

4857415

На правах рукописи

7

КИСТАНОВА НАТАЛЬЯ СЕРГЕЕВНА

НОВЫЙ ПОДХОД К ИЗУЧЕНИЮ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ  
В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ

02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

13 ОКТ 2011

Пермь 2011

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет».

**Научный руководитель:** доктор химических наук, доцент  
Мазунин Сергей Александрович

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
Данилов Вячеслав Петрович

доктор химических наук, старший научный  
сотрудник Леснов Андрей Евгеньевич

**Ведущая организация:** Саратовский государственный университет  
им. Н. Г. Чернышевского

Защита диссертации состоится « 28 » октября 2011 г. в 12<sup>30</sup> часов на заседании диссертационного совета ДМ 212.188.01 при ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (ПНИПУ), по адресу: 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, ауд. 423-б, главный корпус.

УИ-7

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Пермского национального исследовательского политехнического университета.

Автореферат разослан «23» сентября 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета ДМ 212.188.01  
доктор технических наук



Ходяшев Н.Б.

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

**Актуальность темы.** Полное исследование фазовых равновесий в многокомпонентных водно-солевых системах представляет сложную и трудоемкую задачу. Главными трудностями являются большие затраты времени на проведение эксперимента по определению составов насыщенных растворов и идентификации равновесных твердых фаз; сложности в отображении многокомпонентных систем на плоскости и т. д. По этой причине пятикомпонентные и системы с большим числом компонентов сравнительно мало исследованы. В то же время информация о фазовых равновесиях в многокомпонентных системах представляет значительный интерес, как в теоретическом, так и в прикладном аспекте.

Простое переложение методики изучения фазовых равновесий в трехкомпонентных системах к системам с числом компонентов четыре и более значительно усложняет процесс их изучения. Необходимо разработать рациональный план исследования, применить ряд приемов, позволяющих просто и эффективно изучать фазовые равновесия в многокомпонентных системах.

**Целью работы** явилось разработка нового рационального подхода к изучению фазовых равновесий в многокомпонентных водно-солевых системах в изотермических условиях.

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

1. Анализ методов прогнозирования и экспериментального изучения фазовых равновесий в многокомпонентных водно-солевых системах.
2. Разработка рационального плана изучения многокомпонентных систем, основанного на первоочередном определении невариантных равновесий.
3. Разработка алгоритма прогнозирования составов жидких фаз, находящихся в невариантных равновесиях с твердыми фазами, в четырех- и пятикомпонентных водно-солевых системах.
4. Разработка способа определения составов твердых фаз, находящихся в невариантном равновесии с жидкой фазой, без проведения химического анализа твердых фаз в трех-, четырех- и пятикомпонентных системах.
5. Определение оптимальных разрезов для изучения фазовых равновесий в многокомпонентных водно-солевых системах.
6. Апробация разработанных приемов на примере исследования фазовых равновесий в четырехкомпонентной системе, осложненной образованием химического соединения и кристаллогидрата, а также в пятикомпонентной водно-солевой системе простого эвтонического типа.

### **Научная новизна работы:**

Разработан новый подход к экспериментальному исследованию фазовых равновесий в многокомпонентных водно-солевых системах в изотермических условиях, включающий: первоочередное изучение невариантных равновесий, прогнозирование составов жидких фаз, находящихся в невариантном равновесии с твердыми фазами, использование оптимальных разрезов. Для определения составов фаз, находящихся в невариантном равновесии, без проведения химического анализа твердых фаз в многокомпонентных системах разработан комбинированный способ и оптимизирован метод сечений.

Установлен конгруэнтный характер растворения химического соединения  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$  (беркент), образующийся в системе  $\text{Na}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$ . Впервые исследованы фазовые равновесия в разрезе  $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$  оптимизированным методом сечений.

Впервые изучены фазовые равновесия в пятикомпонентной водно-солевой системе  $\text{NH}_4^+ \parallel \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  оптимизированным методом сечений. Определены составы твердых фаз, находящихся в невариантном равновесии с жидкой фазой. Получены данные о составах, отвечающих моно-, ди- и тривариантным равновесиям.

**Практическая значимость работы.** Разработанный новый подход позволяет значительно уменьшить трудоемкость экспериментального исследования фазовых равновесий в многокомпонентных водно-солевых системах при определении концентрационных границ существования солей в галургической переработке полиминерального природного и технического сырья.

Впервые полученные экспериментальные данные по растворимости в системах  $\text{NH}_4^+ \parallel \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  и  $\text{Na}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$  являются справочным материалом.

Результаты исследования используются в учебном процессе при чтении лекций и проведении лабораторного практикума по курсу «Физико-химический анализ многокомпонентных водно-солевых систем» в Пермском государственном университете.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Новый подход к рациональному исследованию фазовых равновесий в многокомпонентных водно-солевых системах, включающий:

- план рационального исследования фазовых равновесий в многокомпонентных водно-солевых системах от не- к моно- и более вариантным равновесиям.
- алгоритм прогнозирования составов жидких фаз, находящихся в невариантном равновесии с твердыми фазами, в четырех- и более компонентных водно-солевых системах;
- изучение фазовых равновесий с помощью особых разрезов: изогидрических — в гетерогенной области с постоянным содержанием воды и разрезов «раствор – соли»;
- определение составов фаз, находящихся в невариантном равновесии, разработанным комбинированным способом и оптимизированным методом сечений.

2. Результаты изучения фазовых равновесий в четырехкомпонентной системе  $\text{Na}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$ .

3. Результаты изучения фазовых равновесий в пятикомпонентной системе  $\text{NH}_4^+ \parallel \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ .

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на II Всероссийской научной конференции молодых ученых и студентов (Краснодар, 2005), Международной научной конференции "Инновационный потенциал естественных наук" (Пермь, 2006), Международной научной конференции "Техническая химия. От теории к практике" (Пермь,

2008), IX – XI Краевых научно-практических конференциях студентов и молодых ученых "Химия и Экология" (Пермь, 2008 – 2010), IX Международном Курнаковском совещании по физико-химическому анализу (Пермь, 2010), Международной конференции "The XII International Conference on Properties and Phase Equilibria for Product and Process Design" (Suzhou (China), 2010).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 17 работ, в том числе 2 статьи в рекомендуемых ВАК изданиях, 2 патента на изобретение, 1 учебное пособие, 12 тезисов докладов в сборниках международных и российских научных конференций.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, выводов, списка литературы (111 наименований) и 2 приложений. Текст диссертации изложен на 175 страницах, включая 69 рисунков и 13 таблиц.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель и определены задачи исследования, изложены научная новизна, практическая значимость и основные положения, выносимые на защиту.

**Глава 1.** Литературный обзор, посвященный общим представлениям о фазовых диаграммах многокомпонентных водно-солевых систем, методам их исследования, планирования и прогнозирования.

Представленным анализом методов экспериментального изучения фазовых равновесий в водно-солевых системах определены основные возможности и ограничения существующих методов. Как правило, системы с число компонентов четыре и более исследуют методом остатков Схрейнемакерса и методом сечений. Оба метода просты в аппаратурном оформлении, а время, затрачиваемое на установления равновесия в ИСК, не превышает нескольких дней. Вместе с тем, метод остатков Схрейнемакерса и метод сечений имеют один общий недостаток — они не позволяют определять составы твердых фаз, находящихся в неинвариантном равновесии с жидкой фазой, без их химического анализа в четырех- и более компонентных системах. Развитие существующих методов и разработка новых позволит решить эту важную задачу физико-химического анализа.

**Глава 2.** Приводится характеристика использованных в работе исходных веществ. Обобщены имеющиеся литературные данные по растворимости в четырехкомпонентной системе  $\text{Na}^+||\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  при 50°C и пятикомпонентной системе  $\text{NH}_4^+||\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  при 25°C.

Четырехкомпонентная система  $\text{Na}^+||\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  при 50°C интересна тем, что в ней при данной температуре кристаллизуются новое соединение — беркеит (химическая формула —  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), конгруэнтный характер растворения которого оспаривается работами ряда авторов.

Пятикомпонентная  $\text{NH}_4^+||\text{Cl}^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  система ранее не изучена. Все соли, составляющие данную систему, имеют широкое применение и могут быть интересны для установления условий их совместной растворимости.

**Глава 3.** Рассмотрены разработанные приемы и обосновано их применение при изучении фазовых равновесий в водно-солевых системах с числом компонентов четыре и более с целью уменьшения объема эксперимента при сохранении точности получаемых данных.

Показано, что исследование фазовых равновесий в трех- и более компонентных системах необходимо начинать с определения составов фаз, находящихся в невариантном равновесии. Это позволяет выявить структуру существующих областей фазовой диаграммы и скорректировать при необходимости план дальнейшей работы.

Предложен алгоритм прогнозирования состава насыщенного раствора, находящегося в невариантном равновесии с твердыми фазами в  $N$ -компонентной ( $N > 3$ ) системе. Исходными данными для прогнозирования являются составы жидких фаз, находящихся в невариантном равновесии с твердыми фазами, в  $N-1$ -компонентных ограничивающих системах. Процедура вычисления состоит из  $(N-2)$  этапов и заключается в последовательном вычислении координат (составов) ряда промежуточных точек ( $T_1, T_2, \dots, E_N$ ) на отрезках, соединяющих составы невариантных точек в порядке уменьшения содержания в них воды.

На рисунке 1 приведен пример расчета состава насыщенного раствора ( $E_{ABCD}$ ), находящегося в невариантном равновесии с твердыми фазами А, В, С и D, пятикомпонентной системы А-В-С-D- $H_2O$ . Границами этой пятикомпонентной системы являются четырехкомпонентные системы простого эвтонического типа, в которых составы невариантных точек по уменьшению содержания воды располагаются в ряд:  $E_{ACD}$  (система А-С-D- $H_2O$ ),  $E_{BCD}$  (система В-С-D- $H_2O$ ),  $E_{ABC}$  (система А-В-С- $H_2O$ ),  $E_{ABD}$  (система А-В-D- $H_2O$ ).

Первая промежуточная точка ( $T_1$ ) делит отрезок  $E_{ACD}E_{BCD}$ , соединяющий две невариантные точки ограничивающих систем с максимальным содержанием воды ( $E_{ACD}$ ,  $E_{BCD}$ ) на две части в соотношении:

$$E_{ACD}T_1/T_1E_{BCD} = \{H_2O\}_{E_{ACD}} / \{H_2O\}_{E_{BCD}}.$$

Вторая промежуточная точка ( $T_2$ ) делит отрезок  $T_1E_{ABC}$  на две части в соотношении:  $T_1T_2/T_2E_{ABC} = \{H_2O\}_{T_1} / \{H_2O\}_{E_{ABC}}$ .

Третья промежуточная точка ( $T_3$ ) делит отрезок  $T_2E_{ABD}$  на две части в соотношении:  $T_2T_3/T_3E_{ABD} = \{H_2O\}_{T_2} / \{H_2O\}_{E_{ABD}}$ .

Последняя промежуточная точка ( $T_3$ ) является искомым предполагаемым составом насы-

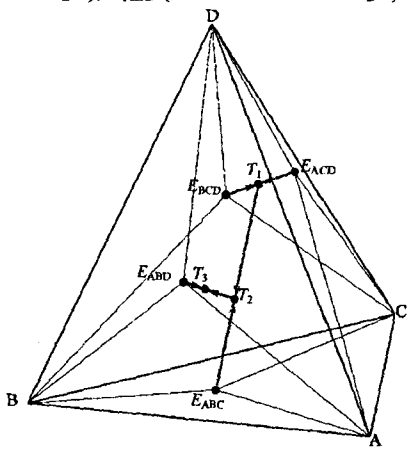


Рисунок 1 – Планирование состава невариантной точки  $E_{ABCD}$  ( $T_3$ ) в системе А-В-С-D- $H_2O$  (перспективная проекция системы на солевое основание)

щенного раствора  $E_{ABCD}$ , находящегося в инвариантном равновесии с твердыми фазами А, В, С и D.

По данным предполагаемого состава жидкой фазы, находящейся в инвариантном равновесии с твердыми фазами, рассчитываются вероятностные границы инвариантной области системы. На основе полученных данных планируют и затем экспериментально изучают инвариантные фазовые равновесия.

Для экспериментального определения составов жидких и твердых фаз, находящихся в инвариантном равновесии, составов жидких фаз на линиях инвариантного равновесия с соответствующими твердыми фазами, а также для изучения ди-, три- и более инвариантных равновесий в многокомпонентных водно-солевых системах определено два типа оптимальных разрезов — *изогидрический* и *разрез «раствор – соли»*.

Исследование *изогидрического разреза*, с постоянным содержанием воды, предложенное Н. Б. Воскобойниковым применительно к четырехкомпонентным водно-солевым системам, является универсальным приемом определения границ инвариантных фазовых областей в системах различной компонентности. В сечении изогидрического разреза находится  $(N-1)$ -вершинный симплекс в  $(N-2)$ -мерном декартовом пространстве фазовой диаграммы, где  $N$  — число компонентов в системе: двухвершинный симплекс (отрезок) в трехкомпонентной системе; трехвершинный (треугольник) — в четырехкомпонентной системе (рисунки 2 и 3); четырехвершинный (тетраэдр) — в пятикомпонентной системе (рисунок 4а) и т.д. При определении границ инвариантной области в сечении изогидрического разреза оптимальными являются разрезы, в сечениях которых исходные смеси компонентов (ИСК) составлены тремя взвешиваниями. Это справедливо для трех-, четырех- и более компонентных водно-солевых систем.

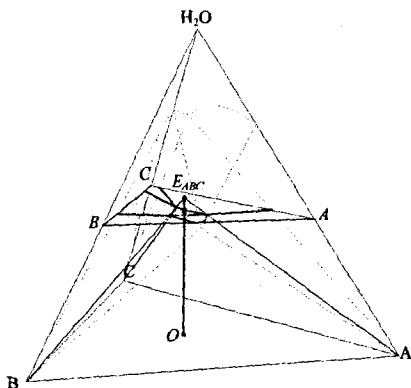


Рисунок 2 – Планирование изогидрического разреза ABC в системе А–В–С–Н<sub>2</sub>O

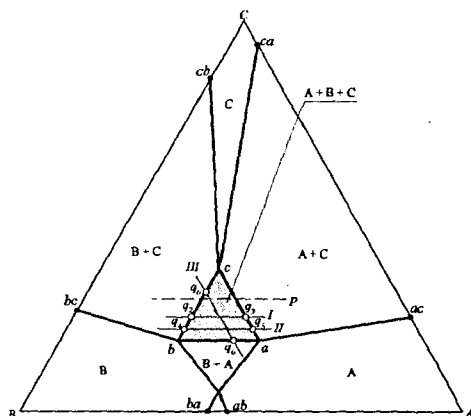


Рисунок 3 – Структура сечения изогидрического разреза ABC системы А–В–С–Н<sub>2</sub>O

В сечении  $ABC$  изогидрического разреза четырехкомпонентной системы  $A-B-C-H_2O$  (рисунке 3) разрезы  $I$  и  $II$  характеризуются постоянством содержания в них соли  $C$  и являются оптимальными для определения пары границ невариантной области  $cb$  и  $ca$ . Исходные смеси компонентов (ИСК) в сечениях  $I$  и  $II$  готовят добавлением солей  $A$  и  $B$  к раствору соли  $C$ . Разрез  $p$  с максимальным допустимым содержанием соли  $C$  в растворе для заданного изогидрического разреза изображен на рисунке 3 пунктирной линией. Сечения типа  $p$  и сечения с большим содержанием соли  $C$ , в которых составы ИСК готовят добавлением к воде исходных компонентов  $A$ ,  $B$  и  $C$ , являются неоптимальными. При переходе к пяти и более компонентным системам такая неоптимальность в выборе направления разрезов при изучении границ невариантной области приведет к значительному увеличению объема экспериментальной работы.

В сечении  $ABCD$  изогидрического разреза пятикомпонентной системы  $A-B-C-D-H_2O$  (рисунке 4б) направление разрезов  $I$  и  $II$  характеризуется постоянством содержания в них двух солей. ИСК в сечениях  $I$  и  $II$  готовят добавлением к раствору двух солей в определенном соотношении две другие соли.

Разрез «раствор – соли» направлен из вершин, отвечающих составам твердых фаз системы, на противоположащее ребро концентрационной фигуры состава. В сечении разреза находится  $n$ -вершинный симплекс, одна из вершин которого соответствует раствору (место рассеяния ребра), а другие — твердым фазам.

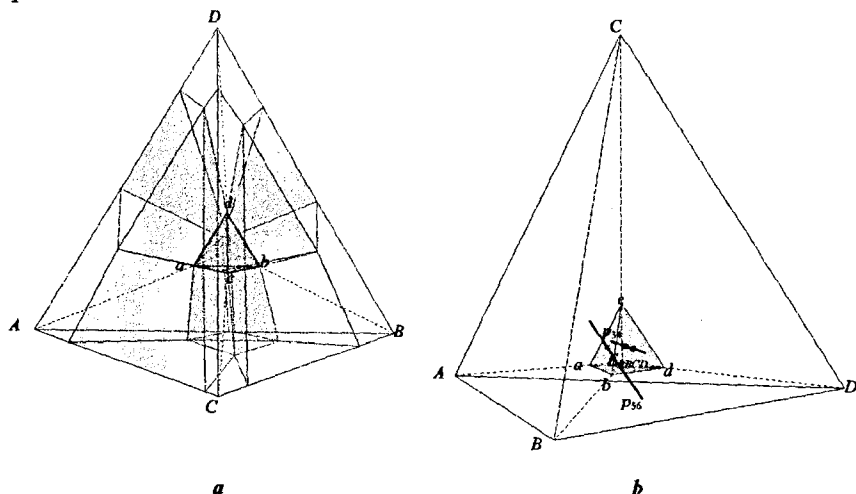


Рисунок 4 – Перспективная проекция сечения  $ABCD$  изогидрического разреза на солевое основание пятикомпонентной системы  $A-B-C-D-H_2O$  ( $a, b, c, d$  — вершины невариантной области изогидрического разреза):  
 $a$  — структура сечения;  $b$  — определение составов на границах невариантной области  $acd$  и  $bcd$  с помощью разреза  $p_{34}$  (постоянное содержание солей  $C$  и  $D$ ),  $abc$  и  $abd$  разрезом  $p_{56}$  (постоянное содержание солей  $A$  и  $B$ )



Разрез «раствор – соли», в сечении которого находится двухмерный симплекс (отрезок) позволяет установить составы на границах неинвариантной области в трех- и более компонентных системах (рисунок 5). Изучение сечений такого типа возможно, когда перспективная проекция эвтоники ( $E$ ) из вершины солевого компонента на противоположащую грань концентрационной фигуры находится в области ненасыщенных растворов и невозможно, когда она находится в гетерогенной части системы. Особенность сечений типа «раствор – соли» состоит в том, что ИСК готовят добавлением соли к раствору солей, т.е. проводится два взвешивания, что экономит время и снижает погрешность в осуществлении операций.

Применение разрезов «раствор – соли», в сечениях которых находятся трех-, четырех- и более вершинные симплексы, позволяет изучать составы, отвечающих моно-, ди-, три- и более вариантным равновесиям в многокомпонентных системах. Каждый такой симплекс является  $N-1$ -компонентной водно-солевой системой, в вершине диаграммы состояния которой вода заменена раствором соли. В четырехкомпонентной ( $N=4$ ) системе симплексом является треугольник ( $N-1=3$ , рисунок 6), в пятикомпонентной системе ( $N=5$ ) — тетраэдр ( $N-1=4$ ) и т.д. Фазовые равновесия в этих системах изучаются аналогично системам, у которых одна из вершин диаграммы состояния соответствует воде. Точки составов в разрезе отвечают равновесиям на единицу меньшей вариантности по сравнению с исходной (материнской) системой.

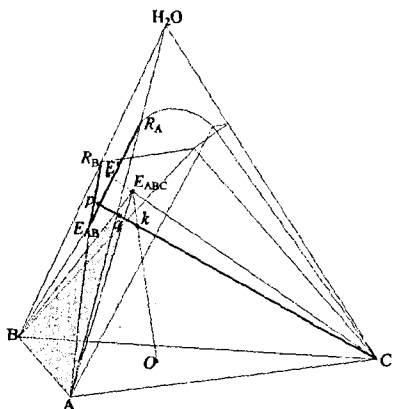


Рисунок 5 – Планирование разреза  $pC$  для определения границы неинвариантной области  $AEB$  в четырехкомпонентной системе  $A-B-C-H_2O$

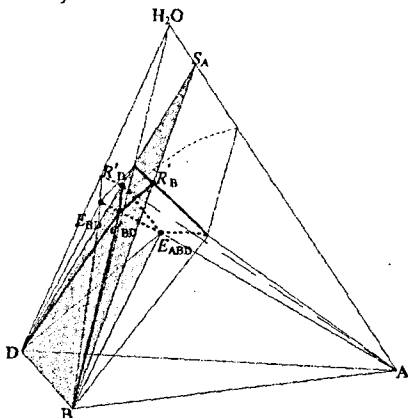


Рисунок 6 – Структура сечения в разрезе  $DS_{AB}$  при изучении линии моновариантного равновесия  $E_{BD}E_{ABD}$  в четырехкомпонентной системе  $A-B-D-H_2O$

Для определения составов твердых и жидких фаз, находящихся в неинвариантном равновесии, без проведения химического анализа твердых фаз разработан *комбинированный способ* и использован *оптимизированный метод сечений*. Оба метода просты в аппаратурном оформлении, а время установления равновесия в ИСК, как правило, не превышает 3-5 дней. Рационализация мето-

да сечений (оптимизированный метод сечений) заключается в использовании сечений оптимальных направлений, составы ИСК в которых составляются двумя или тремя взвешиваниями в трех- и более компонентных системах. На функциональной зависимости «состав – свойство» в таких сечениях одна из ветвей проходит параллельно оси составов (абсцисс) и соответствует составам насыщенных растворов. Это позволяет наиболее точно определить точку излома.

В комбинированном способе первоначально методами химического анализа определяют состав жидкой фазы ( $E$ ), находящейся в невариантном равновесии с твердыми фазами. Затем устанавливают составы равновесных твердых фаз. Для этого экспериментально определяют, как минимум, по одному составу ( $q_i$ ) на каждой границе невариантной области системы с помощью изогидрических разрезов или разрезов «раствор – соли». Границами невариантной области в пространстве фазовой диаграммы являются линии (в трехкомпонентных системах), (гипер)поверхности (при  $N > 3$ ), положения которых определяются составами насыщенного раствора ( $E$ ) и твердых фаз, находящиеся в невариантном равновесии. Состав определяемой твердой фазы предварительно вычисляют:

- по точке пересечения предельной ноды со сторонами фигуры системы (кристаллогидрат или твердые растворы);
- по точке пересечения предельных нод друг с другом (химическое соединение).

Составы точек  $q_i$  и  $E$  выражают в координатах предполагаемых равновесных твердых фаз и воды и вычисляют в них отношение концентраций соли, которой нет в донной фазе на границе невариантной области, к воде — коэффициент ( $c_i$ ). Равенство  $c_i$  в двух составах ( $q_i$  и  $E$ ) на каждой границе свидетельствует о том, что насыщенный раствор находится в невариантном равновесии с выбранными твердыми фазами.

В оптимизированном методе сечений составы твердых и жидкой фаз, находящихся в невариантном равновесии определяют по экспериментальным составам на границах невариантной области ( $q_i$ ). На каждой границе устанавливают как минимум по два состава ( $q_i$ ). Процедура вычисления предполагаемых составов равновесных твердых фаз аналогично описанной выше для комбинированного способа. Составы точек  $q_i$  выражают в координатах предполагаемых равновесных твердых фаз и воды и вычисляют в них отношение концентраций соли, которой нет в донной фазе на границе невариантной области, к воде — коэффициент ( $c_i$ ). Равенство  $c_i$  в двух составах  $q_i$  на одной границе означает, что выбранная твердая фаза, находится в невариантном равновесии с насыщенным раствором, состав которого рассчитывается по величинам  $c_i$ , определенным для каждой границы невариантной области.

Моно-, ди-, три- и более варианты равновесия рациональнее изучать после того как установлены составы всех твердых фаз в многокомпонентной системе с помощью разрезов «раствор – соли», последовательно понижая число вершин симплексов, находящихся в сечениях разрезов. Таким образом, нет необходимости в подтверждении составов твердых фаз, находящихся в невариантном равновесии с насыщенным раствором, при экспериментальном его

определении в каждом разрезе, что позволяет значительно уменьшить объем исследования. В комбинированном методе достаточно провести химический анализ жидкой фазы гетерогенного состава, располагающегося в соответствующей области кристаллизации твердых фаз. В методе сечений достаточно определить по одному составу ( $q_i$ ) на каждой границе невариантной области и по значениям  $c_i$  вычислить состав равновесной жидкой фазы.

Так, например, в шестикомпонентной системе  $A-B-C-D-F-H_2O$  состав на линии моновариантного равновесия жидкой фазы с солями  $A, B, C$  и  $D$  представлен невариантной точкой в сечении (пентагон) первичного разреза «раствор ( $S_1$ ) соли  $F$  в воде – соли  $A, B, C$  и  $D$ ». Состав, отвечающий дивариантному равновесию насыщенного раствора с солями  $A, B$  и  $C$  в шестикомпонентной системе, представлен невариантной точкой в сечении (тетраэдр) вторичного разреза «раствор ( $S_2$ ) соли  $D$  в  $S_1$  – соли  $A, B$  и  $C$ ». Состав, отвечающий тривариантному равновесию жидкой фазы с солями  $A$  и  $B$  в исходной системе  $A-B-C-D-F-H_2O$ , представлен невариантной точкой в сечении (треугольник) третичного разреза «раствор ( $S_3$ ) соли  $C$  в  $S_2$  – соли  $A$  и  $B$ ». Составы на линиях моновариантных равновесий в сечении последнего разреза отвечают тетравариантным равновесиям индивидуальных солей  $A$  и  $B$  исходной шестикомпонентной системы.

Кроме того, составы на поверхностях кристаллизации индивидуальных солей в многокомпонентных системах также можно изучать с помощью разреза «раствор – соли». В этом случае разрез направлен из состава твердой фазы, (гипер)поверхность кристаллизации которой изучается, на противоположающую грань концентрационной фигуры состава. Состав раствора планируют на отрезках, соединяющих точки перспективных проекций составов, находящихся в не- или моновариантных равновесий с твердыми фазами, из вершины твердой фазы, поверхность которой изучается, на противоположающую грань концентрационной фигуры состава с водной вершиной.

На рисунке 7 проиллюстрированы такие разрезы для определения составов  $q_i$  на поверхности кристаллизации компонента  $D$  в *четырёхкомпонентной водно-солевой системе* простого эвтонического типа  $A-B-D-H_2O$ . Функциональная зависимость «состав – свойство» в таких сечениях представлена двумя ветвями. Одна из них проходит строго параллельно оси составов (абсцисс), что позволяет наиболее точно определить точку излома.

**Глава 4.** Приведены результаты экспериментального исследования фазовых равновесий в *четырёхкомпонентной системе*  $Na^+||Cl^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}-H_2O$  при  $50^\circ C$  по методике и с применением подхода, описанных в главе 3.

**Трёхкомпонентные системы.** В ограничивающих системах  $NaCl-Na_2SO_4-H_2O$ ,  $NaCl-Na_2CO_3-H_2O$  и  $Na_2SO_4-Na_2CO_3-H_2O$  составы твердых фаз, находящиеся в невариантном равновесии с жидкой фазой, подтверждены комбинированным способом. Установлено, что в системе  $Na_2SO_4-Na_2CO_3-H_2O$  образующееся химическое соединение ( $Na_2CO_3 \cdot 2Na_2SO_4$ ) растворяется конгруэнтно. Фазовые равновесия в разрезе  $NaCl-Na_2CO_3 \cdot 2Na_2SO_4-H_2O$  изучены оптимизированным методом сечений (рисунок 8), система имеет простой эвтонический тип, в которой наблюдается высаливание беркеита хлоридом натрия.

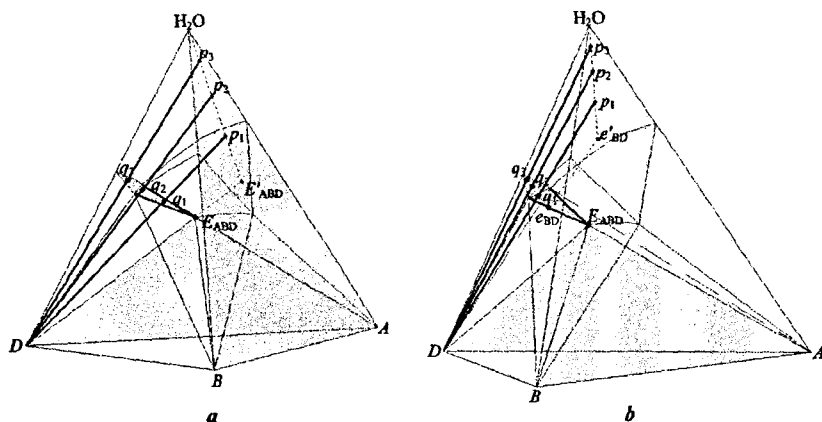


Рисунок 7 – Планирование составов раствора  $p_i$  в сечениях «раствор - соли» при определении составов  $q_i$  на поверхности кристаллизации компонента D в системе A-B-D-H<sub>2</sub>O: a — на отрезке E'ABD-H<sub>2</sub>O, b — на отрезке e'DB-H<sub>2</sub>O, где E'ABD и e'DB — проекции точек, отвечающих составам неон- (E'ABD) и моновариантным (e'DB) равновесиям на грань A-B-D-H<sub>2</sub>O

**Четырехкомпонентная система.** Оптимизированным методом сечений уточнены составы тройко насыщенных растворов E<sub>1</sub>, находящегося в невариантном равновесии с хлоридом натрия, сульфатом натрия и беркеитом, и E<sub>2</sub>, находящегося в равновесии с хлоридом натрия, моногидратом карбоната натрия и беркеитом. Составы равновесных твердых фаз подтверждены комбинированным способом.

Конгруэнтный характер растворения беркеита установлен путем определения эвтонического характера тройко насыщенных растворов системы и исследованием фазовых равновесий в разрезе NaCl-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-2Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O. Это позволило триангулировать исходную четырехкомпонентную систему на две подсистемы, каждая из которых имеет простой эвтонический тип.

В первой подсистеме NaCl-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-2Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O изучена линия моновариантного равновесия жидкой фазы с беркеитом и сульфатом натрия, во второй подсистеме NaCl-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-2Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O определены составы жидких фаз, находящихся в равновесии с беркеитом и хлоридом натрия. Получены данные на поверхностях кристаллизации беркеита, хлорида и сульфата натрия.

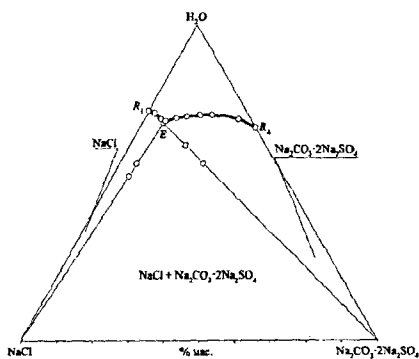


Рисунок 8 – Фазовые равновесия в системе NaCl - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·2Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O при 50°C

**Глава 5.** Приведены результаты исследования фазовых равновесий в пятикомпонентной водно-солевой системе  $\text{NH}_4^+ \parallel \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  при 25°C по методике и с применением подходов, описанных в главе 3.

**Трехкомпонентные системы.** Проведено исследование 6 трехкомпонентных систем, все они относятся к системам простого эвтонического типа. В четырех системах  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  составы твердых фаз, находящихся в невариантном равновесии с эвтоническими растворами, подтверждены комбинированным способом. Кроме того, получены дополнительные составы на линиях моновариантного равновесия в системе  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ . В системах  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  подтверждены составы равновесных твердых фаз и уточнены составы эвтонических растворов оптимизированным методом сечений. В этих системах получены дополнительные составы на линиях моновариантного равновесия.

**Четырехкомпонентные системы.** Исследованы ограничивающие четырехкомпонентные водно-солевые системы, все они относятся к системам простого эвтонического типа. Экспериментальному изучению невариантных равновесий предшествовало прогнозирование состава трехкратно насыщенного раствора. Составы фаз, находящихся в невариантном равновесии, установлены оптимизированным методом сечений. В системе  $\text{NH}_4^+ \parallel \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  определены составы на линиях моновариантного равновесия, рассчитана сетка изогидр на поверхности кристаллизации сульфата натрия. В системе  $\text{NH}_4^+ \parallel \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  получены данные о составе на линии двойного насыщения жидкой фазы гидрофосфатом и дигидрофосфатом аммония.

**Пятикомпонентная система.** Исследованы фазовые равновесия в системе  $\text{NH}_4^+ \parallel \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  оптимизированным методом сечений по методике и с использованием оптимальных разрезов, описанных в главе 3. Экспериментальному изучению невариантных равновесий предшествовало прогнозирование состава четырехкратно насыщенного раствора. Алгоритм вычисления предполагаемого состава невариантной точки ( $E_{ABCD}$ ) в системе  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(\text{A}) - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4(\text{B}) - \text{NH}_4\text{Cl}(\text{C}) - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{D}) - \text{H}_2\text{O}$ , гранями которой являются четырехкомпонентные системы простого эвтонического типа, проиллюстрирован на рисунке 1. Вычисленный (спрогнозированный) состав  $E_{ABCD}$  и определенный экспериментально  $E_{ABCD\text{exp}}$  представлены в таблице 1. Максимальная ошибка прогнозирования состава насыщенного раствора, находящегося в невариантном равновесии с твердыми фазами, в пятикомпонентной системе составила 2% мас. по одному из компонентов. Система  $\text{NH}_4^+ \parallel \text{HPO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  при 25°C имеет простой эвтонический тип. Структура сечения изогидрического разреза системы (рисунок 4а) позволяет различить области кристаллизации индивидуальных солевых компонентов, шесть областей совместной кристаллизации двух солей, четыре поля совместной кристаллизации трех солей и одну область, отвечающую невариантному равновесию. Экспериментально установлены составы, отвечающие моно-, ди- и тривариантным равновесиям.

Таблица 1 – Составы насыщенных растворов при 25°C в системе  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(\text{A})\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4(\text{B})\text{--}\text{NH}_4\text{Cl}(\text{C})\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{D})\text{--}\text{H}_2\text{O}$

Точка	Состав насыщенного раствора, % мас.					Донная фаза
	A	B	C	D	H <sub>2</sub> O	
$E_{\text{ABCD exp}}$	12,85	17,55	7,72	16,51	45,38	A+B+C+D
$E_{\text{ABCD}}$	14,66	18,69	5,68	16,18	44,79	то же

## ВЫВОДЫ

1. Разработан новый подход к изучению фазовых равновесий в многокомпонентных водно-солевых системах, включающий: рациональный план исследования; алгоритм прогнозирования составов жидких фаз, находящихся в невариантном равновесии с твердыми фазами; оптимальные разрезы — «*раствор – соли*» и *изогидрические разрезы*; способы определения составов фаз, находящихся в невариантном равновесии, без проведения химического анализа твердых фаз — комбинированный способ и оптимизированный метод сечений.

2. Разработанные приемы апробированы на примере исследования фазовых равновесий в четырехкомпонентной системе  $\text{Na}^+||\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}\text{--}\text{H}_2\text{O}$  при 50°C. Полученные данные хорошо согласуются с литературными. Составы твердых фаз, находящихся в невариантных равновесиях с жидкими фазами, подтверждены комбинированным способом. Доказан конгруэнтный характер растворения химического соединения  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ , образующийся в системе. Впервые исследованы фазовые равновесия в разрезе  $\text{NaCl--Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$  при 50°C оптимизированным методом сечений.

3. Впервые экспериментально изучены фазовые равновесия в одной пятикомпонентной  $(\text{NH}_4^+||\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}\text{--}\text{H}_2\text{O})$ , трех четырехкомпонентных водно-солевых системах при 25°C  $(\text{NH}_4^+||\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{Cl}^-\text{--}\text{H}_2\text{O})$ ,  $(\text{NH}_4^+||\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-\text{--}\text{H}_2\text{O})$  и  $(\text{NH}_4^+||\text{HPO}_4^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-\text{--}\text{H}_2\text{O})$  оптимизированным методом сечений. В системе  $\text{NH}_4^+||\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{SO}_4^{2-}\text{--}\text{H}_2\text{O}$  при 25°C впервые исследованы линии моновариантных равновесий, построена сетка изогидр на поверхности кристаллизации сульфата аммония. Подтверждены составы твердых фаз, находящихся в невариантных равновесиях с жидкими фазами, в ограничивающих трехкомпонентных системах.

**Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:**

17. *Кистанова Н.С., Мазунин С.А., Фролова С.И.* Комбинированный способ изучения растворимости и определения составов равновесных твердых фаз, насыщающих эвтонические растворы, в системе  $\text{NaCl--Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$  при 50°C // Журнал физической химии. — 2010. — Т. 84. — № 11. — С. 2197-2200.

18. *Шишкин С.А., Кистанова Н.С., Мазунин С.А.* Изучение поверхностей кристаллизации солевых компонентов системы  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  при 25°C методом сечений // *Химия. Экология. Биотехнология*: 20-21 апр. 2011 г. — Пермь: Изд-во Пермс. гос. техн. ун-та, 2011. — С. 81-82.
19. *Kistanova N., Vasyanin A., Zubarev M., Mazunin S.* Assessment of invariant points in multicomponent water-salt systems // *The XII International Conference on Properties and Phase Equilibria for Product and Process Design, Suzhou (China)*. J. Conf. Abs. — 2010. — P. 187.
20. *Кистанова Н.С., Мазунин С.А., Фролова С.И.* Развитие комбинированного метода изучения водно-солевых систем // *Студент и научно-технический прогресс: материалы XLVIII международной научной студенческой конференции*, 10-14 апр. 2010 г. — Новосибирск : Изд-во Новосибирский гос. ун-т., 2010. — С. 149.
21. *Кистанова Н.С., Мазунин С.А., Фролова С.И., Блинов А.С.* Определение составов тройного невариантного раствора и его насыщающих равновесных твердых фаз в системе  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$  при 25°C // *Вестник Тамбовского государственного университета. Серия: «Естественные и технические науки»*. — 2010. — Т. 16. — № 4. — С. 863-869.
22. *Кистанова Н.С., Чеснокова А.Д., Мазунин С.А.* Определение состава невариантного раствора в системе  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-NH}_4\text{Cl-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  при 25°C // *Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы : материалы региональной молодежной научно-практической конференции с международным участием*, 13-15 мая 2010 г. — Улан-Удэ : Изд-во Бурятского гос. ун-та, 2010. — С. 27-28.
23. *Шишкин С.А., Кистанова Н.С., Блинов А.С., Мазунин С.А.* Особенности прогнозирования составов невариантных растворов в системах  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-NH}_4\text{Cl-(NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$  при 25°C // *Химия. Экология. Биотехнология*: 21-22 апр. 2010 г. — Пермь: Изд-во Пермс. гос. техн. ун-т, 2010. — С. 106-109.
24. *Кистанова Н.С., Чеснокова А.Д., Мазунин С.А.* Прогнозирование состава невариантного раствора в системе  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-NH}_4\text{Cl-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  при 25°C // *Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы : материалы региональной молодежной научно-практической конференции с международным участием*, 13-15 мая 2010 г. — Улан-Удэ : Изд-во Бурятского гос. ун-та, 2010. — С. 25-26.
25. *Кистанова Н.С., Мазунин С.А., Фролова С.И.* Прогнозирование составов многократно насыщенных невариантных растворов // *IX Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу*: 5-9 июля 2010 г. — Пермь: Изд-во Пермс. гос. ун-т, 2010. — С. 52.
26. *Лемешева И.В., Мокрушина О.С., Кистанова Н.С., Фролова С.И.* Методика синтеза моногидрата карбоната натрия на основе диаграммы растворимости // *Студент и научно-технический прогресс : материалы XLVII международной научной студенческой конференции*, 11-15 апр. 2009 г. — Новосибирск: Изд-во Новосибирский гос. ун-т, 2009. — С. 130.

10

11. Пат. 2324933 Российская Федерация, МПК<sup>SI</sup> G 01 N 33/18, G 01 N 31/00. «Способ изучения растворимости в многокомпонентных водно-солевых системах» / Мазунин С.А., Фролова С.И., Кистанова Н.С.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Пермск. гос. ун-т. — №2007109333/04; заявл. 15.03.2007; опубл. 20.05.2008, Бюл. №14. — 10 с.

12. Пат. 2324932 Российская Федерация, МПК<sup>SI</sup> G 01 N 33/18, G 01 N 31/00. «Способ определения составов равновесных твердых фаз в многокомпонентных водно-солевых системах» / Мазунин С.А., Фролова С.И., Кистанова Н.С.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Пермск. гос. ун-т. — №2007109332/04; заявл. 15.03.2007; опубл. 20.05.2008, Бюл. №14. — 13 с.

13. Кистанова Н.С., Мазунин С.А., Фролова С.И. Разработка нового метода изучения растворимости в многокомпонентных водно-солевых системах // Техническая химия. От теории к практике : материалы международной конференции, 8-12 сент. 2008 г. В 3 т. — Пермь, 2007. — Т. 2. — С. 140-144.

14. Кистанова Н.С., Мазунин С.А., Фролова С.И. Комбинированный метод изучения растворимости в тройных водно-солевых системах // Экология России и сопредельных территорий : материалы XIII международной экологической студенческой конференции, 2008 г. — Новосибирск : Изд-во Новосибирский гос. ун-т, 2008. — С. 90-91.

15. Кистанова Н.С., Мазунин С.А., Фролова С.И. Оптимизация исследования многокомпонентных водно-солевых систем прогностическим методом // Наука и инновации XXI века : материалы VII окружной конференции молодых ученых, 23-24 нояб. 2006 г. В 2 т. — Сургут : Изд-во СурГУ, 2007. — Т. 1. — С. 112-114. — ISBN 5-89545-231-0.

16. Кистанова Н.С., Мазунин С.А., Фролова С.И. Оптимизация исследования многокомпонентных водно-солевых систем методом сечений // Наука и инновации XXI века : материалы VII окружной конференции молодых ученых, 23-24 нояб. 2006 г. В 2 т. — Сургут : Изд-во СурГУ, 2007. — Т. 1. — С. 110-112. — ISBN 5-89545-231-0.

Подписано в печать 21.09.2011. Формат 60x84/16  
Усл. печ. л. 0,93. Тираж 100 экз. Заказ 291.

614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15  
Типография ПГНИУ