

EDN: ABLISH

УДК 544.01: 544.014, 544.016.4

Specifics of Phase Equilibria Studies in the Multinary Aqueous Systems

Sergey A. Mazunin, Michail N. Noskov,
Natalya S. Kistanova* and Anton V. Elsukov
*Perm State University
Perm, Russian Federation*

Received 12.07.2022, received in revised form 16.12.2022, accepted 30.01.2023

Abstract. The data of phase equilibria and phase diagrams have an important significance to guide the development and utilization of brine-mineral resources, design process of obtain, separation and purification of inorganic salts, and provide a theoretical basis for understanding the recovery of rare earth elements, whether from the environment or the economy. Therefore, the phase diagram determination of the corresponding systems is essential for establishment of the optimal temperature-concentration conditions of the process of crystallization. The efficiency of the investigation of the solid-liquid equilibria in quinary system $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{Cl} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ at 25 °C by the optimized sections method was shown. The method is allowed to determine the compositions of equilibrium solid phases without isolating them from liquid in the systems differently complexity. As a result of the formation of one complex salt $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ between urea and ammonium chloride the quinary system has two invariant regions – eutonic and peritonic. In this study, the specifics of predicting the compositions of two invariant points, experimental determination of the compositions on the hyperplanes of invariant regions for computation of the compositions of equilibrium liquid and solid phases were considered. The efficiency of the algorithm for predicting the compositions of invariant points in the system was proved. The methodology of experimental design in studies of univariant curves and salt crystallization surfaces was described. According to the experimental data the phase diagram projection on the salt base of the system was constructed.

Keywords: phase equilibria, phase diagram, multicomponent systems, sections method, ammonium dihydrogen phosphate, urea, ammonium sulfate.

Acknowledgements. The research was carried out with the financial support of the Perm Scientific and Educational Center “Rational Subsoil Use”, 2022.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: natalya.kistanova@gmail.com



Особенности исследований фазовых равновесий в многокомпонентных водных системах

С. А. Мазунин, М. Н. Носков,
Н. С. Кистанова, А. В. Елсуков

*Пермский государственный
национальный исследовательский университет
Российская Федерация, Пермь*

Аннотация. Фазовые диаграммы и данные по фазовым равновесиям в многокомпонентных системах лежат в основе технологических схем переработки рассолов природного и техногенного происхождения, проектирования процессов получения, разделения и очистки неорганических веществ. Поэтому разработку новых технологий, усовершенствование технологических процессов необходимо начинать с изучения соответствующих систем и построения фазовых диаграмм. Эффективность изучения фазовых равновесий в многокомпонентных водно-солевых системах оптимизированным методом сечений показана на примере пятикомпонентной системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{Cl} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °С. Оптимизированный метод сечений позволяет определять составы равновесных фаз без выделения их из раствора и последующего физико-химического анализа. В результате образования между карбамидом и хлоридом аммония химического соединения $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в системе появляются две невариантные области – эвтоническая и перитоническая. В работе описаны особенности прогнозирования составов двух невариантных точек, экспериментального определения составов на гиперплоскостях невариантных областей для расчета по ним составов равновесных жидких и твердых фаз. Показана эффективность алгоритма прогнозирования невариантных составов в системе. Описана методология планирования исследования линий моновариантного равновесия и поверхности кристаллизации индивидуальных солей. По экспериментальным данным построена проекция фазовой диаграммы на солевое основание системы.

Ключевые слова: фазовые равновесия, диаграмма состояния, многокомпонентные системы, метод сечений, дигидрофосфат аммония, карбамид, сульфат аммония.

Благодарности. Исследования выполнены при финансовой поддержке Пермского научно-образовательного центра «Рациональное недропользование».

Введение

При создании многофункциональных материалов [1–3], разработке и оптимизации конверсионных способов получения [4, 5] веществ, экстрактивной кристаллизации [6–8] солей, извлечении редкоземельных элементов [9] и их разделении методом многостадийной перекристаллизации [10], концентрировании и разделении сложных смесей [11–13], комплексной переработке рессолов природного [14–16] и техногенного происхождения [15–19] определение оптимальных температурно-концентрационных условий процесса возможно на основе диаграмм состояния соответствующих систем. Исследование фазовой диаграммы системы из пяти или большего числа компонентов является сложной и трудоемкой задачей. Основные трудности возникают при выборе многомерной фигуры, наиболее пригодной для изображения состава многокомпонентной системы, проектирования этой фигуры на плоскость для получения наглядного изображения и при необходимости проведения количественных расчетов.

Настоящая работа посвящена анализу и возможности использования оптимизированного метода сечений [20] для исследования многокомпонентных систем, осложненных образованием инконгруэнтно растворимого химического соединения.

Материалы и методы

Для определения составов равновесных жидких и твердых фаз в водно-солевых системах с любым числом и сложностью взаимодействия компонентов методом сечений используют истинную систему координат, в которой составы насыщенных растворов выражают через составы равновесных твердых фаз. Оптимальные сечения обязательно пересекают все грани невариантной области изогидрического разреза системы как минимум в двух точках, определяя составы реперных точек на этих гранях. Наименее трудоёмкие сечения составляют из раствора одного или нескольких компонентов и одной твердой фазы или аналогичного раствора и двух твердых фаз с различным соотношением.

Условием истинности выбранной системы координат является равенство основных коэффициентов – отношение содержания компонентов, отсутствующих на соответствующих гранях невариантной области, к воде как минимум в двух точках на каждой грани. Их равенство (в пределах нескольких тысячных долей единицы) доказывает, что грани невариантной области исходят из вершин составов предполагаемых твердых фаз, и эвтонический раствор насыщен относительно данных твердых фаз. Состав эвтонического раствора вычисляем по следующим формулам:

$$\{H_2O\} = 100/(c_1+c_2+ c_3+ c_4+1); \quad (1)$$

$$\{A\} = c_1 \cdot \{H_2O\}; \quad (2)$$

$$\{B\} = c_2 \cdot \{H_2O\}; \quad (3)$$

$$\{C\} = c_3 \cdot \{H_2O\}; \quad (4)$$

$$\{D\} = c_4 \cdot \{H_2O\}, \quad (5)$$

где: $c_1 = \{A\}/\{H_2O\}$; $c_2 = \{B\}/\{H_2O\}$; $c_3 = \{C\}/\{H_2O\}$ $c_4 = \{D\}/\{H_2O\}$; $\{A\}$, $\{B\}$, $\{C\}$, и $\{D\}$ – средние значения основных коэффициентов и содержание (%) предполагаемых твердых фаз (соответственно А, В, С, D) и воды в эвтоническом растворе (Е).

Экспериментальное определение невариантных равновесных фаз оптимизированным методом сечений требует наиболее точного прогнозирования состава невариантного раствора, методика которого основывается на новом коллигативном свойстве моновариантных и невариантных растворов многокомпонентных водных систем [21].

В качестве объекта для иллюстрации разработанного подхода представлена водно-солевая система $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Граними пятикомпонентной системы являются следующие четырёхкомпонентные системы: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ [22], $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{Cl-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ [23], $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ [24] и $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ [25].

В работе использованы карбамид, соли аммония квалификации «х.ч.»; дистиллированная вода, $n_D^{25}=1.3325$. Смеси компонентов готовили на аналитических весах ВСЛ-200/0,1А с точностью $\pm 0,001$ г. Температуру поддерживали при помощи термостата WiseCircu с погрешностью $\pm 0,1$ °С. Установление равновесия в исходной смеси компонентов контролировали по показателю преломления жидкой фазы с погрешностью $\pm 2 \times 10^{-4}$ единиц на рефрактометре ИРФ-454 Б2М. Растворимость солей в воде и содержание солей в растворе определены с точностью 0.5 % масс.

Экспериментальная часть

Экспериментальному изучению невариантных равновесий предшествовало прогнозирование четырехкратно насыщенных составов. В пятикомпонентной системе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{Cl-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 25 °С в результате образования инконгруэнтно растворимого химического соединения между карбамидом и хлоридом аммония появляются две невариантные области – эвтоническая и перитоническая. Новое химическое соединение $\text{NH}_4\text{Cl}\cdot\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ образуется в двух ограничивающих четырёхкомпонентных системах $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{Cl-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. В первой из них наблюдается ярко выраженное высаливание дигидрофосфата аммония карбамидом. Вследствие этого можно ожидать, что в пятикомпонентной системе составы невариантных растворов будут располагаться вблизи составов невариантных растворов системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{Cl-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 25 °С. Содержание дигидрофосфата аммония в эвтоническом (E_4) и перитоническом (P_2) растворах в ограничивающей системе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 25 °С составляет 1,84 и 3,16 % мас. В качестве предполагаемого состава эвтонического раствора (E_5) пятерной системы (% масс.): 46,50 – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; 10,00 – NH_4Cl ; 13,00 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 1,50 – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; 29,00 – H_2O и перитонического раствора (P_3): 29,00 – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; 16,00 – NH_4Cl ; 14,00 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 3,00 – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; 38,00 – H_2O .

Границами невариантной области в пятикомпонентной системе являются гиперплоскости, задаваемые точками составов невариантного раствора и равновесных ему твёрдых фаз. Составы на границах невариантной области определены с помощью изогидрических разрезов. Расчёт содержания воды в изогидрических разрезах и выбор твёрдой фазы осуществляли по данным о составе спрогнозированных эвтонического и перитонического растворов. Структура изогидрического разреза в перспективной проекции на солевое основание изображена на рис. 1.

Для определения границ эвтонической области изучено 6 сечений (рис. 1) изогидрических разрезов (24,15; 24,00 и 23,96 % масс. H_2O). Границы перитонической области исследованы 6 сечениями изогидрических разрезов, содержащих 33,5; 33,00; 32,50 % масс. H_2O . Составы исходных смесей компонентов в каждом сечении готовили добавлением к раствору одной или двух солей

других твердых солей. Так, например, составы смесей в сечении 1 готовили, добавляя к раствору дигидрофосфата и сульфата аммония (% мас.: 7,22- $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; 34,82- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 57,96- H_2O) карбамид и хлорид аммония. Приготовленные исходные смеси компонентов термостатировали до установления равновесия, измеряли показатель преломления равновесной жидкой фазы. Точки излома на функциональной зависимости «состав – свойство» в изученных сечениях соответствуют составам на гиперплоскостях нонвариантных областей.

Таким образом, на каждой грани эвтонической и перитонической областей получено по два состава (табл. 1). По средним значениям основных коэффициентов (отношение компонента, которого нет в донной фазе, к воде) вычисляли составы нонвариантных растворов (формулы 1–5, табл. 1). Попарное равенство (в пределах сотой доли единицы) основных коэффициентов в точках составов, принадлежащих одной грани, свидетельствует, что эвтонический раствор насыщен относительно карбамида, химического соединения состава $\text{NH}_4\text{Cl}\cdot\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, дигидрофосфата и сульфата аммония, а перитонический раствор насыщен относительно хлорида, сульфата и дигидрофосфата аммония и химического соединения (табл. 1 и рис. 1).

Линии моновариантного равновесия в пятикомпонентной системе изучали с помощью разреза «раствор соли – три другие соли», проходящего через ребро фигуры состава пятикомпонентной системы – пентатопа и составы твердых фаз, равновесные предполагаемому составу жидкой фазы. Результаты исследования представлены в табл. 2.

В пятикомпонентной системе изучена гиперповерхность кристаллизации дигидрофосфата аммония с помощью разрезов «раствор – соль», исходящих из состава индивидуальной фазы $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Точки составов растворов в таких сечениях рассчитывали на отрезках $\text{H}_2\text{O}-E_5$, $\text{H}_2\text{O}-P_3$, $\text{H}_2\text{O}-A_i$ (где A_i – составы трехкратно насыщенных растворов на линиях моновариантного равновесия). Результаты исследования представлены в табл. 2. Ортогональная проекция диаграммы растворимости солей в системе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{Cl} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °C изображена на рис. 2.

Таблица 1. Составы реперных точек и растворов в истинных концентрациях, соответствующих невариантным равновесиям в системе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ — NH_4Cl — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ — H_2O при 25 °С

Table 1. Experimentally determined compositions on faces of the invariant area of the $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ — NH_4Cl — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ — H_2O system and the invariant solution compositions E_5 and P_3 derived from them

Точки	Составы реперных точек в истинных концентрациях, % масс.						Формула	Основные коэффициенты
	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$	H_2O			
E_5	2,99	30,97	14,42	27,62	24,00	$\{\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2\} / \{\text{H}_2\text{O}\}$	1,2904	
	2,98	30,73	17,13	25,19	23,96	$\{\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2\} / \{\text{H}_2\text{O}\}$	1,2826	
	2,99	40,70	14,42	17,89	24,00	$\{\text{CO}(\text{NH}_2)_2\} / \{\text{H}_2\text{O}\}$	0,7456	
	2,98	37,87	17,13	18,05	23,96	$\{\text{CO}(\text{NH}_2)_2\} / \{\text{H}_2\text{O}\}$	0,7535	
	2,99	35,70	11,21	26,10	24,00	$\{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\} / \{\text{H}_2\text{O}\}$	0,4671	
	2,99	40,44	11,35	21,22	24,00	$\{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\} / \{\text{H}_2\text{O}\}$	0,4729	
	1,51	36,33	13,50	24,66	24,00	$\{\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\} / \{\text{H}_2\text{O}\}$	0,0629	
	1,48	32,27	17,05	25,05	24,15	$\{\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\} / \{\text{H}_2\text{O}\}$	0,0613	
	1,74	36,06	13,17	21,01	28,03			
	P_3	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	NH_4Cl	$\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$	H_2O		
3,55		14,42	-10,16	58,73	33,47	$\{\text{NH}_4\text{Cl}\} / \{\text{H}_2\text{O}\}$	-0,3037	
3,55		16,64	-10,02	56,37	33,47	$\{\text{NH}_4\text{Cl}\} / \{\text{H}_2\text{O}\}$	-0,2994	
3,55		14,42	-2,54	51,11	33,47	$\{\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2\} / \{\text{H}_2\text{O}\}$	1,5270	
3,55		16,64	-4,90	51,24	33,47	$\{\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2\} / \{\text{H}_2\text{O}\}$	1,5310	
3,55		13,48	-4,63	54,13	33,47	$\{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\} / \{\text{H}_2\text{O}\}$	0,4027	
3,50		13,45	-8,52	58,58	33,00	$\{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\} / \{\text{H}_2\text{O}\}$	0,4076	
2,87		14,87	-6,50	56,25	32,50	$\{\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\} / \{\text{H}_2\text{O}\}$	0,0883	
2,94		17,06	-7,59	55,09	32,50	$\{\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\} / \{\text{H}_2\text{O}\}$	0,0905	
3,28		14,88	-11,08	56,17	36,74			

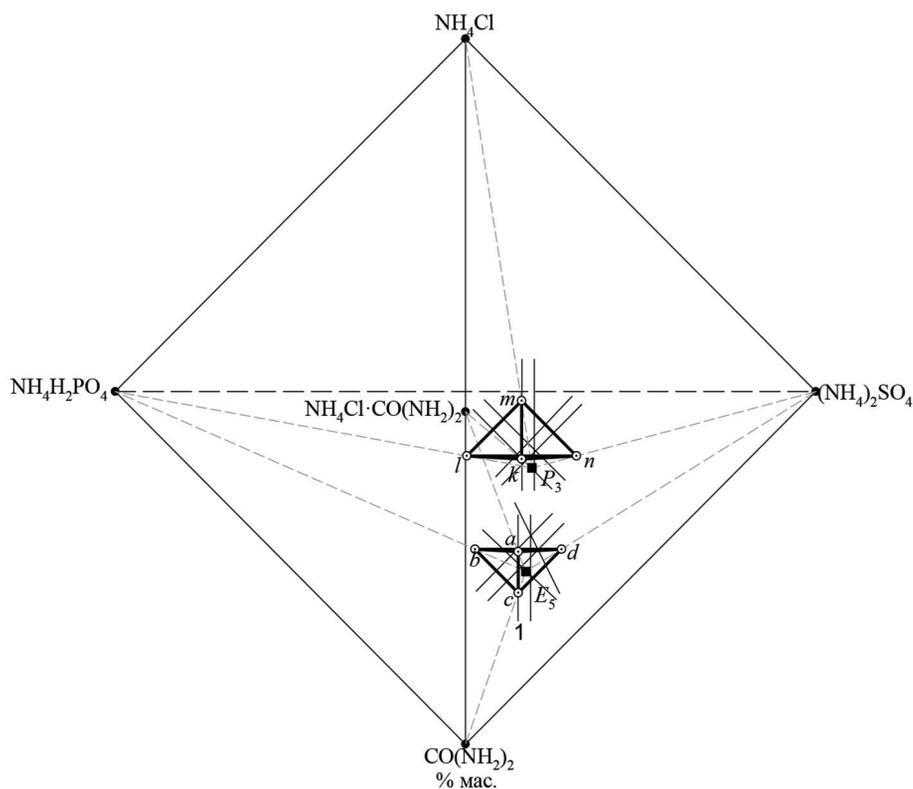


Рис. 1. Перспективная проекция сечения изогидрического разреза (24.00 % масс.) на солевое основание системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{Cl} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$: a, b, c, d и k, n, m, l – вершины эвтонической и перитонической области соответственно; тонкими линиями показаны направления изогидрических сечений для определения составов на каждой границе невариантных областей; сечение 1 с постоянным содержанием солей $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Fig. 1. Perspective projection of the isohydric (24.00 wt%) section on the salt base of the $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{Cl} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ system, where a, b, c, d and k, n, m, l denote the corners of the invariant regions – eutonic and peritonic respectively, thin lines show the directions isohydric sections to determine the compositions at the boundaries of these regions, and section 1 where the $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ contents are constant

Таблица 2. Растворимость в системе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{Cl} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °С
 Table 2. Experimentally determined compositions of saturated solutions at 25 °С in the $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{Cl} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ system

Точки	Составы насыщенных растворов, % масс.					n_D^{25}	Равновесная твердая фаза
	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	NH_4Cl	H_2O		
E_3	3,81	-	24,21	13,17	58,81	1,4060	$\text{NH}_4\text{Cl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
	5,38	5,92	23,36	14,85	50,49	1,4120	$\text{NH}_4\text{Cl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
	4,45	11,97	21,26	14,76	47,56	1,4193	$\text{NH}_4\text{Cl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
	4,00	19,02	18,54	14,90	43,54	1,4269	$\text{NH}_4\text{Cl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
P_3	3,28	29,71	14,88	15,39	36,74	1,4390	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
P_2	3,16	35,46	-	20,39	40,99	1,4355	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
	3,02	33,38	4,99	18,96	39,66	1,4364	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
	3,20	31,85	10,02	16,46	38,46	1,4380	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
P_1	-	30,49	14,24	16,97	38,30		$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$
E_5	1,74	47,16	13,17	9,90	28,03	1,4554	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
E_4	1,84	54,47	-	13,93	29,76	1,4525	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
	3,87	45,67	17,39	4,77	28,31	1,4506	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
	3,21	51,38	6,33	11,21	27,88	1,4520	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
E_1	-	46,76	13,52	10,29	29,42	1,4386	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
E_2	5,57	40,43	23,17	-	30,83	1,4455	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
	4,80	38,36	10,72	8,04	38,08	1,4355	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
	8,46	29,49	8,24	6,18	47,63	1,4171	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
	12,72	21,09	5,89	4,42	55,88	1,4015	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
	19,85	10,65	2,98	2,23	64,29	1,3852	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
	4,66	25,03	12,53	12,97	44,81	1,4245	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
	8,26	18,29	9,16	9,47	54,82	1,4055	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
	13,87	11,29	5,65	5,85	63,33	1,3891	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
	21,21	5,18	2,60	2,69	68,32	1,3784	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
	6,48	9,80	17,87	12,41	53,45	1,4081	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
	9,97	7,06	12,88	8,95	61,13	1,3940	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

* — предполагаемые составы четырехкратно насыщенных растворов

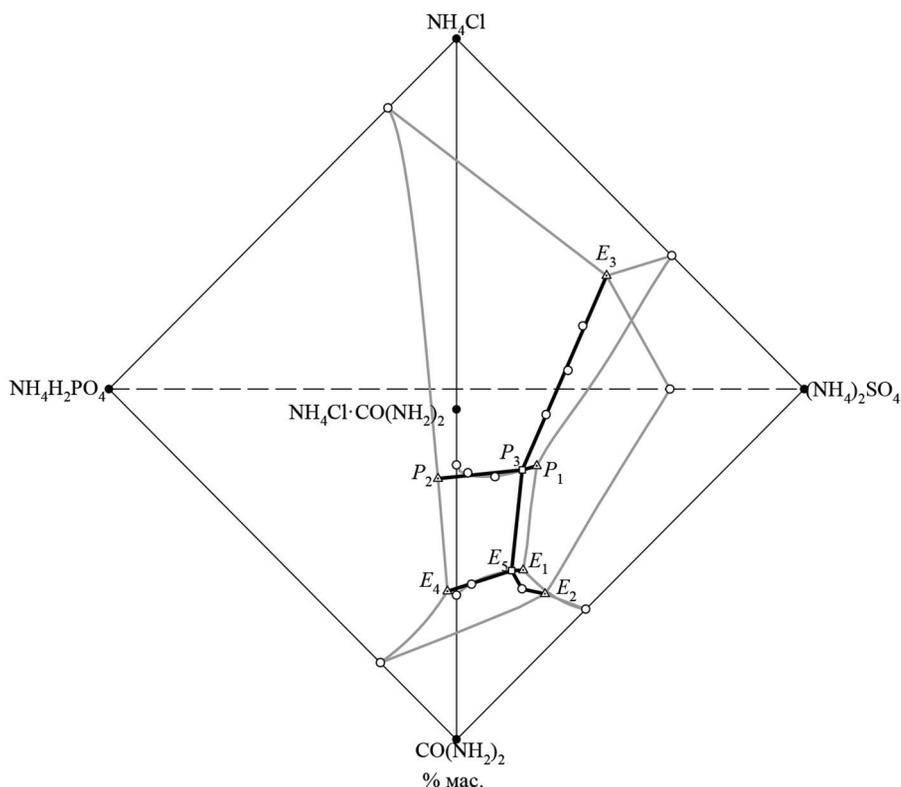


Рис. 2. Перспективная проекция диаграммы растворимости системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{Cl} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 2. Dry salt phase diagram of the quinary system $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{Cl} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$

Заключение

Эффективность разработанных приемов применительно к системам с числом компонентов более четырёх показана на примере исследования фазовых равновесий в пятикомпонентной водно-солевой системе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$ с образованием инконгруэнтно растворимого химического соединения $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

На солевой проекции диаграммы растворимости системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{Cl} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 2) обозначены составы двух-, трех- и четырехкратно насыщенных растворов, выявлен ход линий моновариантного равновесия. Небольшая протяжённость линии, отвечающей составам насыщенных растворов относительно гидрофосфата, дигидрофосфата и сульфата аммония, а также незначительный объем кристаллизации хлорида аммония свидетельствуют о высоком высаливающем действии хлорида аммония на гидрофосфат и дигидрофосфат аммония.

Таким образом, использование косвенного метода изучения фазовых равновесий, осознанный выбор составов исходных смесей компонентов, расположение их в оптимальных сечениях позволяет с наименьшими затратами труда, времени и реактивов определить состав всех фаз, участвующих в невариантных равновесиях, установить структуру фазовой диаграммы водно-солевой системы, подробно исследовать необходимые фазовые области для решения прикладных

задач, распространить применение метода сечений для исследования систем с любым числом компонентов и любой сложности.

Список литературы / References

- [1] Burchakov A.V., Garkushin I. K., Kondratyuk I. M., Egorova E. M., Milov S. N. Phase complex modeling for the Na^+ , $\text{Sr}^{2+}||\text{Cl}^-$, WO_4^{2-} three-component reciprocal system. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. 66(7). 1021–1030.
- [2] Fedorov P. P. Phase diagrams of lead difluoride systems with rare-earth fluorides. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. 66(2). 245–252.
- [3] Danilov V. P., Frolova E. A., Kondakov D. F., Sveshnikova L. V. Application of physicochemical analysis to developing and studying deicing agents. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. 64(9). 1165–1168.
- [4] Elokhov A. M., Lukmanova L. M., Kudryashova O. S. Phase and chemical equilibria in the $2\text{NaHCOO}+\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\leftrightarrow\text{Ca}(\text{HCOO})_2+2\text{NaNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ system at 25 °C. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2019. 93(3). 437–441.
- [5] Gordenchuk A. D., Kudryashova O. S. Solubility in the system $2\text{NaHCOO}+\text{CaCl}_2\leftrightarrow\text{Ca}(\text{HCOO})_2+2\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. 62(8). 1099–1103.
- [6] Cherkasov D. G., Danilina V. V., Il'in K. K. Phase equilibria, critical phenomena, and extractive crystallization of the salt in the sodium chloride-water-diisopropylamine ternary system. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. 66(6). 883–890.
- [7] Urréjola S., Sánchez A., Hervello M. F. Solubilities of sodium, potassium, and copper (II) sulfates in ethanol-water solutions. *J. Chem. Eng. Data.* 2011. 56(5). 2687–2691.
- [8] Hu M., Zhai Q., Jiang Y. et al. Solid-liquid phase equilibria of same aliphatic alcohols+cesium sulfate +water. *J. Chem. Eng. Data.* 2004. 49(4). 1070–1073.
- [9] Skiba G. S., Ponomarenko G. V., Kuznetsov V. Y., Rys'kina M. P. Physicochemical analysis of the system $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4(10\%)\text{-H}_2\text{O}$ at 25 °C. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. 64(9). 1172–1177.
- [10] Канбар А., Чарыков Н. А., Кескинов В. А., Малышева П. В., Шаймарданов Ж. К., Шаймарданова Б. К., Куленова Н. А., Саденова М. А., Шушкевич Л. В., Летенко Д. Г. Растворимость хлоридов La, Gd, Sm в тройных водно-солевых системах в присутствии водорастворимого нанокластера фуллеренола – $\text{C}_{60}(\text{OH})_{24}$ при 25 °C. *Известия СПбГТИ(ТУ)* 2021. 59(85). 3–11. [Kanbar A., Charykov N. A., Keskinov V. A., Malysheva P. V., Shaimardanov Zh. K., Shaimardanova B. K., Kulenova N. A., Sadenova M. A., Shushkevich L. V., Letenko D. G. Rastvorimost' khloridov La, Gd, Sm v troinykh vodno-solevykh sistemakh v prisutstvii vodorastvorimogo nanoklastera fullerena – $\text{C}_{60}(\text{OH})_{24}$ pri 25 °C. *Izvestiia SPSIT* 2021. 59(85). 3–11 (In Russ.)]
- [11] Stankova A. V., Elokhov A. M., Lesnov A. E. Phase and extraction equilibria in water-ethoxylated nonylphenol-sodium sulfate system. *Russ. Chem. Bull.* 2020. 69(4). 671–674.
- [12] Zabolotnykh S. A., Gileva K. O., Lesnov A. E., Denisova S. A. Comparison of extractive capacities of systems based on sulfonol, sodium dodecyl sulfate, or alkyl benzene sulfonic acid. *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. 92(4). 555–561.
- [13] Tagashira S., Kimoto S., Nozaki K., Murakami Y. Surfactant gel extraction of gold(III), palladium(II), platinum(II), and lead(II) as thioureacomplexes. *Analytical sciences* 2009. 25. 723–726.
- [14] Nie G.-L., Sang S.-H., Cui R.-Z. Measurements of the solid-liquid phase equilibria in quinary system $\text{NaBr-KBr-MgBr}_2\text{-SrBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ at 323 K. *J. Chem. Eng. Data* 2019. 64(8). 3436–3443.

[15] Zhang X., Yan S., Zhou S., Zhong C. Solid liquid phase equilibria in the ternary systems $\text{ZnSO}_4\text{-CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{ZnSO}_4\text{-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ at 323 K and 0.1 MPa. *J. Chem. Eng. Data*. 2020. 65(6). 2957–2963.

[16] Yang L., He X.-F., Gao Y.-Y., Cui R.-Z., Sang S.-H. Studies on phase equilibria in the quaternary systems $\text{LiCl-KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-MgB}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ at 273 K. *J. Chem. Eng. Data* 2018. 63(5). 1206–1211.

[17] Cheng H., Wu L., Cao L. Zhao J., Xue F., Cheng F. Phase diagram of $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}(-\text{HCl})$ salt water system at 298.15 K and its application in the crystallization of $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$. *J. Chem. Eng. Data* 2019. 64(12). 5089–5094.

[18] Zhang M., Wu P., Li Y., Li W., Zhou H. Phase equilibria and phase diagrams of the Mn^{2+} , Mg^{2+} , $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ H_2O system at 298.15, 323.15, and 373.15 K. *J. Chem. Eng. Data* 2020. 65(6). 3091–3102.

[19] Gao Y.-Y., He X.-F., Sang S.-H., Guo X.-F. Solid-liquid phase equilibria of the quaternary system $\text{MgCl}_2\text{-PbCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ at 323 K. *J. Chem. Eng. Data* 2020. 65(6). 3183–3189.

[20] Mazunin S.A., Noskov M.N., Elsukov A. V. Efficient methods to study phase equilibria in multinary aqueous systems. *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. 62(5). 539–544.

[21] Mazunin S.A., Chechulin V.L. Planarity of the compositions of different types of multiply saturated aqueous solutions. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2019. 93(1). 59–66.

[22] Носков М.Н., Мазунин С. А. Особенности исследования фазовых равновесий в системе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{Cl}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 25 °С. *Вестн. Пермск. ун-та* 2014. 2(14). 33–75. [Noskov M. N., Mazunin S. A. Osobennosti issledovaniia fazovikh ravnovesii v sisteme $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{Cl}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ pri 25 °С. *Vestn. Permsk. un-ta* 2014. 2(14). 33–75. (In Russ.)]

[23] Носков М.Н., Мазунин С. А. Изучение фазовых равновесий в системе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{Cl}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 25 °С. *Вестн. Пермск. ун-та* 2013. 2(10). 41–52. [Noskov M. N., Mazunin S. A. Izuchenie fazovikh ravnovesii v sisteme $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{Cl}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ pri 25 °С. *Vestn. Permsk. un-ta* 2013. 2(10). 41–52. (In Russ.)]

[24] Квиткин А.К., Носков М.Н., Мазунин С. А. Исследование фазовых равновесий в четверной водно-солевой системе $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ при 25 °С. *Вестн. Казан. технолог. ун-та* 2012. 15(14). 23–26. [Kvitkin A. K., Noskov M. N., Mazunin S. A. Issledovaniie fazovikh ravnovesii v chetvernoi vodno-solevoi sisteme $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ pri 25 °С. *Vestn. Kazan. un-ta* 2012. 15(14). 23–26. (In Russ.)]

[25] Чеснокова А.Д., Кистанова Н. С. Определение состава трехкратно насыщенного раствора в системе $\text{NH}_4^+/\text{HPO}_4^{2-}$, Cl^- , $\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ при 25 °С. *Вестн. Пермск. ун-та* 2012. 2(6). 55–60. [Chesnokova A. D., Kistanova N. S. Opredelenie sostava trekhkratno nasyshchennogo rastvora v sisteme $\text{NH}_4^+/\text{HPO}_4^{2-}$, Cl^- , $\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ pri 25 °С. *Vestn. Permsk. un-ta* 2012. 2(6). 55–60. (In Russ.)]