

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ K,Ca//SO<sub>4</sub>,HCO<sub>3</sub>,F-H<sub>2</sub>O ПРИ 25 °С****И. Джабборов, Л. Солиев, И. Низомов, Д. Мусоджонова**

Идибек Джабборов, Лутфулло Солиев, Исохон Низомов\*, Джамила Мусоджонова  
Кафедра общей и неорганической химии, Таджикский государственный педагогический университет  
им. С. Айни, пр. Рудаки, 121, Душанбе, Республика Таджикистан, 733740  
E-mail: soliev.lutfullo@yandex.com, Isokhon@mail.ru\*, musojonova-j@mail.ru

*В статье рассмотрены результаты исследования по определению возможных фазовых равновесий на геометрических образах пятикомпонентной взаимной водно-солевой системе из сульфатов, гидрокарбонатов, фторидов калия и кальция при 25 °С с последующим построением её диаграммы фазового комплекса. Знание закономерностей определяющих строение фазового комплекса данной системы, необходимо не только для получения новых научных данных как справочный материал, но и для того, чтобы способствовать созданию оптимальных условий для утилизации жидких отходов промышленного производства алюминия, содержащих составляющих данную систему соли. Для решения поставленной задачи нами использован метод трансляции, который основан на положении, согласно которому размерность геометрических образов диаграммы исходной (частной) системы при добавлении последующего компонента увеличивается на единицу, за счет его концентрации, т.е. трансформируются. Так как исследуемая пятикомпонентная система состоит из пяти частных четырёхкомпонентных систем, то добавление в любую из них пятого компонента сопровождается трансформацией геометрических образов всех пяти четырёхкомпонентных систем. Трансформированные геометрические образы согласно своим топологическим свойствам транслируются на уровень пятикомпонентного состава. На уровне пятикомпонентного состава трансформированные геометрические образы, с соблюдением правила фаз Гиббса, взаимно пересекаются, образуя при этом геометрические образы данного уровня компонентности. Исследование фазовых равновесий пятикомпонентной водно-солевой взаимной системы из сульфатов, гидрокарбонатов, фторидов калия и кальция и построение её диаграммы фазового комплекса методом трансляции (при 25 °С) показало, что она характеризуется наличием пятнадцати дивариантных полей, тринадцати моновариантных кривых и четырёх невариантных точек. На основании полученных данных впервые построена полная замкнутая фазовая диаграмма исследованной системы, и для удобства её чтения фрагментирована по областям дивариантных равновесий.*

**Ключевые слова:** система, метод трансляции, фазовые равновесия, компоненты, диаграмма, геометрические образы, невариантные точки, моновариантные кривые, дивариантные поля

**PHASE EQUILIBRIA IN SYSTEM K,Ca//SO<sub>4</sub>,HCO<sub>3</sub>,F-H<sub>2</sub>O AT 25 °C****I. Jabborov, L. Soliev, I. Nizomov, J. Musojonova**

Idibec Jabborov, Lutfullo Soliev, Isohon Nizomov\*, Jamila Musojonova  
Department of General and Inorganic Chemistry, Tajik Pedagogical University named after S. Aini, Rudaki  
ave., 121, Dushanbe, 733740, Tajikistan  
E-mail: soliev.lutfullo@yandex.com, Isokhon@mail.ru\*, musojonova-j@mail.ru

*The article describes a study on the identification of possible phase equilibria in mutual geometrical images of five-component system of water and salt from sulfates, bicarbonates, potassium and calcium fluoride at 25 °C, followed by the construction of its phase diagram complex. Knowledge of the laws governing the structure of the phase complex of this system is necessary not only to obtain*

*new scientific data as reference material, but also to contribute to the creation of optimal conditions for the utilization of liquid wastes of aluminum industrial production containing the system of salts that make up this system. To solve the problem, we used the translation method, which is based on the position according to which the dimension of the geometric images of the diagram of the original (private) system increases by one by adding a subsequent component, due to its concentration, i.e. are transformed. Since the investigated five-component system consists of five particular four-component systems, the addition of the fifth component to any of them is accompanied by transformations of the geometric images of all five four-component systems. Transformed geometric images according to their topological properties are broadcasted to the level of a five-component composition. At the level of the five-component composition, the transformed geometric images, in accordance with the Gibbs phase rule, intersect each other forming geometric images of a given level of componentness. Investigation of phase equilibria five-component water-salt reciprocal system of sulfates, bicarbonates, potassium and calcium fluorides and construction of its phase diagram with complex translation method (at 25 °C) showed that it is characterized by fifteen divariant fields, thirteen monovariant curves, and four invariant points. On the basis of the obtained data, the complete closed phase diagram of the investigated system was constructed for the first time and, for the convenience of its reading, it is fragmented by the regions of divariant equilibria.*

**Key words:** system: translation method, phase equilibria, components, diagram, geometrical images, non-variants points, monovariant lines, divariant fields

**Для цитирования:**

Джабборов И., Солиев Л., Низомов И., Мусоджоннова Д. Фазовые равновесия в системе К,Са//SO<sub>4</sub>,HCO<sub>3</sub>,F-H<sub>2</sub>O при 25 °С. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 3. С. 26–30

**For citation:**

Jabborov I., Soliev L., Nizomov I., Musojonova J. Phase equilibria in system K,Ca//SO<sub>4</sub>,HCO<sub>3</sub>,F-H<sub>2</sub>O at 25 °C. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 3. P. 26–30

Закономерности фазовых равновесий в системе К,Са//SO<sub>4</sub>,HCO<sub>3</sub>,F-H<sub>2</sub>O определяют условия галургической переработки природных и технических объектов, содержащих сульфаты, гидрокарбонаты, фториды калия и кальция. В частности, жидкие отходы промышленного производства алюминия характеризуются содержанием перечисленных солей [1-3]. Следовательно, знание строения диаграмм фазовых равновесий пятикомпонентной системы К,Са//SO<sub>4</sub>,HCO<sub>3</sub>,F-H<sub>2</sub>O, составляющих ее четырех- и трехкомпонентных систем кроме теоретического имеет также важное прикладное значение.

В данной работе приведены результаты исследования фазовых равновесий в системе К,Са//SO<sub>4</sub>,HCO<sub>3</sub>,F-H<sub>2</sub>O при 25 °С методом трансляции [4-5], который вытекает из принципа совместности элементов строения частных n-компонентных систем с элементами строения общей n+1 компонентной системы в одной диаграмме.

Прогрессивность и актуальность использования метода трансляции для исследования многокомпонентных систем были подтверждены при прогнозировании фазовых равновесий и построения фазовых диаграмм ряда других пятикомпонентных, а также фрагментов шестикомпонентной системы [6-9].

*Таблица 1*

**Фазовый состав невариантных точек системы К,Са//SO<sub>4</sub>,HCO<sub>3</sub>,F-H<sub>2</sub>O при 25 °С на уровне четырехкомпонентного состава**

**Table 1. The phase composition of non-variant points of K,Ca//SO<sub>4</sub>,HCO<sub>3</sub>,F-H<sub>2</sub>O system at 25 °C on the level of four-component composition**

Нонвариантная точка	Фазовый состав осадков	Нонвариантная точка	Фазовый состав осадков
Система K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -KHCO <sub>3</sub> -KF-H <sub>2</sub> O		Система К,Са//SO <sub>4</sub> ,HCO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O	
E <sub>1</sub> <sup>4</sup>	Ар + Кб + Кц	E <sub>6</sub> <sup>4</sup>	Сн + Ар + Кц
Система CaSO <sub>4</sub> -Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CaF <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O		E <sub>7</sub> <sup>4</sup>	Сн + Гп + СаГ
E <sub>2</sub> <sup>4</sup>	Гп + СаГ + Фо	E <sub>8</sub> <sup>4</sup>	Сн + СаГ + Кц
Система К,Са//SO <sub>4</sub> ,F-H <sub>2</sub> O		Система К,Са//HCO <sub>3</sub> ,F-H <sub>2</sub> O	
E <sub>3</sub> <sup>4</sup>	Ар + Кб + Сн	E <sub>9</sub> <sup>4</sup>	СаГ + Кц + Кб
E <sub>4</sub> <sup>4</sup>	Сн + Фо + Гп	E <sub>10</sub> <sup>4</sup>	СаГ + Фо + Кб
E <sub>5</sub> <sup>4</sup>	Сн + Фо + Кб		

Исследуемая пятикомпонентная система включает следующие четырехкомпонентные системы:  $K_2SO_4$ - $KHCO_3$ - $KF$ - $H_2O$ ;  $K, Ca//SO_4, F$ - $H_2O$ ;  $K, Ca//SO_4, HCO_3$ - $H_2O$ ;  $K, Ca//HCO_3, F$ - $H_2O$  и  $CaSO_4$ - $Ca(HCO_3)_2$ - $CaF_2$ - $H_2O$ . Нонвариантные точки, характеризующие эти четырехкомпонентные системы, и соответствующие этим точкам равновесные твердые фазы при 25 °С заимствованы из [10] и скомпонованы в табл. 1.

В табл. 1 приняты следующие условные обозначение: Сн – сингенит  $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$ ; Ар – арканит  $K_2SO_4$ ; Кц – калицитинит  $KHCO_3$ ; Гп – гипс  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ; СаГ – кальций гидрокарбонат  $Ca(HCO_3)_2$ ; Фо – флюорит  $CaF_2$ ; Кб – кароббиит  $KF$ .

В табл. 1 и далее буквой Е обозначена нонвариантная точка с верхним индексом, указывающим на кратность точки (компонентность системы), и нижним индексом, указывающим на ее порядковый номер.

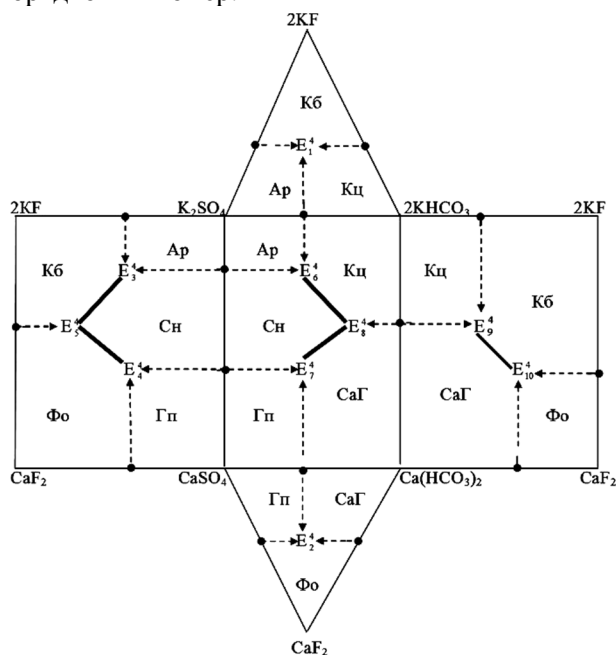


Рис. 1. «Развертка» солевой части диаграммы фазовых равновесий изотермы 25 °С системы  $K, Ca//SO_4, HCO_3, F-H_2O$  на уровне четырехкомпонентного состава

Fig. 1. Scanning of the salt part of the diagram of phase equilibria of the 25 °C isotherm of system  $K, Ca//SO_4, HCO_3, F-H_2O$  at the level of a four-component composition

На рис. 1 приведена «развертка» солевой части диаграммы фазовых равновесий пятикомпонентной системы  $K, Ca//SO_4, HCO_3, F-H_2O$  при 25 °С на уровне четырехкомпонентного состава. На рис. 1 положения геометрических образов диаграммы (точки, кривые, поля) нанесены схематически, без увязки их с координатным остовом. Однако, при этом сохраняется достаточная информативность

построенной диаграммы: общее количество геометрических образов и их взаимное расположение, согласно основным принципам физико-химического анализа и правилу фаз Гиббса.

Чтобы построенную диаграмму использовать как основу (матрицу) для нанесения на ней элементов строения исследуемой системы на уровне пятикомпонентного состава (согласно принципу совместимости), которые формируются при трансляции геометрических образов уровня четырехкомпонентного состава, необходимо объединять идентичные поля кристаллизации. После завершения такой операции получим схематическую диаграмму изотермы 25 °С системы  $K, Ca//SO_4, HCO_3, F-H_2O$ , которая представлена на рис. 2.

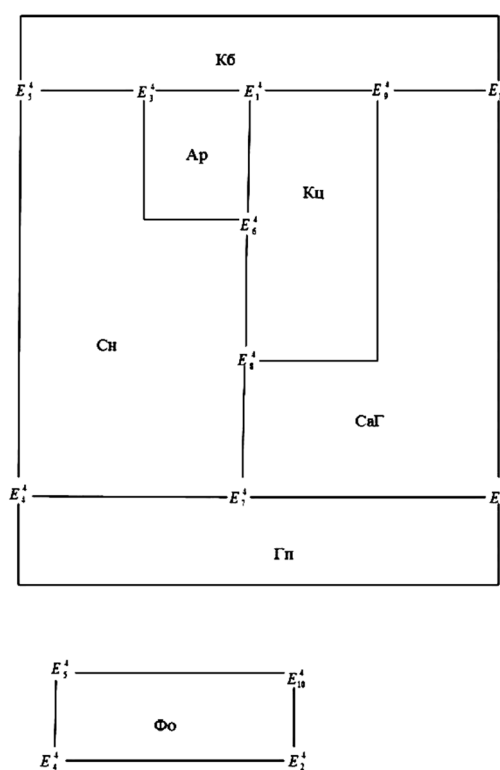
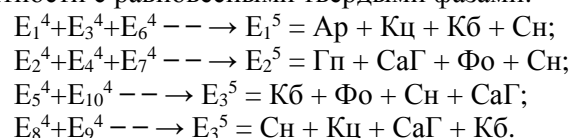


Рис. 2. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы  $K, Ca//SO_4, HCO_3, F-H_2O$  при 25 °С на уровне четырехкомпонентного состава, построенная методом трансляции

«Сквозная» [5] трансляция нонвариантных точек уровня четырехкомпонентного состава на уровень пятикомпонентного состава, дает следующие нонвариантные точки этого уровня компонентности с равновесными твердыми фазами:



На рис. 3 представлена полная замкнутая схематическая диаграмма фазовых равновесий системы  $K, Ca//SO_4, HCO_3, F-H_2O$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , построенная методом трансляции.

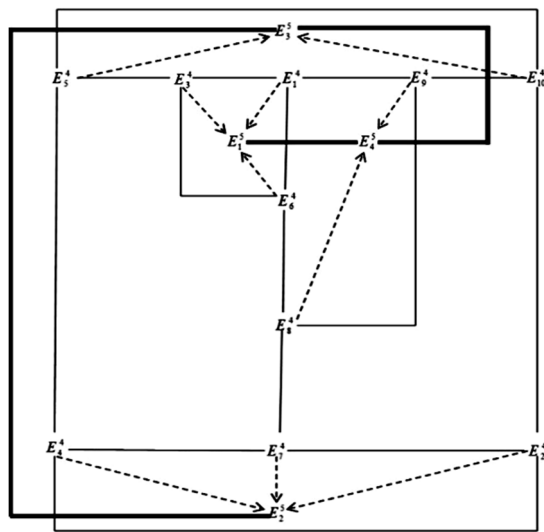
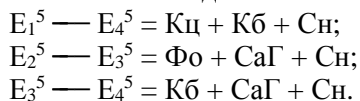


Рис. 3. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы  $K, Ca//SO_4, HCO_3, F-H_2O$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  на уровне пятикомпонентного состава, построенная методом трансляции  
 Fig. 3. Schematic diagram of phase equilibria of the system  $K, Ca//SO_4, HCO_3, F-H_2O$  at  $25\text{ }^\circ\text{C}$  at the level of a five-component composition constructed by the translation method

Таким образом, анализ построенной диаграммы показывает, что для исследуемой системы при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  на уровне пятикомпонентного состава кроме 4 невариантных точек характерно также наличие 13 моновариантных кривых и 15 дивариантных полей. Моновариантные кривые имеют двойную природу образования. Одни из них образованы в результате трансляции невариантных точек уровня четырехкомпонентного состава на уровень пятикомпонентного состава. Они на диаграмме отмечены пунктирными линиями, а направления трансляции указаны стрелками. Их количество равно количеству невариантных точек уровня четырехкомпонентного состава, а фазовый состав осадков идентичен фазовому составу осадков соответствующих транслированных четверных точек. Другие моновариантные кривые проходят между невариантными точками уровня пятикомпонентного состава (их 3), они отмечены толстыми сплошными линиями и характеризуются следующим фазовым составом осадков:



В табл. 2 приведены перечень и контуры дивариантных полей изотермы  $25\text{ }^\circ\text{C}$  системы  $K, Ca//SO_4, HCO_3, F-H_2O$ , обнаруженные методом трансляции.

Таблица 2

Перечень и контуры полей двунасыщения системы  $K, Ca//SO_4, HCO_3, F-H_2O$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , найденные методом трансляции

Table 2. The list and contours of the bi-saturation of the  $K, Ca//SO_4, HCO_3, F-H_2O$  system at  $25\text{ }^\circ\text{C}$  found by the translation method

Равновесные твердые фазы полей	Контуры полей на диаграмме (рис. 3)	Равновесные твердые фазы полей	Контуры полей на диаграмме (рис. 3)
1	2	3	4
Kб + Ap	$E_1^4 \text{---} E_1^5$ $E_3^4 \text{---} E_1^5$	Фo + Cн	$E_4^4 \text{---} E_2^5$ $E_5^4 \text{---} E_3^5$
Ap + Kц	$E_1^4 \text{---} E_1^5$ $E_6^4 \text{---} E_1^5$	Cн + Гп	$E_4^4 \text{---} E_2^5$ $E_7^4 \text{---} E_2^5$
Kц + Kб	$E_1^4 \text{---} E_1^5$ $E_9^4 \text{---} E_4^5$	Kб + Фo	$E_5^4 \text{---} E_3^5$ $E_{10}^4 \text{---} E_3^5$
Фo + Гп	$E_2^4 \text{---} E_2^5$ $E_4^4 \text{---} E_2^5$	Kц + Cн	$E_6^4 \text{---} E_1^5$ $E_8^4 \text{---} E_4^5$
Гп + CaГ	$E_2^4 \text{---} E_2^5$ $E_7^4 \text{---} E_2^5$	Cн + CaГ	$E_7^4 \text{---} E_4^5$ $E_8^4 \text{---} E_4^5$
CaГ + Фo	$E_2^4 \text{---} E_2^5$ $E_{10}^4 \text{---} E_3^5$	Kц + CaГ	$E_8^4 \text{---} E_4^5$ $E_9^4 \text{---} E_4^5$
Kб + Cн	$E_3^4 \text{---} E_2^5$ $E_5^4 \text{---} E_3^5$	CaГ + Kб	$E_9^4 \text{---} E_4^5$ $E_{10}^4 \text{---} E_3^5$
Ap + Cн	$E_3^4 \text{---} E_1^5$ $E_6^4 \text{---} E_1^5$		

Анализ фазового состава дивариантных полей показывает, что сингенит (Cн) образует наибольшее число дивариантных полей совместной кристаллизации (6 из 15) с другими равновесными твердыми фазами исследуемой системы. Это указывает на значительное простираение поля кристаллизации сингенита (Cн), как равновесной фазы исследуемой системы при  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . На рис. 4 представлен фрагмент построенной методом трансляции диаграммы фазовых равновесий системы  $K, Ca//SO_4, HCO_3, F-H_2O$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  в области кристаллизации сингенита. Как видно из рис. 4, сингенит, как равновесная фаза исследуемой системы

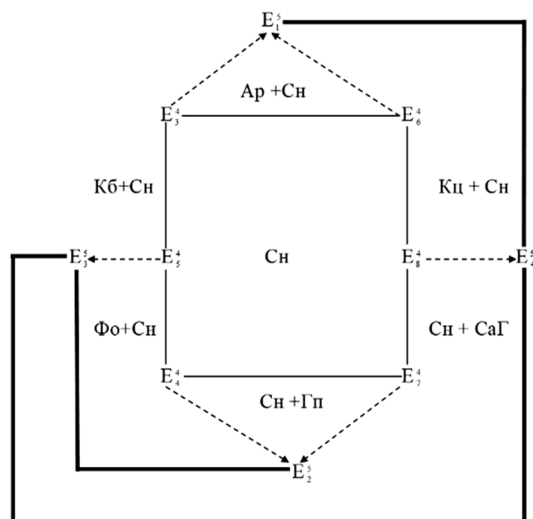


Рис. 4. Фрагмент схематической диаграммы фазовых равновесий системы  $K,Ca//SO_4,HCO_3,F-H_2O$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  в области парогенеза сингенита ( $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$ ) с другими фазами  
Fig. 4. The fragment of the schematic diagram of the phase equilibria of the system  $K,Ca//SO_4,HCO_3,F-H_2O$  at  $25\text{ }^\circ\text{C}$  in the region of the paragenesis of syngenite ( $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$ ) with other phases

при  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , участвует в формировании: одного дивариантного поля уровня четырехкомпонентного и 6 дивариантных полей уровня пятикомпонентного составов; 6 моновариантных кривых уровня четырехкомпонентного и 9 моновариантных кривых уровня пятикомпонентного составов; 6 невариантных точек уровня четырехкомпонентного и 4 невариантных точек уровня пятикомпонентного составов.

Полученные методом трансляции данные показывают, что для системы  $K,Ca//SO_4,HCO_3,F-H_2O$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  для уровней четырех- и пятикомпонентного составов характерны следующие количества геометрических образов: дивариантные поля (А), моновариантные кривые (Б) и невариантные точки (С):

Геометрические образы	А	Б	С
Уровень четырехкомпонентного состава	7	14	10
Уровень пятикомпонентного состава	15	13	4

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мирсаидов У.М., Исмайтинов М.Э., Сафиев Х.С. Проблемы экологии и комплексная переработка минерального сырья и отходов производства. Душанбе: Дониш. 1999, 53 с.
2. Эрматов А.Г., Мирсаидов У.М., Сафиев Х.Х., Азизов Б. Утилизация отходов производства алюминия. Душанбе: изд. АН РТ. 2006. 62 с.
3. Азизов Б.С., Сафиев Х.С., Рузиев Д.Р. Комплексная переработка отходов производства алюминия. Душанбе: Эр-граф. 2005. 149 с.
4. Солиев Л. Прогнозирование строения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных водно-солевых систем методом трансляции. М. 1987. 28 с. Деп. в ВИНТИ АН СССР 20.12.87г. № 8990-В 87.
5. Солиев Л. Прогнозирование фазовых равновесий в многокомпонентной системе морского типа методом трансляции. Кн. 1. Душанбе: ТГПУ. 2000. 247 с.
6. Солиев Л., Усмонов М. Фазовые равновесия в системе  $Na,Ca//SO_4,CO_3,HCO_3-H_2O$  при  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . *Ж. неорг. хим.* 2013. Т. 58. № 4. С. 530-534.
7. Солиев Л., Нури В., Авлоев Ш. Фазовые равновесия в системе  $Na,Ca//SO_4,HCO_3,F-H_2O$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . *Ж. неорг. хим.* 2014. Т. 59. № 3. С. 421-425.
8. Солиев Л. Фазовые равновесия в системе  $Na,K,Mg,Ca//SO_4,Cl-H_2O$  при  $50\text{ }^\circ\text{C}$  в области кристаллизации сильвина. *Ж. неорг. хим.* 2015, Т. 60. № 8. С. 1110-1116.
9. Солиев Л. Фазовые равновесия в системе  $Na,K,Mg,Ca//SO_4,Cl-H_2O$  при  $50\text{ }^\circ\text{C}$  в области кристаллизации полигалита. *Ж. неорг. хим.* 2016. Т. 61. № 4. С. 534-540.
10. Справочник экспериментальные данные по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. 2004. Том 2. Кн. 1-2. 1248 с.

#### REFERENCES

1. Mirsaidov U.M., Ismatdinov M.E., Safiev Kh.S. Ecology problems and complex processing of primary raw materials and wastes. Dushanbe: Donish. 1999. 53 p. (in Russian).
2. Ermatov A.G., Mirsaidov U.M., Safiev Kh.Kh., Azizov B. Recycling of aluminum production waste. Dushanbe: AN RT. 2006. 62 p. (in Russian).
3. Azizov B.S., Safiev Kh.S., Ruziev D.R. Integrated processing of aluminum waste products. Dushanbe: Er-graf. 2005. 149 p. (in Russian).
4. Soliev L. Forecasting the structure of the phase equilibrium diagrams of multicomponent water-salt systems by the translation method. M. 1987. 28 p. Dep. VINITI AN USSR. № 8990-B-87 (in Russian).
5. Soliev L. Prediction of phase equilibria in a multicomponent marine-type system by the translation method. Dushanbe: TGPU im. K. Dzhuhaeva. 2000. Book I. 247 p. (in Russian).
6. Soliev L., Usmonov M. Phase equilibria in the  $Na,Ca//SO_4,CO_3,HCO_3-H_2O$  system at  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. N 4. P. 463-467.
7. Soliev L., Nuri V., Avloev Sh. Phase equilibria in the  $Na,Ca//SO_4,HCO_3,F-H_2O$  system at  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 59. N 3. P. 274-278.
8. Soliev L. Phase equilibria in the  $Na,K,Mg,Ca//SO_4,Cl-H_2O$  system at  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , in the sylvite crystallization field. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. N 8. P. 1008-1014.
9. Soliev L. Phase equilibria in the  $Na,K,Mg,Ca//SO_4,Cl-H_2O$  system at  $50\text{ }^\circ\text{C}$  in the polyhalite crystallization field. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. N 4. P. 511-517.
10. Experimental Solubility Data in Multinary Water-Salt Systems. M.: Khimizdat. 2004. V. 2. Books 1, 2. 1248 p.

Поступила в редакцию (Received) 14.11.2017

Принята к опубликованию (Accepted) 07.02.2018