO_4) на уровнях пяти – шестикомпонентного составов и взаимное расположение этих геометрических образов. Например, тонкие сплошные линии, проходящие между пятерными невариантными точками, обозначают моновариантные кривые уровня пяти-

компонентного состава. Их фазовый состав осадкой приведен выше. Полуэирная сплошная линия, проходящая между шестерными невариантными точками, обозначает моновариантную кривую уровня шестикомпонентного состава и характеризуется следующим фазовым составом осадков:



Пунктирные линии со стрелками также являются моновариантными кривыми уровня шестикомпонентного состава. Они образованы в результате трансляции пятерных невариантных точек на уровень шестикомпонентного состава. Их фазовый состав осадков идентичен фазовому составу транслированных пятерных точек, а стрелка указывает на направления трансляции.

В табл. 1 приведены перечень и контуры дивариантных полей системы $\text{Na, K, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{Cl-H}_2\text{O}$ при 50°C в области кристаллизации тенардита (Na_2SO_4). Все они образованы в результате трансляции моновариантных кривых уровня пятикомпонентного состава на уровень шестикомпонентного состава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом трансляции прогнозированы возможные фазовые равновесия на геометрических

Таблица 1

Равновесные твердые фазы и контуры дивариантных полей системы $\text{Na, K, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{Cl-H}_2\text{O}$ при 50°C в области кристаллизации тенардита (Na_2SO_4)

Равновесные твердые фазы полей	Контур полей на диаграмме (Рисунок)	Равновесные твердые фазы полей	Контур полей на диаграмме (Рисунок)
Ас+Гз+Те		Гб+Гз+Те	
Ас+Гб+Те		Ва+Гз+Те	
Га+Гз+Те		Ва+Га+Те	
Га+Гб+Те		Ва+Гб+Те	
Ас+Ва+Те			

образах системы Na, K, MgCa || SO₄, Cl-H₂O при 50 °C в области кристаллизации (Na₂SO₄), впервые построена замкнутая фазовая диаграмма исследованной системы с последующей фрагментацией её по дивариантным полям. Установлено, что для системы Na, K, Mg, Ca || SO₄, Cl-H₂O при 50°C в области кристаллизации тенардита (Na₂SO₄) характерно наличие следующего количества геометрических образов на уровнях пятикомпонентного (А) и шестикомпонентного (Б) составов (табл. 2).

Таблица 2

Количество геометрических образов системы Na,K,Mg,Ca||SO₄,Cl-H₂O при 50°C в области кристаллизации тенардита (Na₂SO₄)

Геометрические образы	Уровень компонентности	
	А	Б
Нонвариантные точки	6	9
Моновариантные кривые	9	10
Дивариантные поля	5	2

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. СПб.: Химиздат, 2004. Т-II, кн.1-2, 1247с.
2. Pitser K.S. // J. Phys. Chem. 1973. V.77. № 2. P. 268-277.
3. Pitser K.S., Mayarga G. // J. Phys. Chem. 1973, V.77. № 19. P. 2300-2308.
4. Pitser K.S., Mayarga G. // J. Soitions Chem. 1974. V.3. № 7. P. 359-366
5. Pitser K.S., Kim J. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V.96. № 18. P. 5701-5707.
6. Wood J.R. // Geochem at Cosmochim Acta. 1975. V. 39. № 8. P. 1147-1163.
7. Harvie C.F., Weare J.H. // Geochem at Cosmochim Acta. 1980. V. 44. № 7. P. 981-987.
8. Eugster H.P., Harvie C.F., Weare J.H. // Geochem at Cosmochim Acta. 1980. V. 44. № 9. P. 1335-1347.
9. Harvie C.F., Eugster H.P., Weare J.H. // Geochem at Cosmochim Acta. 1982, V. 46. № 9. P. 1603-1618.
10. Солиев Л. Прогнозирование фазовых равновесий многокомпонентных водно-солевых систем методом трансляции – М: 1987,28с. Деп. в ВИНТИ АН СССР 20.12.87г., № 8950-В87.
11. Горошенко Я.Г. Массцентрический метод изображения многокомпонентных систем. – Киев: Наук. думка, 1982. 264с.
12. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. – М.: Наука, 1976. 503с.
13. Горошенко Я.Г., Солиев Л. Журнал неорганической химии. 1987, Т. 32, № 7, С. 1676-1681.
14. Soliev L. // Russian Journal of Inorganic chemistry. 2004. V. 49. № 10, pp.1610-1612.
15. Soliev L. // Russian Journal of Physical chemistry. 2013. V. 87. № 9, pp.1442-1447.
16. Soliev L. // Russian Journal of Inorganic chemistry. 2014. V. 59. № 9, pp.1030-1037.
17. Soliev L. // Russian Journal of Inorganic chemistry. 2015. V. 60. № 8, pp.1008-1014.
18. Soliev L. // Russian Journal of Inorganic chemistry. 2016. V. 61. № 4, pp.511-517.
19. Dzhumaev M., Soliev L., Avloev Sh.//Phase balance in system Na,Ca//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O at 0°C. Materials of the VII International research and practice conference. Vol. 1 april 23h – 24th. Munich, Germany – 2014. pp. 112-118.
20. Tursunbadalov Sh., Soliev L. // Journal of solution chemistry. 2015. V. 44. Jssue 8. pp. 1626-1639.
21. Tursunbadalov Sh., Soliev L. // Journal of chemical engineering data. Published: June. 2016. pp. 2209-2220.
22. Soliev L. // Russian Journal of Inorganic chemistry. 2018. Vol. 63. № 7, pp.938-943.
23. Солиев Л. // Докл. Акад. Наук. Респ. Таджикистан. 2009. Т. 52. № 8. С.613-618.

PHASE EQUILIBRIA IN THE Na,K,MG,Ca||SO₄,CL-H₂O SYSTEM AT 50°C IN THE TENARDITE (Na₂SO₄) CRYSTALLIZATION REGION

L. Soliev

Tajik State Pedagogical University

Abstract. The regularities of phase equilibria in the six-component system Na, K,Mg,Ca//SO₄,Cl-H₂O determine the conditions for the crystallization and dissolution of salts from sea water, the halurgical processing of salt marine sediments and marine brines. Experimental study of such multicomponent systems

is associated with difficulties in identifying equilibrium solid phases due to their diversity, the mapping of research results due to the lack of real multidimensional geometric figures, significant time and material costs. Solving these problems requires the development of methods for preliminary prediction of possible phase equilibria and the construction of phase diagrams of the multicomponent systems under investigation. The results of the prediction and construction of the phase complex of the six-component system Na,K,Mg,Ca//SO₄,Cl-H₂O at 50°C in the region of crystallization of tenardite (Na₂SO₄) by the translation method developed by us are considered. The method of translation is based on the principle of compatibility of the elements of the structure of particular n-component and general n + 1 component systems in one diagram. According to the translation method, when the subsequent component is added to the original n-component system and its component is transformed into n + 1 component, the geometric images of the original system are translated (transferred) to the level of the total composition and crossed, in compliance with the Gibbs phase rule, form geometric images of this level component of the system under study. Investigation of the system Na,K,Mg,Ca//SO₄,Cl-H₂O at 50°C in the crystallization of tenardite by the translation method established that this equilibrium phase participates in the formation of 2 non-invariant points, 7 univariant curves and 9 divariant fields. Based on these results, the diagram of the phase complex of the investigated system at 50°C in the crystallization region of tenardite (Na₂SO₄) was first constructed and fragmented by the divariant fields. The fragmentation of the plotted phase diagram of the phase complex of the Na,K,Mg,Ca||SO₄,Cl-H₂O system at 50 °C in the region of crystallization of Na₂SO₄ makes it possible to follow the sequence of crystallization of equilibrium solids and, thus, to create optimal concentration and temperature conditions for the isolation of salts in pure form, and also to reduce time and material costs during experimentation.

Keywords: system Na, K, Mg, Ca || SO₄, Cl-H₂O, phase of balance, diagram, invariant of a point, monovariant curve, divariant fields, tenardit.

REFERENCES

1. Spravochnik ehksperimental'nyh dannyh po rastvorimosti mnogokomponentnyh vodno-solevyh sistem. SPb, Himizdat Publ., 2004, T-II, pt.1-2, 1247 p.
2. Pitser K.S., J. Phys. Chem. 1973, Vol. 77, no 2, pp. 268-277. DOI:10.1021/j100621a026
3. Pitser K.S., Mayarga G., J. Phys. Chem. 1973, Vol. 77, no 19, pp. 2300-2308. DOI:10.1021/j100638a009
4. Pitser K.S., Mayarga G., J. Soitions Chem. 1974, Vol.3, no 7, pp.359-366. Available at: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2FBF00648138.pdf>
5. Pitser K.S., Kim J., J. Amer. Chem. Soc. 1974, Vol. 96, no 18, pp. 5701-5707. DOI: 10.1021/ja00825a004
6. Wood J.R., Geochem at Cosmochim Acta. 1975, Vol.39, no 8, pp. 1147-1163. DOI:10.1016/0016-7037(75)90057-5
7. Harvie C.F., Weare J.H., Geochem at Cosmochim Acta. 1980, Vol. 44, no 7, pp. 981-987. DOI: 10.1016/0016-7037(80)90287-2
8. Eugster H.P., Harvie C.F., Weare J.H., Geochem at Cosmochim Acta. 1980, Vol. 44, no 9, pp. 1335-1347.
9. Harvie C.F., Eugster H.P., Weare J.H., Geochem at Cosmochim Acta. 1982, Vol. 46, no 9, pp. 1603-1618.
10. Soliev L. Prognozirovanie fazovyh ravnovesij mnogokomponentnyh vodno-solevyh sistem metodom translyacii, M: 1987, 28s. Dep. v VINITI AN SSSR 20.12.87g., no 8950-V87.
11. Goroshenko YA.G., Masscentricheskij metod izobrazheniya mnogokomponentnyh sistem, Kiev, Nauka dumka Publ., 1982, 264 p.
12. Anosov V.YA., Ozerova M.I., Fialkov YU.YA., Osnovy fiziko-himicheskogo analiza., M., Nauka Publ., 1976, 503 p.
13. Goroshenko YA.G., Soliev L., Russian Journal of Inorganic chemistry, 1987, T. 32, no 7, pp. 1676-1681.
14. Soliev L., Russian Journal of Inorganic chemistry, 2004, Vol. 49, no 10, pp.1610-1612.
15. Soliev L., Russian Journal of Physical chemistry, 2013, Vol. 87, no 9, pp.1442-1447. DOI: 10.1134/S0036023613020241
16. Soliev L., Russian Journal of Inorganic chemistry, 2014, Vol. 59, no 9, pp.1030-1037. DOI: 10.1134/S003602361409023X
17. Soliev L., Russian Journal of Inorganic chemistry, 2015, Vol. 60, no 8, pp.1008-1014. DOI: 10.1134/S0036023615080197
18. Soliev L., Russian Journal of Inorganic chemistry, 2016, Vol. 61, no 4, pp.511-517. DOI: 10.1134/S0036023616040185
19. Dzhumaev M., Soliev L., Avloev Sh., Phase balance in system Na,Ca//SO₄,CO₃,HCO₃-H₂O at 00C. Materials of the VII International research and practice conference. Vol. 1 april 23h – 24th. Munich, Germany, 2014, pp. 112-118.

Солиев Л.

20. Tursunbadalov Sh., Soliev L. // Journal of solution chemistry. 2015. V. 44. Issue 8. pp. 1626-1639. DOI: 10.1007/s10953-015-0368-3

21. Tursunbadalov Sh., Soliev L., Journal of chemical engineering data. Published: June. 2016. pp. 2209-2220.

22. Soliev L., Russian Journal of Inorganic chemistry, 2018, Vol. 63, no 7, pp. 938-943. DOI: 10.1134/S0036023618070203

23. Soliev L., Dokl. Akad. Nauk. Resp. Tadjikistan, 2009, T. 52, no 8, pp. 613-618.