

2000-58

На правах рукописи

Тошов Аъзамджон Фозилович

Прогнозирование фазовых равновесий в системе
K,Mg,Ca//SO₄,Cl-H₂O методом трансляции

02.00.04-физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

ДУШАНБЕ - 2000

Работа выполнена на кафедре "Общей и неорганической химии"
Таджикского Государственного Педагогического Университета
им. К.Джураева

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор Солиев Л.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, член
корр. АН РТ, профессор
Ганиев И.Н.
кандидат технических наук,
доцент Муродиён А.Ш.

Ведущая организация: Таджикский Технический Университет

Защита состоится " 19 " апреля 2000 года в 9 часов на
заседании диссертационного совета К 013.02.02 в Институте химии
им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу:
734063 Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни 299/2.
E-mail: quli@academy.td.silk.org.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии
им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан

Автореферат разослан " 15 " марта 2000 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Касымова Г.Ф.

Общая характеристика работы.

Актуальность проблемы. Многокомпонентные системы (МС) составляют основу многих технологических процессов переработки металлических, оксидных и солевых минеральных руд. Только знание закономерностей фазовых равновесий в многокомпонентных системах позволяет разработать оптимальные условия комплексной переработки полиминерального природного и технического сырья.

Исследование закономерностей фазовых равновесий в химических системах, в том числе многокомпонентных, осуществляется различными методами физико-химического анализа. Для солевых систем основным приемом является метод растворимости, по результатам которого строится изотермическая или политермическая диаграмма растворимости исследуемой системы, где будут отражены характерные фазовые равновесия в приведенных условиях. Однако, применяемые для изображения диаграмм растворимости геометрические фигуры применимы для изображения химических систем с числом компонентов не более четырех.

Для решения данной проблемы предпринимались многочисленные попытки. Однако, построенные этими методами диаграммы состояния, являются сложными для чтения и не наглядными для восприятия. В 80-годах был разработан метод трансляции для изображения диаграмм фазовых равновесий МС, основанный на одном из принципов физико-химического анализа – принципе совместимости элементов строения частных составляющих систем из n компонентов с элементами строения общей системы из $(n+1)$ компонентов в одной диаграмме. Нами метод трансляции использован для исследования фазовых равновесий пятикомпонентной системы $K, Mg, Ca / SO_4, Cl - H_2O$, которая экспериментально изучена недостаточно, не построена ее замкнутая фазовая диаграмма. Кроме того, закономерности фазовых равновесий в ней определяют условия галургической переработки калий-магниевый-кальциевого хлоридно-сульфатного сырья, широко распространенного на территории Республики Таджикистан.

Работа выполнена в рамках координационного плана НИР по теме "Разработка научных основ комплексной переработки полиминеральных соляных залежей Таджикистана" (регистрационный №000000532) по распоряжению Министерства Образования Республики Таджикистан.

Целью настоящей диссертационной работы является построение диаграмм фазовых равновесий пятикомпонентной системы $K, Mg, Ca / SO_4, Cl - H_2O$, составляющих ее четырех компонентных систем методом

трансляции и выработка предложений по переработке местного калий-магний-кальциевого хлоридно-сульфатного сырья.

Научная новизна работы:

-впервые методом трансляции исследованы фазовые равновесия в пятикомпонентной системе $K, Mg, Ca/SO_4, Cl-H_2O$ и составляющих её четырехкомпонентных системах при 25 и 50°C.

-установлены фазовые равновесия в четырехкомпонентных системах $KCl-MgCl_2-CaCl_2-H_2O$, $K_2SO_4-MgSO_4-CaSO_4-H_2O$, $K, Mg/SO_4, Cl-H_2O$, $K, Ca/SO_4, Cl-H_2O$ и $Mg, Ca/SO_4, Cl-H_2O$. Построены их полные замкнутые диаграммы фазовых комплексов при 25 и 50°C.

-построена полная замкнутая фазовая диаграмма пятикомпонентной системы $K, Mg, Ca/SO_4, Cl-H_2O$ при 25 и 50°C и осуществлена её фрагментация по областям кристаллизации отдельных равновесных твердых фаз;

-на основе полученных данных прогнозированы возможные пути кристаллизации солей при галургической переработке местного хлоридно-сульфатного сырья.

Практическое значение диссертационной работы состоит в следующем:

-полученные данные о фазовых равновесиях могут служить справочным материалом при изучении фазовых равновесий в более сложных системах;

-результаты исследований фазовых равновесий на геометрических образах могут служить основой для прогнозирования путей кристаллизации соответствующих солей при галургической переработке калий-магний-кальциевого хлоридно-сульфатного сырья и оптимизации условий их выделения;

-полученные результаты могут быть использованы как учебный материал при изучении курса физической и неорганической химии в высших учебных заведениях.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы обсуждались на научной конференции, посвященной памяти академика Нуманова И.У. (Душанбе, 1994); научной конференции "Теоретические и прикладные аспекты химии" (Душанбе, 1995); научной конференции, посвященной 50-летию Института химии АН РТ (Душанбе, 1996); международной научной конференции "Координационные соединения и аспекты их применения" (Душанбе, 1996); международном симпозиуме "Рациональное использование и охрана природных ресурсов предгорных территорий Таджикистана" (Душанбе, 1997); научной конференции, посвященной памяти К.Джураева (Душанбе, 1997); международной научно-практической конференции, посвященной 80-летию основателя

кафедры химии Таджикского Технического Университета Сулейманова А.С. (Душанбе, 1998); ежегодных научных конференциях профессорско-преподавательского состава ТГПУ им К.Ш. Джураева.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 8 статей и 5 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов и списка цитированной литературы. Изложена на 143 страницах машинописного текста, включая 25 таблиц, 30 рисунков и 101 наименование литературных источников.

В введении изложено состояние исследуемой проблемы и обоснование темы диссертационной работы.

В первой главе проанализированы наиболее известные методы исследования многокомпонентных систем и область применения. Особое внимание уделено методу трансляции.

Вторая глава посвящена исследованию фазовых равновесий в исследуемой системе при 25°C методом трансляции.

В третьей главе представлены результаты исследования фазовых равновесий в исследуемой системе методом трансляции при 50°C.

Четвертая глава посвящена физико-химическому обоснованию условий комплексной переработки минерального сырья, содержащего хлориды и сульфаты натрия, калия, магния и кальция.

Диссертация завершается заключением, выводами и списком цитированной литературы.

Условные обозначения:

Ан-ангидрит ($CaSO_4$), Ар-арканит (K_2SO_4), Би-бишофит ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), Гф-гидрофилит ($KCl \cdot CaCl_2$), Гф-гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), Кан-каннит ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$), Ки-кизерит ($MgSO_4 \cdot 2H_2O$), Кр-карналит ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$), Ла-лангбейнит ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$), Лео-леонит ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$), М4-тетрагидрат ($MgSO_4 \cdot 4H_2O$), М5-пентагидрат ($MgSO_4 \cdot 5H_2O$), Пр-полигалит ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$), Пс-пентасоль ($K_2SO_4 \cdot 5CaSO_4 \cdot H_2O$), Ск-сакиит ($MgSO_4 \cdot 6H_2O$), Сн-сингениит ($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$), Тх-тахгидрит ($2MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$), Ше-шенит ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$), Эп-эпсомит ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), Си-сильвин (KCl), Са-6- $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ Са-2- $CaCl_2 \cdot 2H_2O$.

Глава 1. Методы исследования фазовых равновесий многокомпонентных систем (МС). (Обзор литературы)

В данной главе анализируются наиболее известные методы исследования фазовых равновесий в МС, а именно: разбиение первичных

МС на вторичные, сингулярных звезд, фазовых единичных блоков, графоаналитических и термодинамических расчетов и трансляции. Показано, что существующие методы исследования МС не являются универсальными. Каждый из них призван решать определенный круг задач, необходимых для получения полной информации о фазовых равновесиях в МС. Показано, что в ряду рассмотренных методов предпочтение следует отдать методу трансляции. Метод трансляции основан на принципе совместности элементов строения частных n компонентных и общей $n+1$ компонентной системы в одной диаграмме. Предусматривается, что при увеличении компонентности системы с n до $n+1$, элементы строения n компонентных систем увеличивают свою размерность на единицу (инвариантные точки переходят в моновариантные кривые, моновариантные кривые переходят в дивариантные поля и т.д.) и, транслируясь в область $n+1$ компонентного состава, взаимно пересекаются (с соблюдением правила фаз Гиббса) образуя при этом элементы строения общей системы.

Глава 2. Фазовые равновесия в пятикомпонентной системе $K, Mg, Ca//SO_4, Cl-H_2O$ и составляющих ее четырехкомпонентных системах при $25^\circ C$.

Для прогнозирования фазовых равновесий в исследуемой пятикомпонентной системе методом трансляции необходимо знание фазовых равновесий в узловых (инвариантных) точках составляющих ее четырехкомпонентных системах. Пятикомпонентная система $K, Mg, Ca//SO_4, Cl-H_2O$ состоит из следующих четырехкомпонентных систем: $KCl-MgCl_2-CaCl_2-H_2O$; $K_2SO_4-MgSO_4-CaSO_4-H_2O$; $K, Mg//SO_4, Cl-H_2O$; $K, Ca//SO_4, Cl-H_2O$; $Mg, Ca//SO_4, Cl-H_2O$.

2.1. Четырехкомпонентная система $KCl-MgCl_2-CaCl_2-H_2O$.

Фазовые равновесия в данной системе методом трансляции прогнозированы, исходя из фазовых равновесий в инвариантных точках составляющих ее трехкомпонентных системах $KCl-MgCl_2-H_2O$, $KCl-CaCl_2-H_2O$, $MgCl_2-CaCl_2-H_2O$. Они характеризуются наличием 5-и инвариантных точек, трансляция которых в область четырехкомпонентного состава дает 3 инвариантные точки со следующим фазовым составом осадков: $E_1^4=Si+Kp+Ca \cdot 6$; $E_2^4=Bi+Kp+Tx$; $E_3^4=Kp+Tx+Ca \cdot 6$. (Е с верхним индексом указывает на кратность точек, с нижним индексом на порядковый номер точек, нумерация точек носит

сквозной характер). На основе полученных данных построена замкнутая схематическая диаграмма фазовых равновесий системы $KCl-MgCl_2-CaCl_2-H_2O$, на которой, кроме вышеприведенных инвариантных точек, отображено также наличие 7 моновариантных кривых и 5-и дивариантных полей кристаллизации индивидуальных равновесных твердых фаз Si , Kp, Bi, Tx и $Ca \cdot 6$. Все обнаруженные возможные фазовые равновесия в исследуемой системе, согласно литературным данным, нашли экспериментальное подтверждение.

Моновариантные кривые, образованные в результате трансляции инвариантных точек трехкомпонентных систем, характеризуют равновесие следующих твердых фаз: $Si+Ca \cdot 6$, $Si+Kp$, $Kp+Bi$, $Bi+Tx$ и $Tx+Ca \cdot 6$, а проходящие между инвариантными точками области четырехкомпонентного состава - равновесие следующих твердых фаз: $Kp+Ca \cdot 6$, $Kp+Tx$. Строение диаграммы показывает, что поле кристаллизации Kp граничит с полями кристаллизации всех остальных твердых фаз. Это указывает на значительное распространение поля кристаллизации Kp в приведенных условиях.

2.2. Четырехкомпонентная система $K_2SO_4-MgSO_4-CaSO_4-H_2O$.

Фазовые равновесия в данной системе прогнозированы, исходя из фазовых равновесий в инвариантных точках составляющих ее трехкомпонентных систем $K_2SO_4-MgSO_4-H_2O$, $K_2SO_4-CaSO_4-H_2O$, $CaSO_4-MgSO_4-H_2O$, а также с учетом образования в ней фазы $Пг$. Исследуемая четырехкомпонентная система в области трехкомпонентного состава характеризуется наличием 5 инвариантных точек, трансляция которых в область четырехкомпонентного состава дает следующие 4 инвариантные точки этой области компонентности: $E_1^4=Ap+Sn+Ше$, $E_2^4=Пг+Ше+Эпс$, $E_6^4=Пг+Сн+Гп$ и $E_7^4=Пг+Гп+Эпс$. Однако, они оказались недостаточными для построения замкнутого фазового комплекса исследуемой четырехкомпонентной системы. Потребовалась также "промежуточная" инвариантная точка. Установленная, согласно известной методике, данная инвариантная точка имеет следующий фазовый состав осадков: $E_8^4=Пг+Сн+Ше$.

Построенная по полученным результатам диаграмма фазовых равновесий системы $K_2SO_4-MgSO_4-CaSO_4-H_2O$, кроме вышеперечисленных 5 инвариантных точек, характеризуется также 9 моновариантными кривыми и 6 дивариантными полями кристаллизации равновесных твердых фаз Ap , $Ше$, $Сн$, $Эпс$, $Пг$ и $Гп$. Моновариантные кривые, образованные в результате трансляции инвариантных точек

трехкомпонентных систем, характеризуют совместную кристаллизацию следующих равновесных твердых фаз: Ар+Ше, Ар+Сн, Ше+Эпс, Эпс+Гп, Гп+Сн. Моновариантные кривые проходящие между неинвариантными точками области четырехкомпонентного состава характеризуют совместную кристаллизацию следующих равновесных твердых фаз: Ше+Сн, Ше+Пг, Эпс+Пг, Гп+Пг, Сн+Пг. Структура построенной диаграммы указывает на значительное распространение полей кристаллизации Пг и Сн, по сравнению с другими твердыми фазами.

2.3. Четырехкомпонентная система $K, Mg/ SO_4, Cl-H_2O$.

Фазовые равновесия в данной системе прогнозировались, исходя из фазовых равновесий в неинвариантных точках составляющих ее трехкомпонентных системах $KCl-MgCl_2-H_2O$, $K_2SO_4-MgSO_4-H_2O$, $KCl-K_2SO_4-H_2O$ и $MgCl_2-MgSO_4-H_2O$. Исследуемая четырехкомпонентная система в области трехкомпонентного состава характеризуется наличием 9 неинвариантных точек, трансляция которых в область четырехкомпонентного состава дает следующие неинвариантные точки этой области: $E_9^4=Ar+Ше+Сн$, $E_{10}^4=Би+Кр+М \cdot 4$, $E_{11}^4=Каи+Кр+Сн$, $E_{12}^4=Ше+Эпс+Лео$, $E_{13}^4=Кр+М \cdot 5+М \cdot 4$, $E_{14}^4=Кр+Ск+М \cdot 4$, $E_{15}^4=Ск+Эпс+Каи$. Однако, они оказались недостаточными для построения полной замкнутой диаграммы фазового комплекса системы. Методом трансляции были найдены еще 4 неинвариантные точки "промежуточного" характера, которые были необходимы для замыкания других элементов строения системы и имеют следующие фазовые составы осадков: $E_{16}^4=Лео+Каи+Эпс$, $E_{17}^4=Лео+Каи+Ше$, $E_{18}^4=Сн+Ше+Каи$, $E_{19}^4=Кр+Каи+Ск$.

Построенная диаграмма фазовых равновесий системы $K, Mg/ SO_4, Cl-H_2O$, кроме вышеприведенных неинвариантных точек, характеризуется также наличием 21 моновариантной кривой и 11 дивариантными полями кристаллизации индивидуальных равновесных твердых фаз Ар, Ше, Эпс, Сн, Лео, Каи, Кр, Ск, М·5, М·4 и Би. Из 11 дивариантных полей 9 образованы в результате трансляции неинвариантных точек области трехкомпонентного состава, и фазовый состав их осадков идентичен фазовому составу последних. Еще 12 моновариантных кривых проходит между неинвариантными точками области четырехкомпонентного состава и имеют следующий фазовый состав осадков: Сн+Каи, Сн+Ше, Ше+Каи, Ше+Лео, Лео+Каи, Лео+Эпс, Эпс+Каи, Каи+Ск, Каи+Кр, Кр+Ск, Кр+М·5, Кр+М·4. Структура построенной диаграммы показывает на

значительное распространение поля кристаллизации Каи по сравнению с другими твердыми фазами.

2.4. Четырехкомпонентная система $K, Ca/ SO_4, Cl-H_2O$

Фазовые равновесия в данной системе прогнозированы, исходя из фазовых равновесий в узловых точках составляющих ее трехкомпонентных системах $KCl-CaCl_2-H_2O$, $K_2SO_4-CaSO_4-H_2O$, $KCl-K_2SO_4-H_2O$ и $CaCl_2-CaSO_4-H_2O$. Система в области трехкомпонентного состава характеризуется наличием 5 неинвариантных точек, трансляция которых в область четырехкомпонентного состава дает следующие неинвариантные точки с равновесными твердыми фазами: $E_{20}^4=Гп+Сн+Саб$, $E_{21}^4=Ар+Сн+Сн$, $E_{22}^4=Гп+Сн+Сн$. Построенная на этой основе диаграмма фазового комплекса системы, кроме вышеперечисленных неинвариантных точек, характеризуется также наличием 7 моновариантных кривых и 5 дивариантных полей кристаллизации индивидуальных равновесных твердых фаз Ар, Сн, Ск, Гп и Са б. Из 7 моновариантных кривых 5 образованы в результате трансляции неинвариантных точек области трехкомпонентного состава и фазовый состав их осадков идентичен фазовому составу осадков последних. 2 моновариантные кривые проходят между неинвариантными точками области четырехкомпонентного состава и имеют следующий фазовый состав осадков: Сн+Сн, Сн+Гп. Как показывает структура построенной диаграммы, поле кристаллизации Сн граничит с полями кристаллизации остальных твердых фаз, что указывает на его значительное распространение в исследуемой системе.

2.5. Четырехкомпонентная система $Mg, Ca/ SO_4, Cl-H_2O$

Фазовые равновесия в этой системе прогнозированы на основе фазовых равновесий в неинвариантных точках составляющих ее трехкомпонентных системах $MgCl_2-CaCl_2-H_2O$, $MgSO_4-CaSO_4-H_2O$, $MgCl_2-MgSO_4-H_2O$ и $CaCl_2-CaSO_4-H_2O$. Исследуемая система в области трехкомпонентного состава характеризуется наличием 8 неинвариантных точек. Трансляция их в область четырехкомпонентного состава дает следующие неинвариантные точки этой области с равновесными твердыми фазами: $E_{23}^4=Гп+Тх+Са \cdot 6$, $E_{24}^4=Гп+Ск+Эпс$, $E_{25}^4=Гп+Би+Тх$, $E_{26}^4=Гп+Би+М \cdot 4$, $E_{27}^4=Гп+М \cdot 5+М \cdot 4$, $E_{28}^4=Гп+Ск+М \cdot 4$.

Построенная на этой основе диаграмма фазовых равновесий системы, кроме выше приведенных неинвариантных точек, харак-

теризуется также наличием 13 моновариантных кривых и 8 дивариантных полей кристаллизации индивидуальных твердых фаз Гп, Эпс, Ск, М·5, М·4, Би, Тх и Са·6. Из 13 моновариантных кривых 8 образованы в результате трансляции невариантных точек области трехкомпонентного состава и фазовый состав осадков в них идентичен фазовому составу осадков последних. Еще 5 моновариантных кривых проходят между невариантными точками области четырехкомпонентного состава и имеют следующий состав твердых фаз: Гп+Ск, Гп+М·5, Гп+М·4, Гп+Би, Гп+Тх. Как показывает структура диаграммы, поле кристаллизации Гп граничит с полями кристаллизации остальных твердых фаз и показывает, что поле кристаллизации Гп занимает значительную часть исследуемой системы.

2.6. Пятикомпонентная система $K, Mg, Ca//SO_4, Cl-H_2O$

Фазовые равновесия в пятикомпонентной системе $K, Mg, Ca//SO_4, Cl-H_2O$ при 25°C прогнозировались на основании данных о фазовых равновесиях в невариантных точках составляющих ее четырехкомпонентных системах $KCl-MgCl_2-CaCl_2-H_2O$, $K_2SO_4-MgSO_4-CaSO_4-H_2O$, $K, Mg//SO_4, Cl-H_2O$, $K, Ca//SO_4, Cl-H_2O$ и $Mg, Ca//SO_4, Cl-H_2O$, которые описаны выше и скомпонованы в табл. 1.

Таблица 1

Невариантные точки системы $K, Mg, Ca//SO_4, Cl-H_2O$ при 25°C в области четырехкомпонентного состава.

Невариантная точка	Равновесные твердые фазы	Невариантная точка	Равновесные твердые фазы
1	2	3	4
система	$KCl-MgCl_2-CaCl_2-H_2O$	E_1^4	Ск+Кан+Эпс
E_1^4	Си+Кр+Са·6	E_{16}^4	Лео+Кан+Эпс
E_2^4	Би+Тх+Кр	E_{17}^4	Кан+Лео+Ше
E_3^4	Кр+Тх+Са·6	E_{18}^4	Кан+Си+Ше
система	$K_2SO_4-MgSO_4-CaSO_4-H_2O$	E_{19}^4	Кан+Кр+Ск
E_4^4	Ар+Си+Ше	система	$K, Ca//SO_4, Cl-H_2O$
E_5^4	Пг+Ше+Эпс	E_{20}^4	Гп+Си+Са·6
E_6^4	Пг+Си+Гп	E_{21}^4	Ар+Си+Си
E_7^4	Пг+Гп+Эпс	E_{22}^4	Гп+Си+Си
E_8^4	Пг+Си+Ше		

таблица 1 (продолжение)

1	2	3	4
система	$K, Mg//SO_4, Cl-H_2O$	система	$Mg, Ca//SO_4, Cl-H_2O$
E_9^4	Ар+Ше+Си	E_{23}^4	Са·6+Тх+Гп
E_{10}^4	Би+Кр+М·4	E_{24}^4	Ск+Эпс+Гп
E_{11}^4	Кр+Си+Кан	E_{25}^4	Тх+Бу+Гп
E_{12}^4	Ше+Эпс+Лео	E_{26}^4	Бу+М·4+Гп
E_{13}^4	М·4+М·5+Кр	E_{27}^4	Му+М·5+Гп
E_{14}^4	Ск+М·5+Кр	E_{28}^4	М·5+Ск+Гп

Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы $K, Mg, Ca//SO_4, Cl-H_2O$ при 25°C в области четырехкомпонентного состава, построенная методом трансляции, приведена на рис. 1. Она представлена в виде "развертки" четырехгранной призмы и отражает все возможные фазовые равновесия, характерные для исследуемой системы при 25°C в области четырехкомпонентного состава. Стороны индивидуальных четырехкомпонентных систем являются координатными осями составляющих их трехкомпонентных систем, на которых проецированы (схематично) положения невариантных точек этой области компонентности системы. Таким образом, на рис. 1 представлена совмещенная схематическая диаграмма фазовых равновесий исследуемой системы на уровнях трех и четырехкомпонентного составов, что и предусматривает метод трансляции.

Так как некоторые твердые фазы кристаллизуются в более чем одной четырехкомпонентной системе, то для упрощения структуры диаграммы, без ущерба ее информативности, можно их объединить. Тогда схематическая диаграмма фазовых равновесий исследуемой системы в области четырехкомпонентного состава будет иметь следующий вид (рис. 2.). В представленном виде она также может служить основой для отображения фазовых равновесий исследуемой системы в области пятикомпонентного состава.

Трансляция невариантных точек области четырехкомпонентного состава в область пятикомпонентного состава, согласно вышеописанной методики, дает следующие невариантные точки области пятикомпонентного состава с равновесными твердыми фазами:

$E_1^5 = Гп+Си+Кр+Са·6$; $E_2^5 = Би+Гп+Кр+Тх$; $E_3^5 = Гп+Кр+Тх+Са·6$;
 $E_4^5 = Ар+Си+Си+Ше$; $E_5^5 = Лео+Пг+Ше-Эпс$; $E_6^5 = Гп+Пг+Си+Си$;
 $E_7^5 = Би+Гп+Кр+М·4$; $E_8^5 = Гп+Кр+Ск+М·5$; $E_9^5 = Гп+Кр+М·5-М·4$;
 $E_{10}^5 = Гп+Кан+Ск+Эпс$; $E_{11}^5 = Гп+Кан+Пг+Эпс$; $E_{12}^5 = Пг+Си+Си+Ше$;

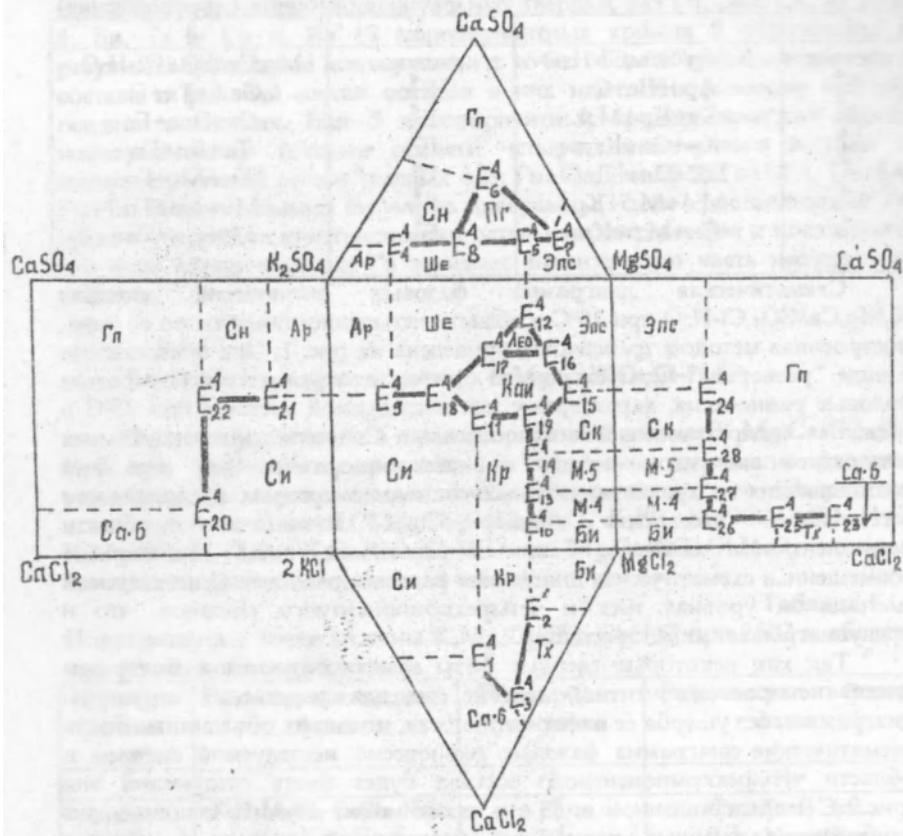


Рис.1. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы $K, Mg, Ca/SO_4, Cl-H_2O$ при $25^\circ C$ в области четырехкомпонентного состава в виде "равертки" четырехгранной призмы

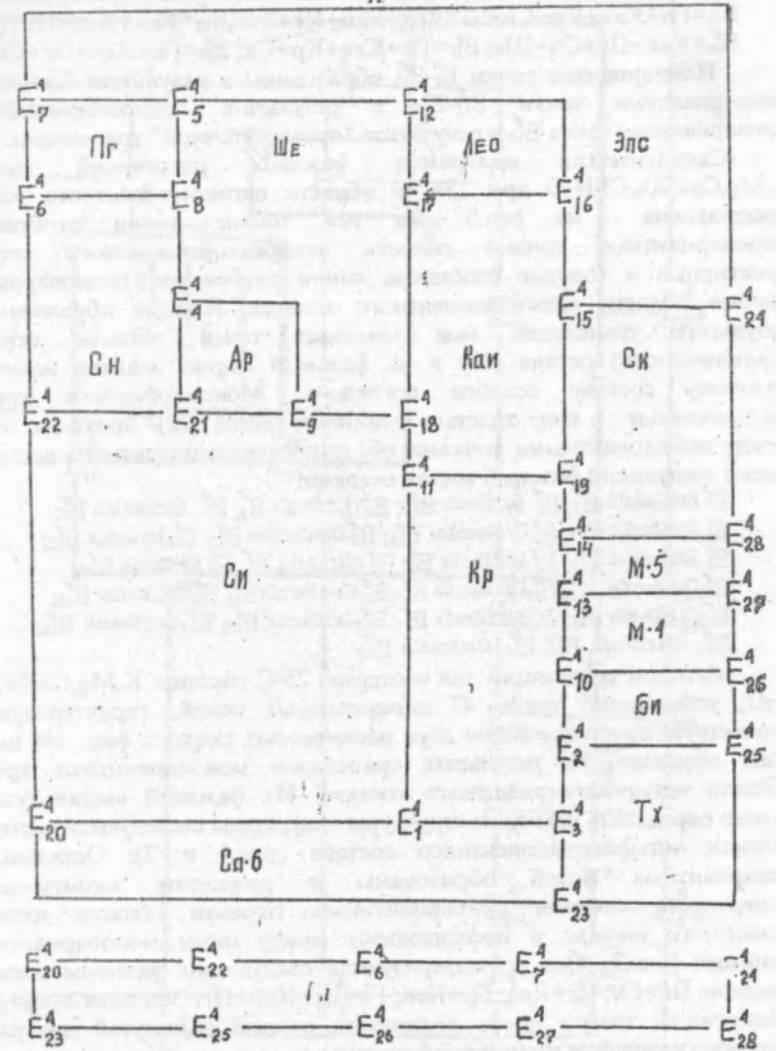


Рис.2. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы $K, Mg, Ca/SO_4, Cl-H_2O$ при $25^\circ C$ в области четырехкомпонентного состава.

Глава 3. Фазовые равновесия в пятикомпонентной системе $K, Mg, Ca//SO_4, Cl-H_2O$ и ее четырехкомпонентных системах при $50^\circ C$

При повышении температуры в химических системах возможно образование новых фаз, частичной или полной дегидратации кристаллогидратов и т.д., что в результате приведет к количественному и качественному изменению в строении диаграммы фазового комплекса исследуемой системы. Поэтому представляет интерес изучение фазовых равновесий системы $K, Mg, Ca//SO_4, Cl-H_2O$ методом трансляции при $50^\circ C$. При этом, прогнозирование фазовых равновесий в ней осуществлялось исходя из фазовых равновесий невариантных точках составляющих ее частных четырехкомпонентных системах, перечень которых приведен в гл.2.

3.1. Четырехкомпонентная система $KCl-MgCl_2-CaCl_2-H_2O$

При повышении температуры до $50^\circ C$ в исследуемой системе происходит частичная дегидратация $Ca \cdot 6$ и превращение ее в $Ca \cdot 2$. Имеет место образование новой равновесной твердой фазы Гф. В целом исследуемая система при $50^\circ C$ характеризуется наличием равновесных твердых фаз Си, Кр, Би, Тх, $Ca \cdot 2$, Гф, которые в области трехкомпонентного состава участвуют в формировании 6 невариантных точек со следующим фазовым составом осадков: $Kr+Si$; $Kr+Bi$; $Bi+T_x$; $T_x+Ca \cdot 2$; $Gf+Ca \cdot 2$; $Gf+Si$. При трансляции их в область четырехкомпонентного состава образуются 4 невариантные точки этого уровня компонентности со следующими равновесными твердыми фазами: $E_1^4=Gf+Kr+Si$; $E_2^4=Bi+Kr+T_x$; $E_3^4=Gf+T_x+Ca \cdot 2$; $E_4^4=Gf+Kr+T_x$. Система характеризуется также наличием 6 дивариантных полей кристаллизации равновесных твердых фаз Си, Гф, Кр, Би, Тх, $Ca \cdot 2$ и 9 моновариантными кривыми, 6 из которых образованы в результате трансляции невариантных точек области трехкомпонентного состава. Их фазовый состав осадков идентичен фазовому составу осадков последних. Три моновариантные кривые проходят между невариантными точками области четырехкомпонентного состава и имеют следующий фазовый состав осадков: $Gf+T_x$, $Kr+T_x$ и $Gf+Kr$.

3.2. Четырехкомпонентная система $K_2SO_4-MgSO_4-CaSO_4-H_2O$

В исследуемой системе при $50^\circ C$ отсутствуют поля кристаллизации Ше и Эпс, которые были при $25^\circ C$. Гп дегидратируется до Ан. Появляются новые равновесные фазы Пс (на уровне трехкомпонентного состава) и Пг (на уровне четырехкомпонентного состава). Равновесные твердые фазы (Ан, Пс, Сн, Ар, Лео, Ск) на уровне трехкомпонентного состава участвуют в формировании следующих 6 невариантных точек этого уровня компонентности с равновесными твердыми фазами: $Ан+Пс, Пс+Сн, Ар+Сн, Ар+Лео, Лео+Ск, Ан+Ск$. При их трансляции в область четырехкомпонентного состава, с учетом равновесной твердой фазы этого уровня-Пг, образуются следующие невариантные точки с равновесными твердыми фазами: $E_5^4=Ar+Leo+Sn$; $E_6^4=Leo+Pg+Sk$; $E_7^4=Pg+Ps+Sn$; $E_8^4=An+Pg+Ps$; $E_9^4=An+Pg+Sk$. Однако, для построения замкнутой диаграммы фазовых равновесий исследуемой системы потребовалась невариантная точка "промежуточного" характера с равновесными твердыми фазами: $E_{10}^4=Leo+Pg+Sn$. Кроме перечисленных невариантных точек, система имеет 7 дивариантных полей кристаллизации равновесных твердых фаз Ан, Пс, Сн, Ар, Лео, Ск, Пг и 12 моновариантных кривых, 6 из которых образованы в результате трансляции невариантных точек области трехкомпонентного состава и их фазовый состав осадков идентичен фазовому составу осадков последних. Еще 6 моновариантных кривых, проходящих между невариантными точками области четырехкомпонентного состава, имеют следующий фазовый состав осадков: $Leo+Sn$; $Leo+Pg$; $Ан+Pg$; $Ск+Pg$; $Ps+Pg$; $Сн+Pg$.

3.3. Четырехкомпонентная система $K, Mg//SO_4, Cl-H_2O$

В исследуемой системе при $50^\circ C$, твердые фазы Эпс, М 5 и М 4, характерные для изотермы $25^\circ C$, не кристаллизуются. Образуется новая фаза Ки, а Ше дегидратируется до Лео. Все что исследуемая система при данной температуре в области трехкомпонентного состава имеет 7 равновесных твердых фаз: Си, Кр, Ар, Би, Лео, Ск, Ки, которые участвуют в формировании невариантных точек этой области компонентности со следующими равновесными твердыми фазами: $Си+Кр, Кр+Би, Ар+Лео, Лео+Ск, Ар+Си, Би+Ки, Ки+Ск$. При трансляции этих невариантных точек, также, с учетом двух равновесных твердых фаз области четырехкомпонентного состава (Ла, Каи), образуют следующие

инвариантные точки данной области компонентности: $E_{11}^4 = \text{Би} + \text{Кр} + \text{Ки}$; $E_{12}^4 = \text{Ар} + \text{Лео} + \text{Си}$; $E_{13}^4 = \text{Каи} + \text{Кр} + \text{Си}$; $E_{14}^4 = \text{Ла} + \text{Лео} + \text{Ск}$; $E_{15}^4 = \text{Ки} + \text{Ла} + \text{Ск}$; $E_{16}^4 = \text{Каи} + \text{Ки} + \text{Кр}$; $E_{17}^4 = \text{Каи} + \text{Лео} + \text{Си}$; $E_{18}^4 = \text{Каи} + \text{Лео} + \text{Ла}$ и $E_{19}^4 = \text{Каи} + \text{Ла} + \text{Ки}$.

Кроме перечисленных инвариантных точек исследуемая система в области четырехкомпонентного состава имеет 9 дивариантных полей кристаллизации Ар, Лео, Ск, Ки, Би, Кр, Си, Ла, Каи, а также 17 моновариантных кривых 7, из которых образованы в результате трансляции инвариантных точек области четырехкомпонентного состава. Их фазовый состав осадков идентичен фазовому составу последних. Еще 10 моновариантных кривых проходят между инвариантными точками области четырехкомпонентного состава и фазовый состав их осадков таков: Лео+Си; Лео+Каи; Лео+Ла; Каи+Си; Каи+Кр; Каи+Ки; Каи+Ла; Ла+Ки; Ла+Ск; Ки+Кр.

3.4. Четырехкомпонентная система $\text{K, Ca//SO}_4, \text{Cl-H}_2\text{O}$

Новые равновесные твердые фазы, образовавшиеся в этой системе при 50°C, были описаны выше. В целом для нее при этой изотерме характерны следующие равновесные твердые фазы: Си, Гф, Са·2, Ар, Си, Пс, Ан, которые в области трехкомпонентного состава участвуют в формировании 7 инвариантных точек с равновесными твердыми фазами Си+Гф; Гф+Са·2; Ар+Си; Си+Пс; Пс+Ан; Ар+Си; Ан+Са·2. При их трансляции в область четырехкомпонентного состава образуются следующие инвариантные точки данной области компонентности с равновесными твердыми фазами: $E_{20}^4 = \text{Ан} + \text{Гф} + \text{Са} \cdot 2$; $E_{21}^4 = \text{Ар} + \text{Си} + \text{Си}$; $E_{22}^4 = \text{Ан} + \text{Гф} + \text{Си}$; $E_{23}^4 = \text{Си} + \text{Си} + \text{Пс}$; $E_{24}^4 = \text{Ан} + \text{Си} + \text{Пс}$.

Исследуемая система кроме перечисленных инвариантных точек имеет также 7 дивариантных полей кристаллизации равновесных твердых фаз Ар, Си, Пс, Ан, Са·2, Гф и Си. Поля кристаллизации Ан и Си граничат с полями кристаллизации 6 из 5 других твердых фаз, соответственно. Это означает, что они занимают значительную часть системы в приведенных условиях. Система характеризуется также наличием 11 моновариантных кривых, 7 из которых образованы в результате трансляции инвариантных точек области трехкомпонентного состава. Их фазовый состав осадков идентичен фазовому составу осадков последних. Еще 4 моновариантные кривые проходят между

инвариантными точками области четырехкомпонентного состава и имеют следующий фазовый состав осадков: Си+Си; Си+Гф; Си+Пс; Си+Ан.

3.5. Четырехкомпонентная система $\text{Mg, Ca//SO}_4, \text{Cl-H}_2\text{O}$

Исследуемая система при 50°C характеризуется наличием следующих равновесных твердых фаз: Тх, Са·2, Ан, Ск, Би и Ки, которые участвуют в формировании 6 инвариантных точек области трехкомпонентного состава с равновесными твердыми фазами Би+Тх, Тх+Са·2, Ан+Ск, Би+Ки, Ки+Ск и Ан+Са·2. При их трансляции в область четырехкомпонентного состава образуются следующие инвариантные точки данной области компонентности с равновесными твердыми фазами $E_{25}^4 = \text{Ан} + \text{Тх} + \text{Са} \cdot 2$; $E_{26}^4 = \text{Ан} + \text{Ки} + \text{Ск}$; $E_{27}^4 = \text{Ан} + \text{Би} + \text{Тх}$ и $E_{28}^4 = \text{Ан} + \text{Би} + \text{Ки}$. Исследуемой системе при 50°C характерно также 6 дивариантных полей кристаллизации Ан, Ск, Ки, Би, Тх и Са·2, а также 9 моновариантных кривых. Из 9 моновариантных кривых 6 образованы в результате трансляции инвариантных точек области трехкомпонентного состава и их фазовый состав осадков идентичен фазовому составу осадков последних. Еще 3 моновариантные кривые проходят между инвариантными точками области четырехкомпонентного состава и имеют фазовый состав осадков Ан+Ки, Ан+Би и Ан+Тх. Анализ структуры диаграммы показывает что поле кристаллизации Ан граничит с полями кристаллизации всех остальных равновесных твердых фаз. Это означает, что оно занимает значительную часть исследуемой системы.

3.6. Пятикомпонентная система $\text{K, Mg, Ca//SO}_4, \text{Cl-H}_2\text{O}$

Состояние фазовых равновесий в пятикомпонентной системе $\text{K, Mg, Ca//SO}_4, \text{Cl-H}_2\text{O}$ при 50°C прогнозируется на основании данных о фазовых равновесиях в инвариантных точках составляющих ее четырехкомпонентных системах $\text{KCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{K, Mg//SO}_4, \text{Cl-H}_2\text{O}$, $\text{K, Ca//SO}_4, \text{Cl-H}_2\text{O}$ и $\text{Mg, Ca//SO}_4, \text{Cl-H}_2\text{O}$ при 50°C. Эти данные были приведены выше и скомпонованы в табл.2.

Таблица 2.

Нонвариантные точки системы $K, Mg, Ca/SO_4, Cl-H_2O$ при $50^\circ C$ в области четырехкомпонентного состава.

Нонвариантная точка	Равновесные твердые фазы	Нонвариантная точка	Равновесные твердые фазы
1	2	3	4
система	$KCl-MgCl_2-CaCl_2-H_2O$	E_{14}^4	Лео+Ск+Ла
E_1^4	Си+Кр+Гф	E_{15}^4	Ск+Ки+Ла
E_2^4	Кр+Би+Тх	E_{16}^4	Кр+Каи+Ки
E_3^4	Тх+Са.2+Гф	E_{17}^4	Си+Каи+Лео
E_4^4	Гф+Тх+Кр	E_{18}^4	Каи+Ла+Лео
система	$SO_4-MgSO_4-CaSO_4-H_2O$	E_{19}^4	Каи+Ла+Ки
E_5^4	Ар+Лео+Си	система	$K, Ca/SO_4, Cl-H_2O$
E_6^4	Лео+Пр+Ск	E_{20}^4	Ан+Гф+Са.2
E_7^4	Пр+Пс+Сн	E_{21}^4	Ар+Си+Сн
E_8^4	Ан+Пр+Пс	E_{22}^4	Ан+Гф+Си
E_9^4	Ан+Пр+Ск	E_{23}^4	Си+Сн+Пс
E_{10}^4	Лео+Пр+Сн	E_{24}^4	Ан+Си+Пс
система	$K, Mg/SO_4, Cl-H_2O$	система	$Mg, Ca/SO_4, Cl-H_2O$
E_{11}^4	Би+Кр+Ки	E_{25}^4	Тх+Са.2+Ан
E_{12}^4	Лео+Ар+Си	E_{26}^4	Ан+Ск+Ки
E_{13}^4	Си+Кр+Каи	E_{27}^4	Би+Тх+Ан
		E_{28}^4	Би+Ки+Ан

Схематическая диаграмма фазовых равновесий исследуемой системы при $50^\circ C$, построенная по данным фазовых равновесий в невариантных точках области четырехкомпонентного состава, приведена на рис.4. Она представлена, как и в случае с изотермой при $25^\circ C$, в виде "развертки" четырехгранной призмы. Стороны четырехкомпонентных систем являются координатными остовами, на которых схематично проецированы положения невариантных точек области трехкомпонентного состава. В области четырехкомпонентного состава они транслированы в виде монвариантных кривых, которые, взаимно пересекаясь, образуют невариантные точки этой области компонентности системы.

Таким образом, согласно принципу совместности, на приведенной диаграмме совмещены элементы строения исследуемой системы в областях трех- и четырехкомпонентного состава, и она отражает все возможные фазовые равновесия в приведенных условиях.

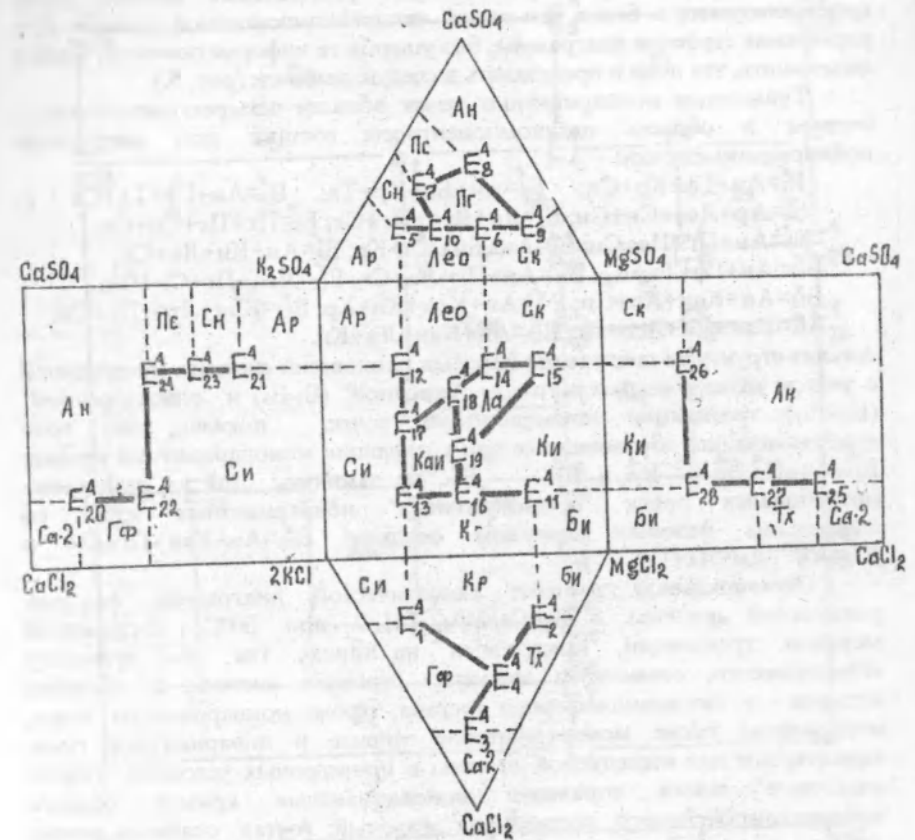


Рис.4. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы $K, Mg, Ca/SO_4, Cl-H_2O$ при $50^\circ C$ в области четырехкомпонентного состава в виде "развертки" четырехгранной призмы

Как видно из диаграммы, некоторые равновесные твердые фазы кристаллизуются в более чем одной четырехкомпонентной системе. Для упрощения строения диаграммы, без ущерба ее информативности, можно объединить, эти поля и представить в следующем виде (рис. 5.).

Трансляция инвариантных точек области четырехкомпонентного состава в область пятикомпонентного состава дает следующие инвариантные точки:

$$\begin{aligned} E_1^4 &= \text{An} + \Gamma\phi + \text{Kp} + \text{Cи}; & E_2^4 &= \text{An} + \text{Би} + \text{Kp} + \text{Tx}; & E_3^4 &= \text{An} + \Gamma\phi + \text{Tx} + \text{Ca} \cdot 2; \\ E_4^4 &= \text{Ap} + \text{Лео} + \text{Cи} + \text{Cи}; & E_5^4 &= \text{Ла} + \text{Лео} + \text{Пг} + \text{Cк}; & E_6^4 &= \text{Пг} + \text{Пс} + \text{Cи} + \text{Cи}; \\ E_7^4 &= \text{An} + \text{Пг} + \text{Пс} + \text{Cи}; & E_8^4 &= \text{An} + \text{Би} + \text{Ки} + \text{Kp}; & E_9^4 &= \text{An} + \text{Ки} + \text{Ла} + \text{Cк}; \\ E_{10}^4 &= \text{An} + \Gamma\phi + \text{Tx} + \text{Kp}; & E_{11}^4 &= \text{An} + \text{Пг} + \text{Ла} + \text{Cк}; & E_{12}^4 &= \text{Лео} + \text{Пг} + \text{Cи} + \text{Cи}; \\ E_{13}^4 &= \text{An} + \text{Каи} + \text{Kp} + \text{Cи}; & E_{14}^4 &= \text{An} + \text{Каи} + \text{Ки} + \text{Kp}; & E_{15}^4 &= \text{Каи} + \text{Лео} + \text{Пг} + \text{Cи}; \\ E_{16}^4 &= \text{Каи} + \text{Ла} + \text{Лео} + \text{Пг}; & E_{17}^4 &= \text{An} + \text{Каи} + \text{Ла} + \text{Ки}. \end{aligned}$$

Анализ структуры диаграммы фазовых равновесий системы, построенной с учетом обнаруженных методом "сквозной" (E_1-E_9) и "односторонней" ($E_{10}-E_{17}$) трансляции инвариантных точек, показал, что поля кристаллизации, образованные при трансляции моновариантных кривых $E_{13}-E_{17}, E_{18}-E_{19}$ и $E_{22}-E_{24}$, не замкнуты. Для их замыкания потребовался поиск "промежуточных" инвариантных точек со следующим фазовым составом осадков: $E_{18}^4 = \text{An} + \text{Каи} + \text{Пг} + \text{Cи}$ и $E_{19}^4 = \text{An} + \text{Каи} + \text{Ла} + \text{Пг}$.

Окончательный вариант схематической диаграммы фазовых равновесий системы $\text{K}_2\text{Mg}_2\text{Ca}/\text{SO}_4, \text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ при 50°C , построенной методом трансляции, представлен на рис.6, где, по принципу совместности, совмещены элементы строения системы в областях четырех- и пятикомпонентного состава. Кроме инвариантных точек, отображены также моновариантные кривые и дивариантные поля, характерные для исследуемой системы в приведенных условиях. Тонкие сплошные линии отражают моновариантные кривые области четырехкомпонентного состава, их фазовый состав осадков можно прочесть по диаграммам, приведенным на рис.4 и 5. Пунктирные линии отражают трансляцию инвариантных точек области четырехкомпонентного состава в область пятикомпонентного состава. Фазовый состав их осадков идентичен фазовому составу последних и приведены выше. Толстые сплошные линии отражают моновариантные кривые, проходящие между инвариантными точками области пятикомпонентного состава и имеют следующий фазовый состав осадков:

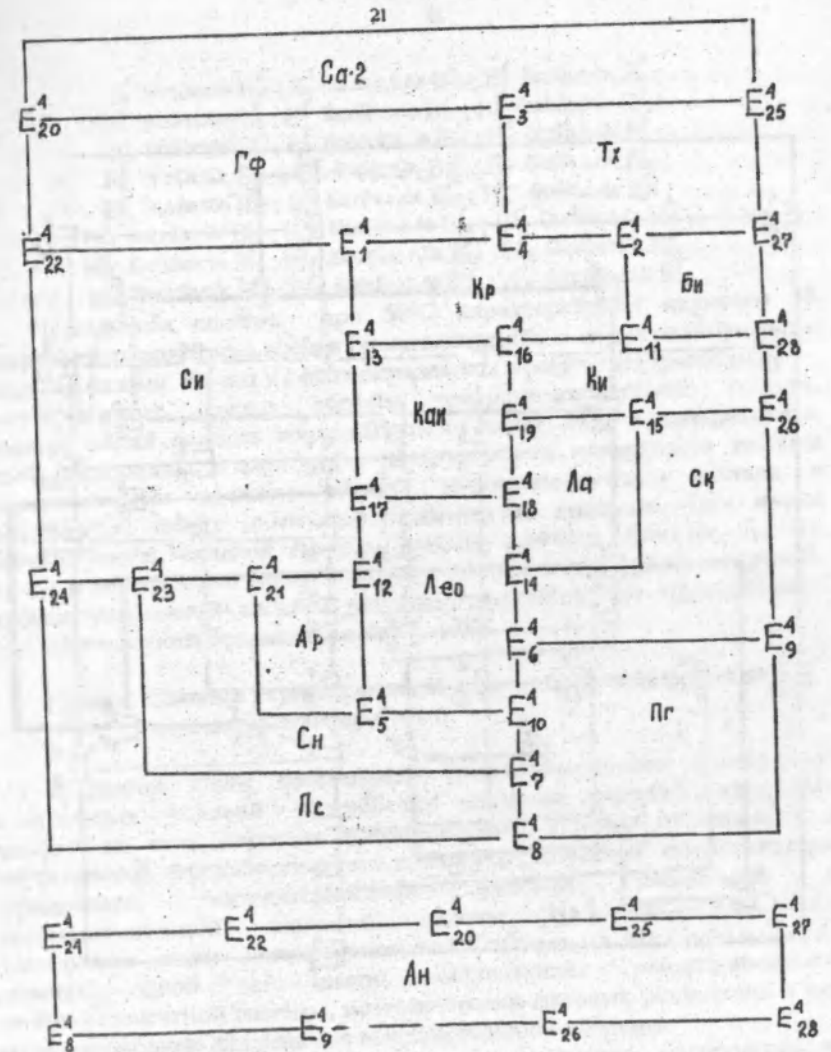


Рис.5. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы $\text{K}_2\text{Mg}_2\text{Ca}/\text{SO}_4, \text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ при 50°C в области четырехкомпонентного состава

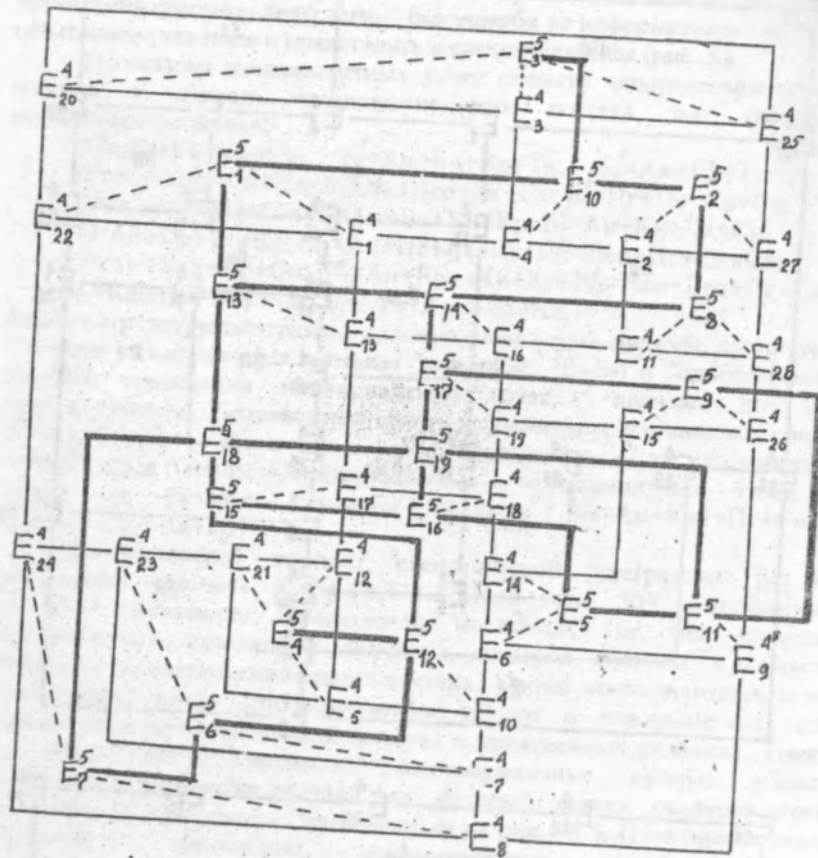
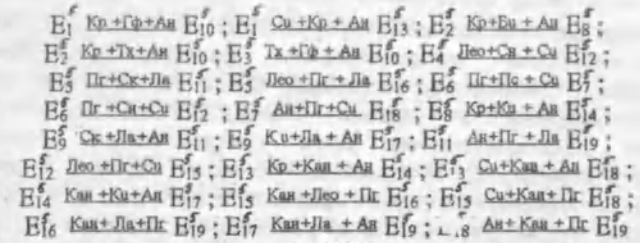


Рис.6. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы $K, Mg, Ca//SO_4, Cl-H_2O$ при $50^\circ C$ в области пятикомпонентного состава



Исследуемая система при $50^\circ C$ характеризуется наличием 48 дивариантных полей насыщения (кристаллизации) и двумя равновесными твердыми фазами. Из них 42 поля образованы в результате трансляции моновариантных кривых области четырехкомпонентного состава, фазовый состав осадков которых описан выше. Еще 6 дивариантных полей образованы в результате околтурнирования поверхности системы новариантными точками области пятикомпонентного состава и проходящими между ними моновариантными кривыми. Они имеют фазовый состав осадков $An+Kr$, $An+La$, $An+Ca$, $Ca+Pg$, $La+Pg$, $Pg+Si$ и обнаружены после построения полной замкнутой диаграммы фазовых равновесий системы методом трансляции. Все обнаруженные дивариантные поля фрагментированы.

Глава 4. Соляные залежи хлоридно-сульфатного типа и пути их комплексной переработки.

В данной главе рассмотрено физико-химическое обоснование оптимальных условий переработки соляных залежей хлоридно-сульфатного типа морского происхождения. Условия образования и галургической переработки соляных залежей "морского" происхождения определяются закономерностями фазовых равновесий в шестикомпонентной взаимной системе $Na, K, Mg, Ca//SO_4, Cl-H_2O$. Исследуемая нами пятикомпонентная система $K, Mg, Ca//SO_4, Cl-H_2O$ является одной из шести составляющих вышеприведенной шестикомпонентной системы, поэтому знание фазовых равновесий в ней также необходимо для решения вышеуказанной проблемы.

На территории Таджикистана также широко распространены соляные отложения хлоридно-сульфатного типа. В настоящее время они используются в основном для производства хлорида натрия и ряда других хлорсодержащих производных. В то же время качественный и количественный состав местных соляных залежей показывает на

необходимость их комплексной переработки, что возможно только в случае установления закономерности фазовых равновесий в соответствующих химических системах. Нами на примере изучения фазовых равновесий в системе $K, Mg, Ca/SO_4, Cl-H_2O$ показана возможность прогнозирования пути кристаллизации солей при галургической переработке Тутбулакских соляных залежей. В частности, анализированы возможные пути кристаллизации солей в фрагменте исследованной системы, где одной из равновесных твердых фаз является сульфат кальция (Ан).

Выводы

1. Впервые методом трансляции исследованы фазовые равновесия в пятикомпонентной системе $K, Mg, Ca/SO_4, Cl-H_2O$ и составляющих её четырехкомпонентных системах при 25 и 50°C.
2. Установлены возможные фазовые равновесия в четырехкомпонентных системах $K, Mg, Ca/SO_4, Cl-H_2O$; $Mg, Ca/SO_4, Cl-H_2O$ и уточнены строения диаграмм четырехкомпонентных систем $KCl-MgCl_2-CaCl_2-H_2O$, $K_2SO_4-MgSO_4-CaSO_4-H_2O$ и $K, Mg/SO_4, Cl-H_2O$. Построены их полные замкнутые фазовые диаграммы при 25 и 50°C.
3. Установлены возможные фазовые равновесия и построена полная замкнутая фазовая диаграмма пятикомпонентной системы $K, Mg, Ca/SO_4, Cl-H_2O$ при 25 и 50°C.
4. Осуществлена фрагментация диаграмм фазовых равновесий по областям кристаллизации отдельных равновесных твердых фаз с определением их контуров на диаграмме.
5. На основе структуры фрагмента, построенного методом трансляции диаграмм с участием сульфата кальция, прогнозированы возможные пути кристаллизации солей из технологических растворов галургической переработки местного хлоридно-сульфатного сырья.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. Солиев Л., Шарипов М., Тошов А. Фазовые равновесия изотермы 25°C системы $K, Ca/SO_4, Cl-H_2O$. //Вестник ТГПУ им. К.Джураева. - 1995. - №2. с.7-10
2. Тошов А., Солиев Л. Исследование фазовых равновесий в системе $K, Ca/SO_4, Cl-H_2O$ при 25°C. //Материалы научной конференции, посвященной 50-летию Института химии АН РТ (тезисы докладов). - Душанбе. - 1996. с.93

3. Солиев Л., Шарипов М., Тошов А. Фазовые равновесия изотермы 50°C системы $K, Ca/SO_4, Cl-H_2O$. //Вестник ТГПУ им.К.Джураева. - 1996. - №4. с.43-47
4. Солиев Л., Тошов А. Фазовые равновесия в системе $K_2SO_4-MgSO_4-CaSO_4-H_2O$ при температуре 25°C. //ДАН РТ. - 1996. - Т.39. - №11-12. с.52-57
5. Тошов А., Солиев Л. Строение фазового комплекса системы $K, Ca/SO_4, Cl-H_2O$ при 50°C. //Материалы международной конференции "Координационные соединения и аспекты их применения" (тезисы докладов). - Душанбе. - 1996. с.12
6. Солиев Л., Тошов А. Фазовые равновесия в системе $K_2SO_4-MgSO_4-CaSO_4-H_2O$ при температуре 50°C. //ДАН РТ. - 1997. - Т.40. - №1-2. с.66-71
7. Солиев Л., Шарипов М., Тошов А. Физико-химические основы комплексной переработки соляных месторождений Таджикистана. //Материалы международного симпозиума по проблеме "Рациональное использование и охрана природных ресурсов горных территорий" (тезисы докладов). - Душанбе. - 1997. с.122-123
8. Солиев Л., Тошов А. Прогнозирование фазовых равновесий в системе $Na, K, Mg, Ca/SO_4, Cl-H_2O$ при 25°C в области кристаллизации каинита. //Материалы научной конференции, посвященной памяти К.Джураева (тезисы докладов). - Душанбе. - 1997. с.5-6
9. Солиев Л., Тошов А. Фазовые равновесия изотермы 75°C системы $K, Ca/SO_4, Cl-H_2O$. //Вестник ТГПУ им.К.Джураева. - 1997. - №10. с.33-35
10. Тошов А., Солиев Л. Фазовые равновесия в системе $Mg, Ca/SO_4, Cl-H_2O$ при 25°C. //Вестник ТГПУ им.К.Джураева. - 1998. - №3. с.116
11. Тошов А., Солиев Л. Фазовые равновесия в системе $KCl-MgCl_2-CaCl_2-H_2O$ при 25°C. //Материалы международной научно-практической конференции, посвященной 80-летию основателя кафедры химии Таджикского Технического Университета Сулеймонова А.С. (тезисы докладов). - Душанбе. - 1998. с.28
12. Солиев Л., Тошов А. Прогнозирование фазовых равновесий в системе $KCl-MgCl_2-CaCl_2-H_2O$ при 25°C методом трансляции. //Вестник ТГПУ им.К.Джураева. - 1998. - №1. с.12-15
13. Солиев Л., Тошов А., Незматов Х. Исследования фазовых равновесий четырехкомпонентной системы $Mg, Ca/SO_4, Cl-H_2O$ при 25°C методом трансляции. //Вестник ТГПУ им. К. Джураева. - 1999. - №3. с. 2-6