

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

3 (63)

ИЮЛЬ – СЕНТЯБРЬ 2018 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2018

Л. СОЛИЕВ, Б. М. ИБРАГИМОВА, М. Т. ДЖУМАЕВ

Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни,
Душанбе, Республика Таджикистан.
E-mail: Soliev.lutfullo@yandex.com; Jumaev_m@bk.ru

РАСТВОРИМОСТЬ СИСТЕМЫ K_2SO_4 – K_2CO_3 – $KHCO_3$ – H_2O ПРИ 0 °С

Аннотация. Рассмотрены результаты изучения растворимости в невариантных точках системы K_2SO_4 – K_2CO_3 – $KHCO_3$ – H_2O при 0 °С и диаграммы состояния при изотермических условиях.

Ключевые слова: растворимость, равновесие, жидкая фаза, химический анализ, кристаллооптический анализ, диаграмма, геометрические образы.

Введение. Четырехкомпонентная система K_2SO_4 – K_2CO_3 – $KHCO_3$ – H_2O является составной частью более сложной шестикомпонентной системы $K, Ca//SO_4, CO_3, HCO_3, F-H_2O$. Состояние фазовых равновесий и составляющих ее пяти- и четырёхкомпонентных системах определяют условия утилизации жидких отходов алюминиевого производства, которые содержат фториды, карбонаты, гидрокарбонаты и сульфаты натрия, калия и кальция [1, 2].

В настоящей работе рассмотрены результаты исследования системы K_2SO_4 – K_2CO_3 – $KHCO_3$ – H_2O при 0 °С методом растворимости с целью установления концентрационных параметров положения её геометрических образов и соотношения полей кристаллизации индивидуальных равновесных твёрдых фаз. Ранее [3] методом трансляции были установлены фазовые равновесия исследуемой системы и построена её фазовая диаграмма.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Равновесными твёрдыми фазами исследуемой системы при 25 °С являются: $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ – К·1,5; K_2SO_4 – Арканит (Ар); $KHCO_3 \cdot K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ – S и $KHCO_3$ – калицинит (Кц).

Для опытов были использованы следующие реактивы: K_2CO_3 (ч); K_2SO_4 (х.ч); $KHCO_3$ (ч). Опыты проводили согласно методу донасыщения [4].

Исходя из данных [5, 6], нами предварительно были приготовлены смеси осадков с насыщенными растворами, соответствующими невариантным точкам, составляющих исследуемую четырехкомпонентную систему трехкомпонентных систем: K_2CO_3 – K_2SO_4 – H_2O ; K_2CO_3 – $KHCO_3$ – H_2O и K_2SO_4 – $KHCO_3$ – H_2O при 0 °С. Затем, исходя из схемы трансляции невариантных точек уровня трехкомпонентного состава на уровень четырехкомпонентного состава [3], приготовленные насыщенные растворы, с соответствующими равновесными твёрдыми фазами, перемешивая термостатировали при 0 °С до достижения равновесия.

Термостатирование проводили в ультратермостате У-8. Перемешивание смеси осуществляли с помощью магнитной мешалки PD – 09 в течение 50–120 ч. Температура поддерживалась с точностью $\pm 0,1$ °С с помощью контактного термометра. За кристаллизацией твёрдых фаз наблюдали с помощью микроскопа «ПОЛАМ-Р 311». После достижения равновесия в системе равновесные твёрдые фазы сфотографировали цифровым фотоаппаратом «SONY- DSC-S500». Достижение равновесия устанавливалось по неизменности фазового состава осадков. Отделение жидкой и твёрдой фазы осуществляли с помощью вакуумного насоса через обеззоленную (синяя лента) фильтровальную бумагу на воронке Бюхнера. Осадок, после фильтрации, промывали 96%-м этиловым спиртом и высушивали при 120 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

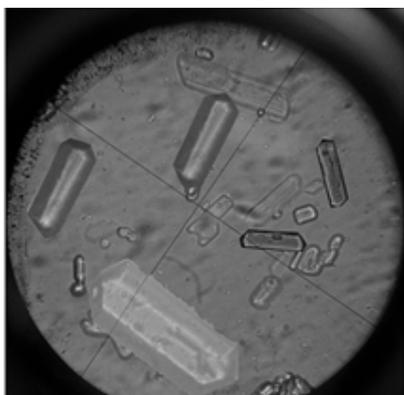
Химический анализ жидкой фазы проводили по известным методикам [7-9] (таблица 1).

Таблица 1 – Растворимость в узловых (нонвариантных) точках системы K_2SO_4 – K_2CO_3 – $KHCO_3$ – H_2O при 0 °С

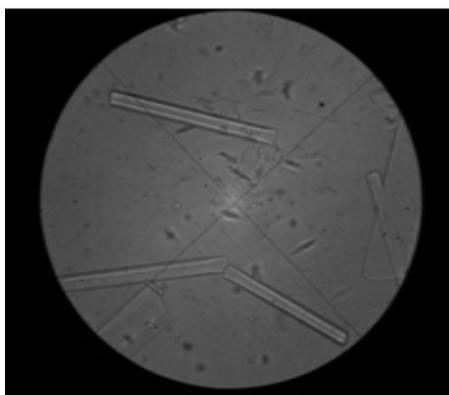
Обозначения точек	Состав жидкой фазы, мас. %				Фазовый состав осадков
	K_2CO_3	K_2SO_4	$KHCO_3$	H_2O	
e_1	51.70	–	–	48.30	К·1.5
e_2	–	6.78	–	93.22	Ар
e_3	–	–	18.69	81.31	Кс
E_1^3	51.30	0.15	–	48.55	К·1.5+Ар
E_2^3	50.60	–	1.56	47.84	К·1.5+S
E_3^3	49.10	–	2.19	48.71	Кц+S
E_4^3	–	3.36	2.94	93.69	Ар+Кц
E_1^4	20.70	3.42	13.90	61.98	К·1.5+S+Ар
E_2^4	36.69	6.20	11.20	45.91	Кс+S+Ар

Результаты кристаллооптического анализа [10] равновесных твёрдых фаз (микрофотографии) представлены на рисунке 1.

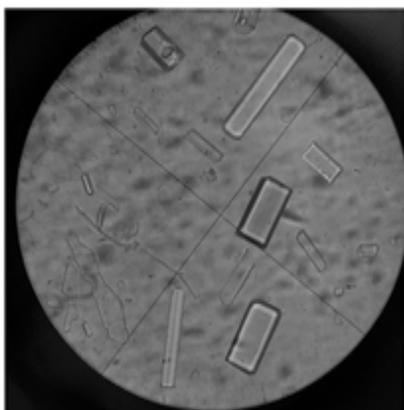
На основании полученных данных построена диаграмма растворимости системы K_2SO_4 – K_2CO_3 – $KHCO_3$ – H_2O при 0 °С, которая представлена на рисунке 2. Положения нонвариантных точек уровня трехкомпонентного (E_n^3) и четырехкомпонентного (E_n^4) составов, где n – номера точек, на диаграмме установлены по массцентрическому методу [11]. В связи с малой растворимостью солей Ар и Кц в приведенных условиях это сопровождается смещением положения фигуративных точек смесей к водному углу, концентрация воды 1:5.



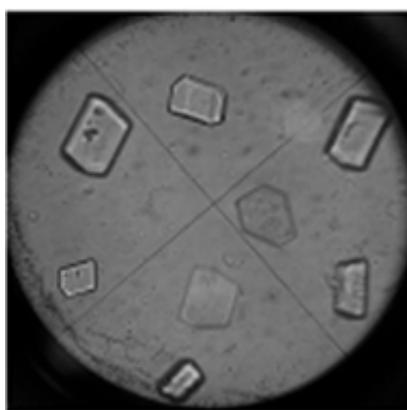
K-1.5



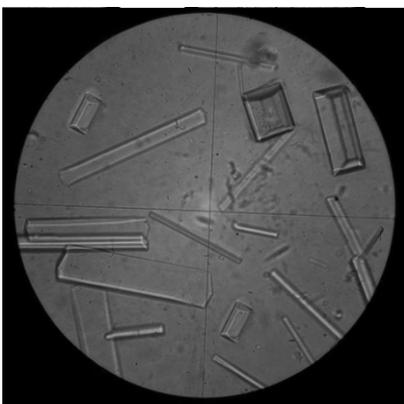
Ap



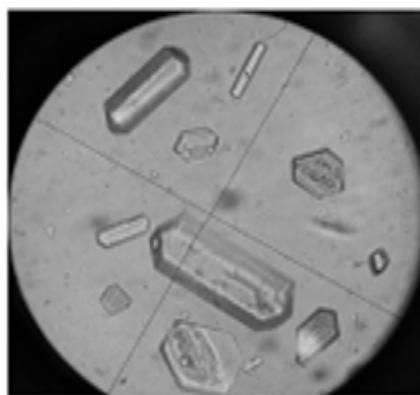
Ku



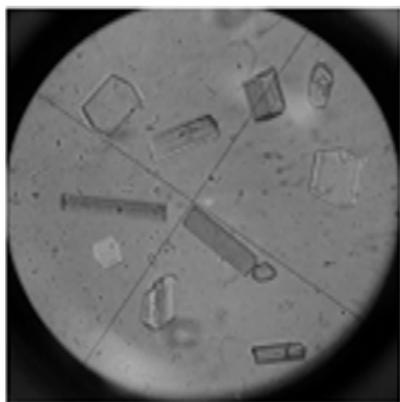
S



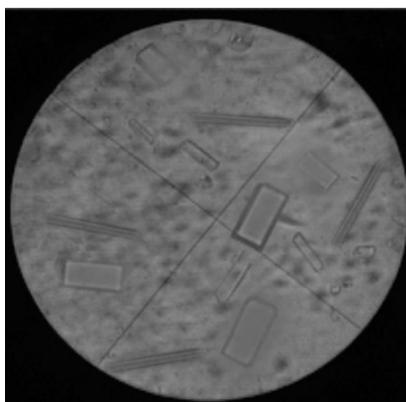
K-1.5+Ap



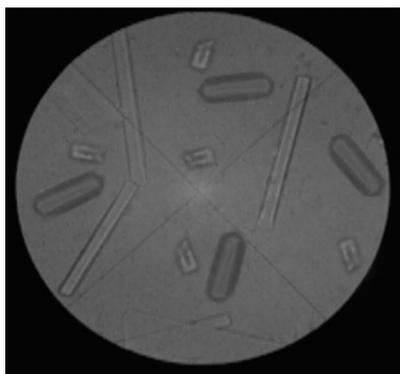
K-1.5+ S



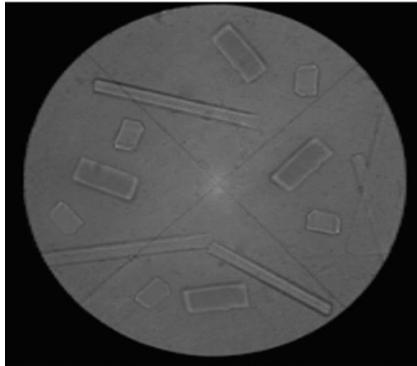
S+Kc



Kc+Ap



K·1,5+S+Ap



Kc+S+Ap

Рисунок 1 – Микрофотографии равновесных твёрдых фаз системы K_2SO_4 – K_2CO_3 – $KHCO_3$ – H_2O при 0 °C (увеличение 260 раз)

На рисунке 2 приведена «общая» (а) и «солевая» (б) части диаграммы растворимости системы K_2SO_4 – K_2CO_3 – $KHCO_3$ – H_2O при 0 °C, где отражено взаимное расположение и относительных размеров полей кристаллизации соответствующих равновесных твёрдых фаз. Как следует из рисунка 2, при 0 °C в исследуемой четырёхкомпонентной системе поле кристаллизации арканита (K_2SO_4) занимает её значительную часть, что характеризует малую растворимость этой соли в приведённых условиях.

Описание содержания геометрических образов рисунка 2 (поля, кривые, точки) приведены в таблице 2.

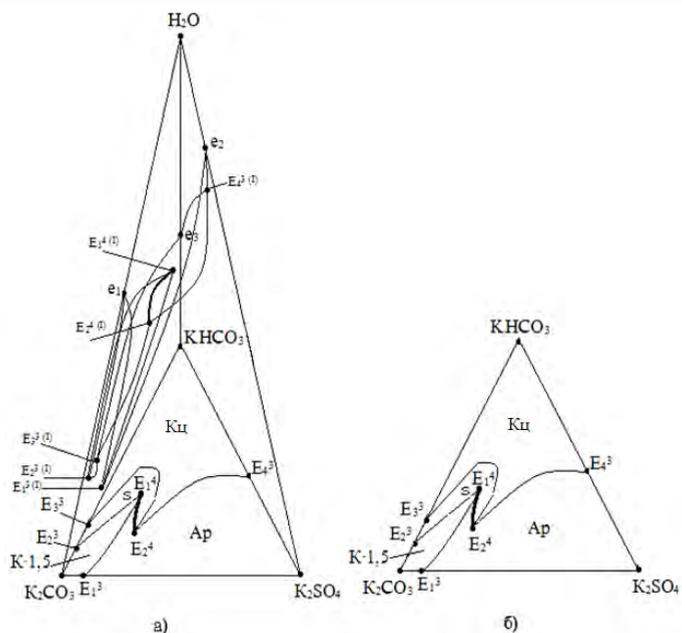


Рисунок 2 – Диаграмма растворимости системы $K_2SO_4-K_2CO_3-KHCO_3-H_2O$ при $0\text{ }^\circ\text{C}$:
 а) общая; б) солевая часть

Таблица 2 – Описание содержания геометрических образов (поля, кривые, точки) на рисунке 2

Обозначения геометрических образов	Расшифровка обозначений
1	2
e_1	Растворимость карбоната калия в воде
e_2	Растворимость сульфата калия в воде
e_3	Растворимость гидрокарбоната калия в воде
E_1^3	Точка совместной кристаллизации $K \cdot 1.5 + Ap$ в системе $K_2CO_3-K_2SO_4-H_2O$
E_2^3	Точка совместной кристаллизации $K1.5+S$ в системе $K_2CO_3-KHCO_3-H_2O$
E_3^3	Точка совместной кристаллизации $Kц+S$ в системе $K_2CO_3-KHCO_3-H_2O$
E_4^3	Точка совместной кристаллизации $Kц + Ap$ в системе $K_2SO_4-KHCO_3-H_2O$
E_1^4	Точка совместной кристаллизации $K1.5+S+Ap$ в системе $K_2SO_4-K_2CO_3-KHCO_3-H_2O$
E_2^4	Точка совместной кристаллизации $Kц+S+Ap$ в системе $K_2SO_4-K_2CO_3-KHCO_3-H_2O$
$e_1-E_1^3$	Кривая кристаллизации $K \cdot 1.5$ в системе $K_2CO_3-K_2SO_4-H_2O$
$e_1-E_2^3$	Кривая кристаллизации $K \cdot 1.5$ в системе $K_2CO_3-KHCO_3-H_2O$
$e_2-E_1^3$	Кривая кристаллизации Ap в системе $K_2CO_3-K_2SO_4-H_2O$

Окончание таблицы 2	
1	2
$e_2-E_4^3$	Кривая кристаллизации Ар в системе $K_2SO_4-KHCO_3-H_2O$
$e_3-E_3^3$	Кривая кристаллизации Кц в системе $KHCO_3-K_2CO_3-H_2O$
$e_3-E_4^3$	Кривая кристаллизации Кц в системе $KHCO_3-K_2SO_4-H_2O$
$E_2^3-E_3^3$	Кривая кристаллизации S в системе $K_2CO_3-KHCO_3-H_2O$
$E_1^3-E_1^4$	Кривая совместной кристаллизации К·1.5+Ар в системе $K_2CO_3-K_2SO_4-H_2O$
$E_2^3-E_1^4$	Кривая совместной кристаллизации К·1.5+S в системе $K_2CO_3-KHCO_3-H_2O$
$E_3^3-E_2^4$	Кривая совместной кристаллизации Кц+S в системе $K_2CO_3-KHCO_3-H_2O$
$E_4^3-E_2^4$	Кривая совместной кристаллизации Кц+Ар в системе $KHCO_3-K_2SO_4-H_2O$
$E_1^4-E_2^4$	Кривая совместной кристаллизации S+Ар в системе $K_2CO_3-K_2SO_4-KHCO_3-H_2O$
$e_1E_1^3E_1^4E_2^3e_1$	Поле кристаллизации К·1.5 в системе $K_2SO_4-K_2CO_3-KHCO_3-H_2O$
$e_2E_1^3E_1^4E_2^4E_4^3e_2$	Поле кристаллизации Ар в системе $K_2SO_4-K_2CO_3-KHCO_3-H_2O$
$e_3E_3^3E_2^4E_4^3e_3$	Поле кристаллизации Кц в системе $K_2SO_4-K_2CO_3-KHCO_3-H_2O$
$E_2^3E_3^3E_2^4E_1^4E_2^3$	Поле кристаллизации S в системе $K_2SO_4-K_2CO_3-KHCO_3-H_2O$

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Морозова В.А. Ржечицкий Э.П. // Журн. прикл. химии. – 1976. – Т. 49, № 5. – С. 1152.
 [2] Морозова В.А., Ржечицкий Э.П. // Журн. неорг. химии. – 1977. – Т. 22, № 3. – С. 873.
 [3] Солиев Л., Худойбекова З.П., Низомов И.М. // Доклады академии наук Республики Таджикистан. – 2016. – Т. 59, Т 5-6. – С. 236-241.
 [4] Горощенко Я.Г., Солиев Л., Горников Ю.И. // Укр. хим. журн. – 1987. – Т. 53, Т 6. – С. 568.
 [5] Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. – Т. 1, кн. 1-2. – СПб.: Химиздат, 2003. – 1151 с.
 [6] Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. – Т. II, кн. 1-2. – СПб.: Химиздат, 2004. – 1247 с.
 [7] Крешков А.П. Основы аналитической химии. – Л.: Химия, 1970. – 456 с.
 [8] Анализ минерального сырья / Под общей ред. Книпович Ю. Н., Морачевского Ю. В. – Л.: Госхимиздат, 1959. – 947 с.
 [9] Резников А.А. Методы анализа природных вод / Муликовская Е. П., Соколов И. Ю. – М.: Недра, 1970. – 488 с.
 [10] Татарский В.Б. Кристаллооптика и иммерсионный метод анализа веществ. – Л.: ЛГУ, 1948. – 268 с.
 [11] Горощенко Я.Г. Массцентрический метод изображения многокомпонентных систем. – Киев: Наукова думка, 1982. – 264 с.

REFERENCES

- [1] Morozova V.A., Rzhechitsky E.P. // Jour. Prikl. Chemistry. 1976. Vol. 49, N 5. P. 1152.
 [2] Morozova V.A., Rzhechitsky E.P. // Jour. Inorg. Chemistry. 1977. Vol. 22, N 3. P. 873.
 [3] Soliev L., Khudoyorbekova Z.P., Nizomov I.M. // Reports of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan. 2016. Vol. 59, N 5-6. P. 236-241.
 [4] Goroshchenko Ya.G., Soliev L., Gornikov Yu.I. // Ukr. khim. journal., 1987. Vol. 53, N 6. P. 568.

[5] Handbook of experimental data on the solubility of multicomponent water-salt systems. Vol. 1, book 1-2. SPb.: Himizdat, 2003. 1151 p.

[6] Handbook of experimental data on the solubility of multicomponent water-salt systems. Vol. II, book 1-2. SPb.: Khimizdat, 2004. 1247 p.

[7] Kreshkov A. Fundamentals of Analytical Chemistry. L.: Chemistry, 1970. Vol. 2. 456 p.

[8] Analysis of mineral raw materials / Under the general editors Knipovich Y. N., Morachevsky Yu. V. L.: Goskhimizdat, 1959. 947 p.

[9] Reznikov A.A., Mulikovskaya E.P., Sokolov I.Yu. Methods of analysis of natural waters. M.: Bosom, 1970. 488 p.

[10] Tatarsky V.B. Kristallogoptika and immersion method of substance analysis. L.: Izd. Leningrad State University, 1948. 268 p.

[11] Goroshchenko Ya.G. Masscentric method of imaging multicomponent systems. Kiev: Naukova Dumka, 1982. 264 p.

Резюме

Л. Солиев, Б. М. Ибрагимова, М. Т. Жұмаев

K_2SO_4 - K_2CO_3 - $KHCO_3$ - H_2O 0 °C ЖҮЙЕСІНДЕГІ ЕРІГІШТІК

K_2SO_4 - K_2CO_3 - $KHCO_3$ - H_2O жүйесінің 0 °C ерігіштігі қарастырылды. Изотермиялық жағдайда ерігіштік диаграммасы келтірілді.

Түйін сөздер: ерігіштік, тепе-теңдік, сұйық фаза, қатты фаза, химиялық талдау, кристалды оптикалық талдау, диаграмма, геометриялық бейнелер.

Summary

L. Soliev, B. M. Ibragimova, M. T. Jumaev

SOLUBILITY IN THE SYSTEM K_2SO_4 - K_2CO_3 - $KHCO_3$ - H_2O AT 0 °C TEMPERATURE

In manuscript the investigation of solubility at invariant points in the system K_2SO_4 - K_2CO_3 - $KHCO_3$ - H_2O at 0°C is presented. The solubility diagram of the system is modeled according to the evidences obtained.

Key words: solubility, equilibrium, liquid phase, solid phase, chemical analysis, cristallooptical analysis, diagram, geometrical images.