



Учитывая содержание воды в системе (70%) и данные [4], можно полагать, что образующиеся при этом структуры имеют конфигурацию 1D.

Фазовые переходы с образованием гелей (вязкого и не вязкого) (см. рис. 3) наблюдались нами и в системе ДДС – NaCl – H₂O. Известно, что введение солей вызывает рост мицелл. Высаливающее действие NaCl в этом случае может способствовать фазовым переходам с образованием структур 1D (прозрачный вязкий) и 2D – ламеллярный (прозрачный, жидкий, умеренно вязкий). Следует заметить, что салицилат-ион, как следовало ожидать, рост мицелл не индуцирует, а противоион Na⁺ не оказывает также значимого эффекта.

Другими словами, во всех случаях в исследуемых системах не наблюдалось выделения второй жидкой фазы из мицеллярных растворов ДДС.

Самоассоциация ПАВ, как и других дифильных соединений, регулируется силами отталкивания и силами, отвечающими за макроскопическое фазовое разделение. Так, для длинноцепочечных спиртов макроскопическое фазовое разделение оказывается выгоднее мицеллообразования.

Для ионных ПАВ особое значение имеет диссоциация противоионов. В результате диссоциации молекул ПАВ, макроскопическое фазовое разделение становится энтропийно невыгодным и отмечается сильная склонность к мицеллообразованию, что нами и наблюдалось в исследованных системах.

Список литературы

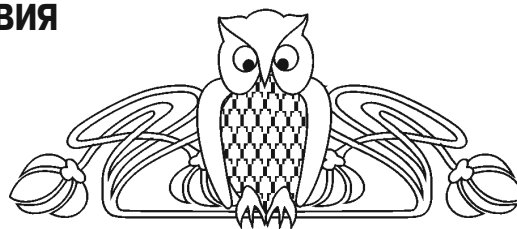
1. Куцевская Н. Ф., Горбачевский А. Н., Дорожук В. А., Куличенко С. А. Мицеллярно-экстракционное концентрирование микрокомпонентов фазами неионных ПАВ при температуре помутнения // Химия и технология воды. 2008. Т. 30, № 3. С. 521–543.
2. Yazdi A. S. Surfactant-based extraction methods // TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2011. Vol. 30, № 6. P. 918–929.
3. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах : пер. с англ. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 528 с.
4. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М. : Мир, 1979. 712 с.

УДК 543.572.3:541.123.5

ОПИСАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ $Li, K || F, MoO_4, WO_4$

М. А. Радзиховская, И. К. Гаркушин, Е. Г. Данилушкина

Самарский государственный технический университет
E-mail: baschem@samgtu.ru, radzihovskaya@mail.ru



Проведено разбиение на симплексы и описание химического взаимодействия в четырехкомпонентной взаимной системе $Li, K || F, MoO_4, WO_4$ конверсионным методом и методом ионного баланса. Проведен прогноз кристаллизующихся фаз на основе разбиения, а также по уравнениям реакций для линий конверсии и метода ионного баланса.

Ключевые слова: дифференциальный термический анализ, конверсионный метод, метод ионного баланса, непрерывный ряд твердых растворов, описание химического взаимодействия, разбиение на симплексы, фазовые равновесия, четырехкомпонентная взаимная система.

Description of the Chemical Interacting in the Quaternary Mutual System $Li, K || F, MoO_4, WO_4$

М. А. Radzikhovskaia, I. K. Garkushin, E. G. Danilushkina

The quaternary mutual system $Li, K || F, MoO_4, WO_4$ was partitioned into the simplexes and described the chemical interaction by conversion method and by method of ion balance. The prediction of the crystallizing phases conducted on the basis of the partition and of the equations for

the reactions of conversion lines and for the method of ion balance.

Key words: differential thermal analysis, conversion method, method of ion balance, continuous series of solid solutions, describe the chemical interaction, partition into the simplexes, quaternary mutual system, phase equilibrium.

Введение

Важное место в современном материаловедении при разработке новых функциональных материалов с комплексом заданных свойств отводится физико-химическому анализу. Физико-химические исследования многокомпонентных систем (МКС) интенсивно развиваются. Многие природные объекты (руды, минералы, морская вода), а также технологические объекты (сплавы металлов, рудные концентраты, солевые, водно-солевые, оксидные, органические и другие смеси) являются многокомпонентными системами [1].



Многообразие усложняет их экспериментальное исследование. Поэтому большое значение приобретает планирование эксперимента и разработка операций, упрощающих процесс изучения МКС. Моделирование физико-химических многокомпонентных систем сводится к изучению комбинаций и взаимоотношений фаз, получающихся в результате перераспределения вещества под влиянием внешних параметров. Использование геометрических, математических методов анализа позволило решить проблему разбиения полиэдров составов МКС и установить взаимосвязь разбиения с физико-химическим взаимодействием компонентов [2].

Качественное описание систем – химическое взаимодействие – связано с элементами конверсии. Для описания химического взаимодействия во взаимных системах В. П. Радищевым впервые введено понятие элементов конверсии [3]. Он указал на наличие в сложных взаимных системах различных фигур конверсии, представляющих собой геометрическое место точек пересечения стабильного и нестабильного комплексов, являющихся отражением особо сложной реакции

обмена между солями, расположенными в вершинах обеих фигур конверсии. Таким образом, все реакции обмена, протекающие в системе, геометрически отражены фигурой конверсии [4].

Разбиение четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, MoO}_4, \text{WO}_4$ на симплексы

Элементами ограничения исследуемой системы являются двойные, тройные и тройные взаимные системы (рис. 1). Двухкомпонентные системы ограничения исследованы в работах [5–7]. Двухкомпонентные системы LiF-KF [5], $\text{LiF-Li}_2\text{MoO}_4$, $\text{LiF-Li}_2\text{WO}_4$ [6] являются эвтектическими. В системах $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$, $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$ [7] образуются соединения конгруэнтного плавления LiKMoO_4 , (D_1), LiKWO_4 (D_2) соответственно. В системах $\text{KF-K}_2\text{MoO}_4$ [6], $\text{KF-K}_2\text{WO}_4$ [6] образуются соединения конгруэнтного плавления K_3FMoO_4 и K_3FWO_4 соответственно. Системы $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ и $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$ [6] являются системами с образованием непрерывных рядов твердых растворов без экстремумов $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и $\text{K}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$.

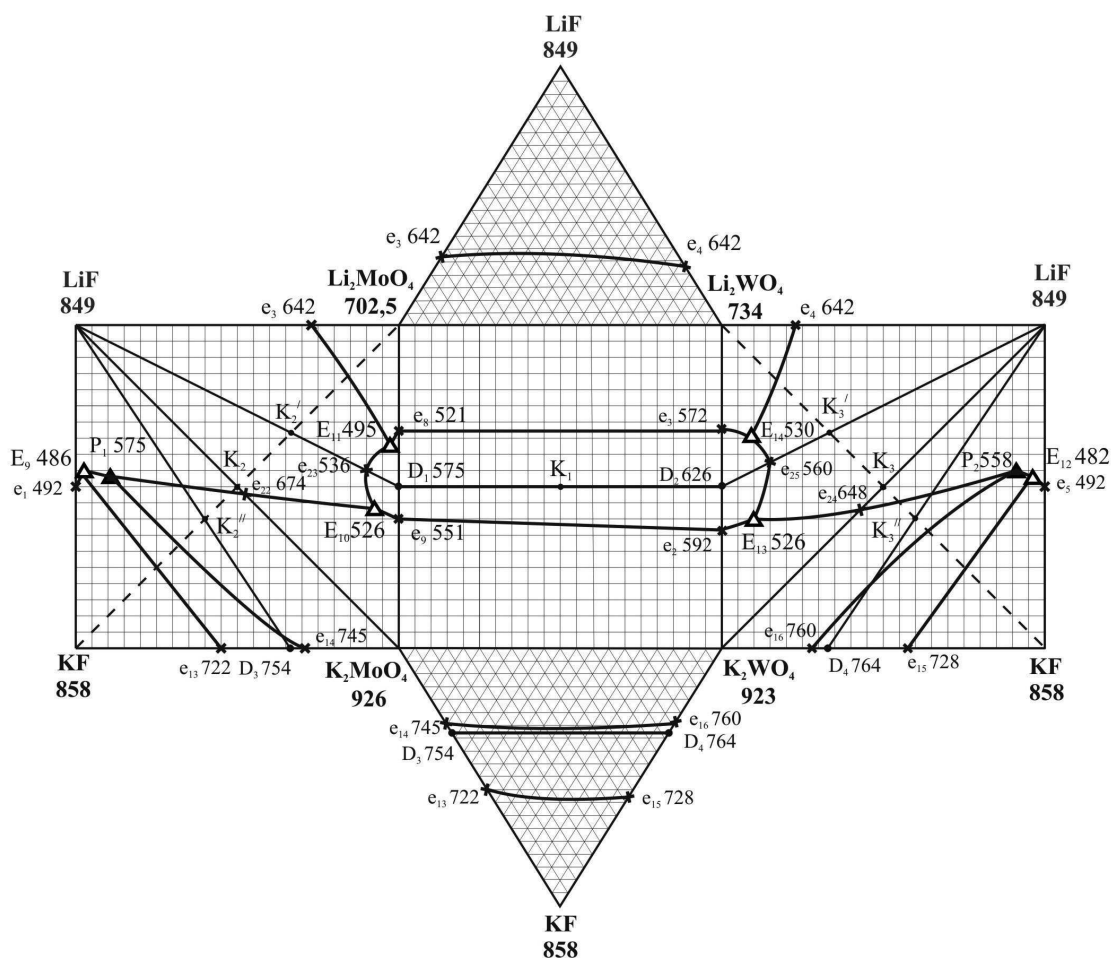


Рис. 1. Развертка граневых элементов четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, MoO}_4, \text{WO}_4$



Трехкомпонентные системы $LiF-Li_2MoO_4-Li_2WO_4$ [8] и $KF-K_2MoO_4-K_2WO_4$ [9] характеризуются образованием непрерывных рядов бинарных твердых растворов $Li_2Mo_xW_{1-x}O_4$, $K_2Mo_xW_{1-x}O_4$ и $K_3Mo_xW_{1-x}O_4$ без экстремумов на линиях моновариантных равновесий. В трехкомпонентной взаимной системе $Li, K \parallel MoO_4, WO_4$ [10] отмечено образование непрерывных рядов твердых растворов $Li_2Mo_xW_{1-x}O_4$, $K_2Mo_xW_{1-x}O_4$, $LiKMo_xW_{1-x}O_4$ без экстремумов внутри системы. Трехкомпонентные взаимные системы $Li, K \parallel F, MoO_4$ [11] и $Li, K \parallel F, WO_4$ [12] являются системами эвтектического типа, в каждой из которых образуются три тройные эвтек-

тики (E_1, E_2, E_3 и E_4, E_5, E_6) и одна перитектика (P_1, P_2).

Наличие полной информации по топологии ликвидусов, характеристикам сплавов, отвечающих точкам невариантных равновесий элементов ограничения изучаемой системы, позволяет нанести данные на комплексный чертёж-развертку (см. рис. 1) и провести разбиение исследуемой системы на симплексы с применением теории графов [13].

Разбиение четырехкомпонентной взаимной системы проведено путем составления матрицы смежности и решения логического выражения. На рис. 2 представлены остов и развертка призмы составов системы $Li, K \parallel F, MoO_4, WO_4$.

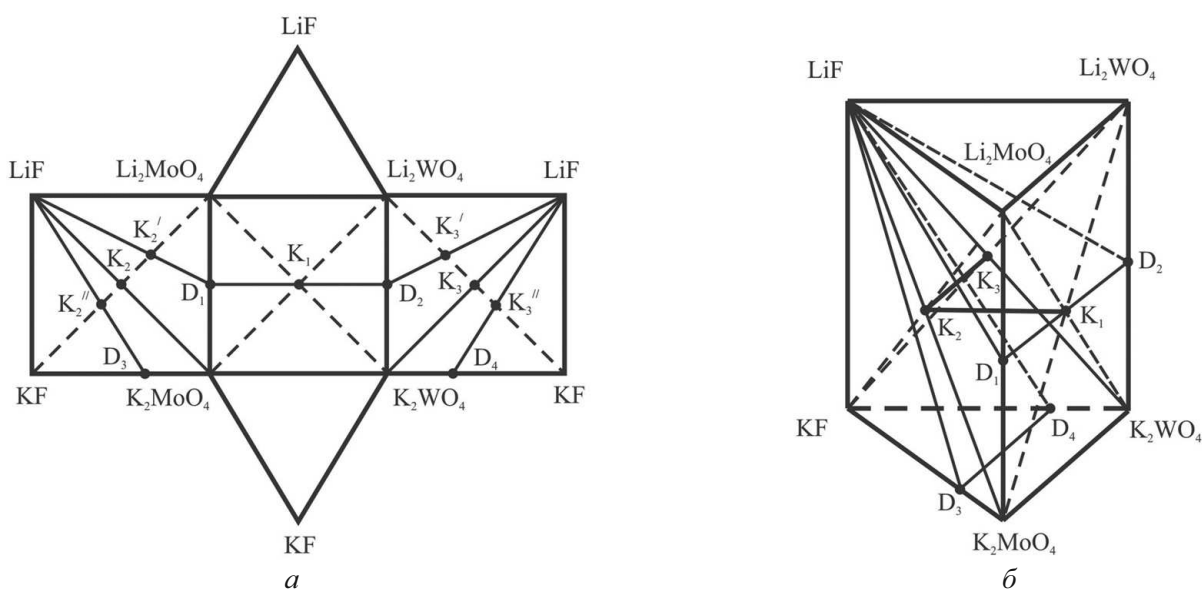


Рис. 2. Призма составов четырехкомпонентной взаимной системы $Li, K \parallel F, MoO_4, WO_4$: а – развертка, б – остов

На основании данных таблицы составлено логическое выражение, представляющее со-

бой произведение сумм индексов несмежных вершин:

$$(X_2 + X_4 X_5 X_6 X_9 X_{10})(X_3 + X_4 X_5 X_6 X_9 X_{10})(X_4 + X_5 X_6 X_7 X_8)(X_7 + X_9 X_{10})(X_8 + X_9 X_{10}).$$

Матрица смежности системы $Li, K \parallel F, MoO_4, WO_4$

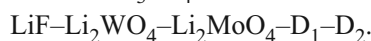
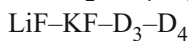
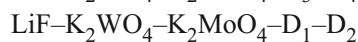
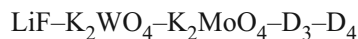
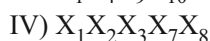
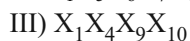
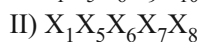
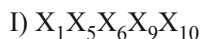
Соединение	Индекс	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	X_8	X_9	X_{10}
LiF	X_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Li_2MoO_4	X_2		1	1	0	0	0	1	1	0	0
Li_2WO_4	X_3			1	0	0	0	1	1	0	0
KF	X_4				1	0	0	0	0	1	1
K_2MoO_4	X_5					1	1	1	1	1	1
K_2WO_4	X_6						1	1	1	1	1
$LiKMoO_4 (D_1)$	X_7							1	1	0	0
$LiKWO_4 (D_2)$	X_8								1	0	0
$K_3FMO_4 (D_3)$	X_9									1	1
$K_3FWO_4 (D_4)$	X_{10}										1



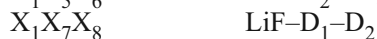
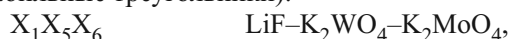
Решая полученное логическое выражение с учетом закона поглощения получим набор однородных несвязных графов:

$$(X_2X_3X_4, X_7, X_8 + X_2X_3X_4, X_9, X_{10} + X_2X_3X_5, X_6, X_7, X_8 + X_4X_5X_6, X_9, X_{10}).$$

Путем выписывания недостающих вершин для несвязанных графов получена совокупность симплексов:



Общие элементы каждой пары смежных симплексов образуют стабильные секущие элементы (стабильные треугольники):



Исходя из проведенного разбиения построено

древо фаз системы, имеющее линейное строение и состоящее из трех стабильных треугольников – $LiF-K_2WO_4-K_2MoO_4$, $LiF-D_1-D_2$, $LiF-D_3-D_4$ одного стабильного тетраэдра – $LiF-KF-D_3-D_4$ и трех стабильных пентатопов – $LiF-K_2WO_4-K_2MoO_4-D_1-D_2$, $LiF-K_2WO_4-K_2MoO_4-D_3-D_4$, $LiF-Li_2WO_4-Li_2MoO_4-D_1-D_2$.

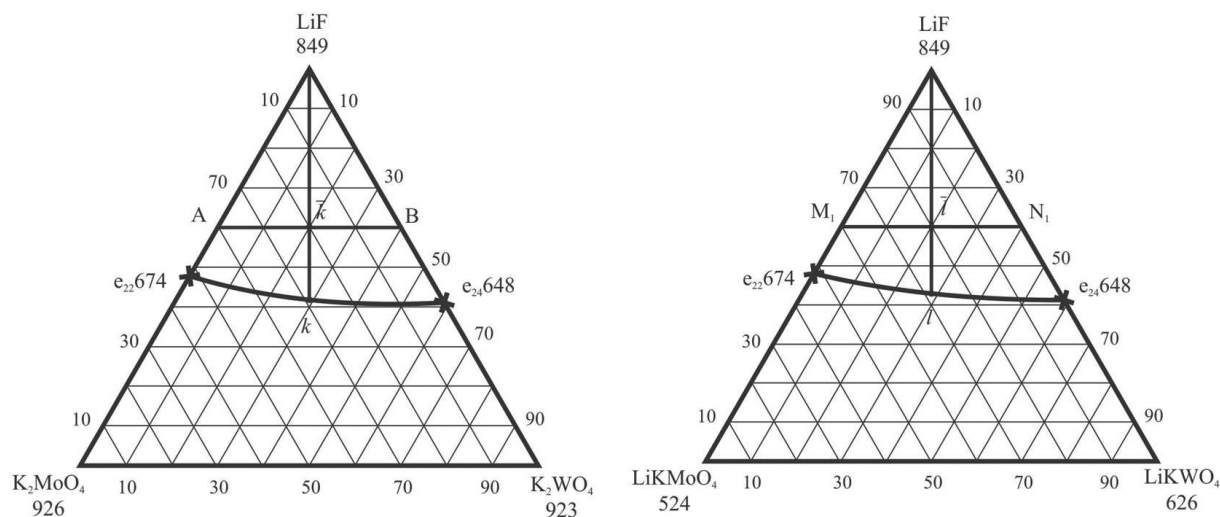
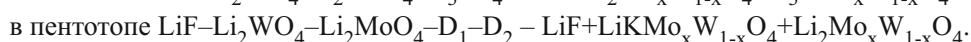
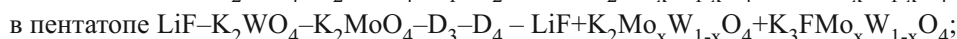
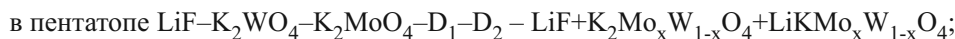


Рис. 3. Секущие треугольники $LiF-K_2MoO_4-K_2WO_4$

Используя рис. 3, проведем прогноз кристаллизующихся фаз в секущих и стабильных элементах приведенного древа фаз. Вследствие изоструктурности молибдатов и вольфраматов лития и калия, а также соединений $LiKMoO_4$, $LiKWO_4$ и K_3FMO_4 , K_3FWO_4 между ними образуются непрерывные ряды твердых растворов $Li_2Mo_xW_{1-x}O_4$, $K_2Mo_xW_{1-x}O_4$, $LiKMo_xW_{1-x}O_4$, K_3Mo_x

$W_{1-x}O_4$. Поэтому в стабильных треугольниках будут по две кристаллизующиеся фазы: $LiF+K_2Mo_xW_{1-x}O_4$ ($LiF-K_2MoO_4-K_2WO_4$), $LiF+LiKMo_xW_{1-x}O_4$ ($LiF-D_1-D_2$), $LiF+K_3FMO_xW_{1-x}O_4$ ($LiF-D_3-D_4$). В стабильном тетраэдре $LiF-KF-D_3-D_4$ при кристаллизации будут образовываться фазы $LiF+KF+K_3FMO_xW_{1-x}O_4$. В каждом из пентатопов кристаллизуются также по три фазы:



Проведенный прогноз кристаллизующихся фаз в стабильных элементах совпадает с прогнозом, приведенным в [14], согласно которому в четырехкомпонентной системе будут образовываться непрерывные ряды твердых

растворов, так как они образуются в двух трехкомпонентных ($LiF-Li_2MoO_4-Li_2WO_4$, $KF-K_2MoO_4-K_2WO_4$) и одной трехкомпонентной взаимной системе – $Li, K || F, MoO_4, WO_4$ (см. рис. 1).



Подтверждение разбиения и кристаллизующихся фаз было проведено экспериментальными исследованиями методом дифференциального термического анализа секущих треугольников $LiF-K_2MoO_4-K_2WO_4$, $LiF-LiKMoO_4-LiKWO_4$ и $LiF-K_3FMoO_4-K_3FWO_4$ (рис. 4).

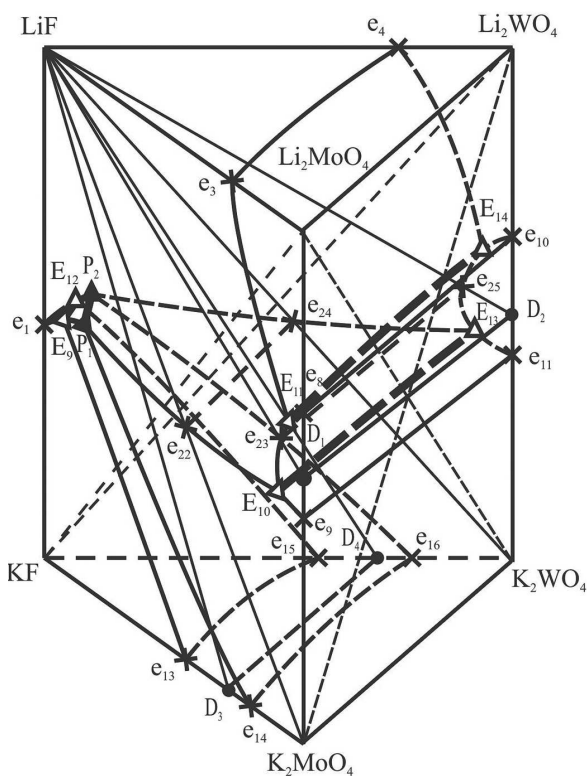
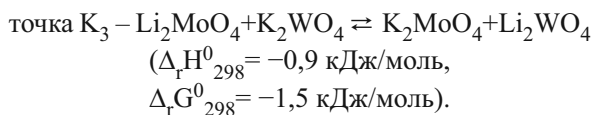
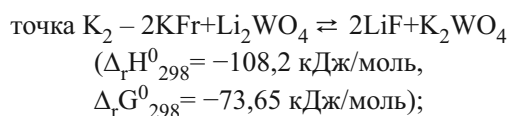
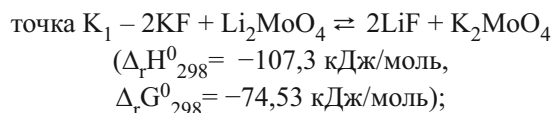


Рис. 4. Эскиз объемов кристаллизации четырехкомпонентной взаимной системы $Li, K || F, MoO_4, WO_4$

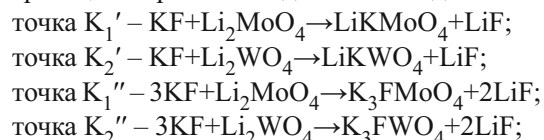
Описание химического взаимодействия в четырехкомпонентной взаимной системе $Li, K || F, MoO_4, WO_4$ конверсионным методом

Для описания химического взаимодействия в четырехкомпонентной взаимной системе конверсионным методом [15] проведем сначала описание химического взаимодействия в трехкомпонентных взаимных системах. В точках полной конверсии K_1 , K_2 и K_3 протекают следующие реакции обмена:



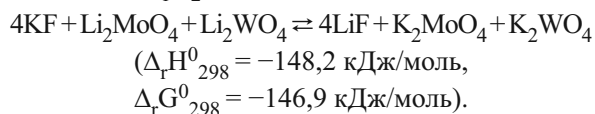
На основании рассчитанных тепловых эффектов реакций ($\Delta_r H^0$) и энергий Гиббса ($\Delta_r G^0$) для стандартных условий можно сделать вывод о том, что системы $Li, K || F, MoO_4$ и $Li, K || F, WO_4$ относятся к сингулярным необратимо-взаимным системам со сдвигом равновесия в сторону пар солей (стабильные диагонали) $LiF-K_2MoO_4$ и $LiF-K_2WO_4$, соответственно. Трехкомпонентная взаимная система $Li, K || MoO_4, WO_4$ является обратимо-взаимной без заметного сдвига в сторону какой-то пары солей (стабильная диагональ $Li_2WO_4-K_2MoO_4$; незначительный тепловой эффект реакции) [16].

Кроме реакций обмена, в трехкомпонентных взаимных системах $Li, K || F, \text{Э}O_4$ ($\text{Э} - Mo, W$) протекают реакции образования двойных соединений:



В четырехкомпонентной взаимной системе $Li, K || F, MoO_4, WO_4$, согласно данным термодинамического расчета, направления реакций обмена для составов точек конверсии K_1 , K_2 , K_3 , образуются две линии конверсии (см. рис. 2) K_1K_2 и K_1K_3 , которые сходятся в точке конверсии K_1 с максимальным тепловым эффектом реакции обмена.

Линия конверсии K_1K_2 образуется пересечением стабильного $LiF-K_2MoO_4-K_2WO_4$ и нестабильного $KF-Li_2MoO_4-Li_2WO_4$ треугольников. Суммируя уравнения реакции обмена для составов точек K_1 и K_2 , получим уравнение реакции для состава центральной точки 1 линии конверсии K_1K_2 :



Выражая содержание состава точки K_1 через x (в экв. долях), а смеси состава точки K_2 через $(1-x)$, получим уравнение реакции обмена для состава произвольной точки линии конверсии K_1K_2 :

$4KF + xLi_2MoO_4 + (1-x)Li_2WO_4 \rightleftharpoons 4LiF + xK_2MoO_4 + (1-x)K_2WO_4.$

Для установления отсутствия в системе четверных точек невариантных равновесий достаточно рассмотреть прогноз кристаллизующихся фаз из составов расплавов, отвечающих точкам конверсии K_1K_2 .

Так как K_2WO_4 и K_2MoO_4 образуют непрерывный ряд твердых растворов, то стабильными



продуктами при кристаллизации сплавов, отвечающих составам линии конверсии K_1K_2 , будут LiF , $K_2MoO_xW_{1-x}O_4$ (фазы стабильного треугольника $LiF-K_2MoO_4-K_2WO_4$).

Описание химического взаимодействия в четырехкомпонентной взаимной системе $Li, K | F, MoO_4, WO_4$ методом ионного баланса

Для описания химического взаимодействия в четырехкомпонентной взаимной системе $Li, K | F, MoO_4, WO_4$ методом ионного баланса [17] рассмотрим ряд исходных составов, включающих различное число солей, расположенных в вершинах призмы составов (см. рис. 1).

Состав 1. Определим фазовую реакцию для следующего исходного соотношения из четырех солей: $4LiF + 3Li_2MoO_4 + 18KF + 2Li_2WO_4$.

Рассмотрим первый симплекс. Для него запишем левую часть уравнения в приведенном выше виде, а правую – с неопределенными коэффициентами при солях, являющихся вершинами симплекса:

$$4LiF + 3Li_2MoO_4 + 18KF + 2Li_2WO_4 \rightleftharpoons a_1LiF + a_2Li_2MoO_4 + a_3Li_2WO_4 + a_4LiKMoO_4 + a_5LiKWO_4,$$

где a – коэффициенты, которые необходимо определить.

Уравнивая коэффициенты для всех ионов левой и правой частей приведенного уравнения, получаем:

$$Li^+: a_1 + 2a_2 + 2a_3 + a_4 + a_5 = +14; K^+: a_4 + a_5 = 18; F^-: a_1 = 22; MoO_4^{2-}: a_2 + a_4 = 3; WO_4^{2-}: a_3 + a_5 = 2.$$

Решая эту систему линейных уравнений, имеем $a_1 = +22$; $a_2 = +1$; $a_3 = -14$; $a_4 = +2$; $a_5 = +16$. Так как коэффициент перед a_3 меньше нуля, то этот симплекс не реализуется.

Рассмотрим второй симплекс:

$$4LiF + 3Li_2MoO_4 + 18KF + 2Li_2WO_4 \rightleftharpoons a_1LiF + a_2K_2MoO_4 + a_3K_2WO_4 + a_4K_3FMO_4 + a_5K_3FWO_4.$$

Уравнивая коэффициенты для всех ионов левой и правой частей приведенного уравнения, получаем:

$$Li^+: a_1 + 2a_2 + 2a_3 + a_4 + a_5 = +14; K^+: a_4 + a_5 = 18; F^-: a_1 = 22; MoO_4^{2-}: a_2 + a_4 = 3; WO_4^{2-}: a_3 + a_5 = 2.$$

Решая эту систему линейных уравнений, имеем $a_1 = +14$; $a_2 = +1$; $a_3 = -4$; $a_4 = +2$; $a_5 = +6$. Так как коэффициент перед a_3 меньше нуля, то этот симплекс также не реализуется.

Рассмотрим третий симплекс:

$$4LiF + 3Li_2MoO_4 + 18KF + 2Li_2WO_4 \rightleftharpoons a_1LiF + a_2KF + a_3K_3FMO_4 + a_4K_3FWO_4,$$

где a – коэффициенты, которые необходимо определить.

Уравнивая коэффициенты для всех ионов левой и правой частей приведенного уравнения, получаем:

$$Li^+: a_1 = 14; K^+: a_2 + 3a_3 + 3a_4 = 18; F^-: a_1 + a_2 + a_3 + a_4 = 22; MoO_4^{2-}: a_3 = 3; WO_4^{2-}: a_4 = 2$$

Решая эту систему линейных уравнений, имеем $a_1 = +14$; $a_2 = +3$; $a_3 = +3$; $a_4 = +4$. Так как все коэффициенты имеют положительное значение, то этот симплекс реализуется.

Для того чтобы правильно определить коэффициенты в левой и правой частях уравнений, коэффициенты при фазах K_3FMO_4 и K_3FWO_4 нужно рассматривать вместе: $a_3 + a_4 = +7$. Так как отношение ионов MoO_4^{2-}/WO_4^{2-} , являющихся основной образующихся непрерывных рядов твердых растворов, равно $3/4$, то внутри объединяющихся скобок составы молибдатов и вольфраматов будут соответствовать ионным долям: для $MoO_4^{2-} = 3/7$, для $WO_4^{2-} = 4/7$. Таким образом, окончательно имеем фазовую реакцию:

$$4LiF + 3Li_2MoO_4 + 18KF + 2Li_2WO_4 \rightleftharpoons 14LiF + 3KF + 7(3/7K_3FMO_4 + 4/7K_3FWO_4).$$

Проверяем правильность расставления коэффициентов:

$$Li^+ = 14; K^+ = 3 + 9 + 6 = 18; F^- = 14 + 3 + 3 + 2 = 22; MoO_4^{2-} = 3; WO_4^{2-} = 4.$$

Так как коэффициенты в уравнении реакции получились больше нуля, то реализуется этот симплекс, и продуктами данной реакции будут фторид лития, фторид калия, твердые растворы $K_3FMO_xW_{1-x}O_4$.

Состав 2. Выберем исходный состав из следующих пяти солей: $5LiF + 5Li_2MoO_4 + 2K_2MoO_4 + 3Li_2WO_4 + 4K_2WO_4$.

Аналогично приведенному выше расчету для состава 1 определим фазовую реакцию для выбранного состава солей:

$$5LiF + 5Li_2MoO_4 + 2K_2MoO_4 + 3Li_2WO_4 + 4K_2WO_4 \rightleftharpoons a_1LiF + a_2Li_2MoO_4 + a_3Li_2WO_4 + a_4LiKMoO_4 + a_5LiKWO_4.$$

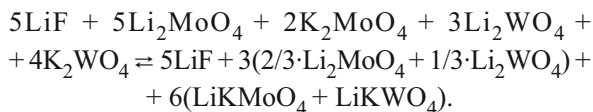
$$Li^+: a_1 + 2a_2 + 2a_3 + a_4 + a_5 = 23; K^+: a_4 + a_5 = 12; F^-: a_1 = 5; MoO_4^{2-}: a_2 + a_4 = 8; WO_4^{2-}: a_3 + a_5 = 7.$$

Решая эту систему линейных уравнений, имеем $a_1 = +5$; $a_2 = +2$; $a_3 = +1$; $a_4 = +6$; $a_5 = +6$. Так как все коэффициенты имеют положительное значение, то этот симплекс реализуется.

Учитывая соотношение ионов для молибдата и вольфрамата лития и калия $MoO_4^{2-}/WO_4^{2-} = 2/1$ и для соединений $LiKMoO_4$ и $LiKWO_4$ $MoO_4^{2-}/WO_4^{2-} = 6/6$, получим внутри скобок



ионные доли $\text{MoO}_4^{2-} = 2/3$, $\text{WO}_4^{2-} = 1/3$ и $\text{MoO}_4^{2-} = 1$, $\text{WO}_4^{2-} = 1$. Окончательно фазовая реакция запишется в виде



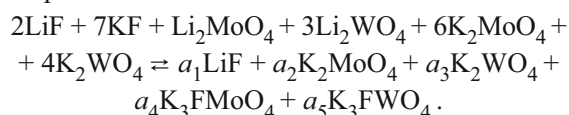
Проверяем правильность определения коэффициентов:

$$\text{Li}^+ = 5 + 3(2 \cdot 2/3 + 2 \cdot 1/3) = 23; \text{K}^+ = 6 + 6 = 12; \text{F}^- = 5; \text{MoO}_4^{2-} = 3 \cdot 2/3 + 6 = 8; \text{WO}_4^{2-} = 3 \cdot 1/3 + 6 = 7.$$

Так как коэффициенты в уравнении реакции получились больше нуля, то реализуется этот симплекс, и продуктами данной реакции будут бромид лития, бромид калия, твердые растворы на основе молибдата и вольфрамата лития, а также твердые растворы соединений LiKMoO_4 и LiKWO_4 .

Состав 3. Выберем исходный состав из следующих шести солей: $2\text{LiF} + 7\text{KF} + \text{Li}_2\text{MoO}_4 + 3\text{Li}_2\text{WO}_4 + 6\text{K}_2\text{MoO}_4 + 4\text{K}_2\text{WO}_4$.

Аналогично приведенному выше расчету для состава 1 определим фазовую реакцию для выбранного состава солей:

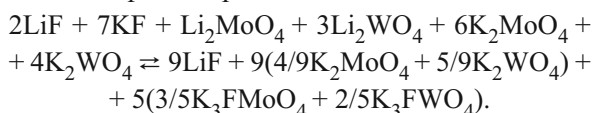


$$\text{Li}^+: a_1 = 2 + 1 + 6 = 9; \text{K}^+: 2a_2 + 2a_3 + 3a_4 + 3a_5 = 7 + 6 + 12 + 8 = 33;$$

$$\text{F}^-: a_1 = 2 + 7 = 9; \text{MoO}_4^{2-}: a_2 + a_4 = 1 + 6 = 7; \text{WO}_4^{2-}: a_3 + a_5 = 3 + 4 = 7.$$

Решая эту систему линейных уравнений, имеем $a_1 = +9$; $a_2 = +4$; $a_3 = +5$; $a_4 = +3$; $a_5 = +2$. Так как все коэффициенты имеют положительное значение, то этот симплекс реализуется.

Учитывая соотношение ионов для молибдата и вольфрамата калия $\text{MoO}_4^{2-}/\text{WO}_4^{2-} = 4/5$ и соединений K_3FMoO_4 и K_3FWO_4 $\text{MoO}_4^{2-}/\text{WO}_4^{2-} = 3/2$, получим внутри скобок ионные доли $\text{MoO}_4^{2-} = 4/9$ и $\text{WO}_4^{2-} = 5/9$ и $\text{MoO}_4^{2-} = 3/5$ и $\text{WO}_4^{2-} = 2/5$. Окончательно фазовая реакция запишется в виде



Проверяем правильность определения коэффициентов:

$$\text{Li}^+ = 9; \text{K}^+ = 9(2 \cdot 4/9 + 2 \cdot 5/9) + 5(3 \cdot 3/5 + 3 \cdot 2/5) = 33;$$

$$\text{F}^- = 9; \text{MoO}_4^{2-} = 9 \cdot 4/9 + 5 \cdot 3/5 = 7;$$

$$\text{WO}_4^{2-} = 9 \cdot 5/9 + 5 \cdot 2/5 = 7.$$

Так как коэффициенты в уравнении реакции получились больше нуля, то реализуется этот симплекс, и продуктами данной реакции будут бромид

калия, твердые растворы на основе молибдата и вольфрамата лития и твердые растворы на основе соединений K_3FMoO_4 и K_3FWO_4 .

Для подтверждения теоретических исследований четырехкомпонентной взаимной системы было проведено ее экспериментальное исследование методами дифференциального термического анализа (ДТА) [18] и рентгенофазового анализа (РФА) [19]. В ходе экспериментальных исследований не была выявлена одновременная кристаллизация четырех фаз. Следовательно, в системе отсутствуют четверные точки невариантного равновесия. В системе кристаллизуются фазы: фторид лития, фторид калия и непрерывные ряды твердых растворов на основе молибдата и вольфрамата лития, молибдата и вольфрамата калия, на основе соединений LiKMoO_4 и LiKWO_4 , на основе соединений K_3FMoO_4 и K_3FWO_4 .

Результаты и их обсуждение

Проведено разбиение четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li,K}||\text{F,MoO}_4,\text{WO}_4$ на симплексы с применением теории графов путем составления матрицы смежности и решения логического выражения.

Составлены уравнения реакций обмена для составов произвольных точек линии конверсии K_1K_2 и определены продукты этой реакции. Продуктами реакции обмена для составов точек линии конверсии K_1K_2 являются фторид лития и непрерывные ряды твердых растворов $\text{K}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и отмечается образование соединений конгруэнтного плавления LiKMoO_4 , LiKWO_4 , K_3FMoO_4 , K_3FWO_4 вследствие «дивергенции». В эквивалентных количествах эти соединения образуются для составов точек K_1' , K_2' , K_1'' , K_2'' (см. рис. 1). Соединения конгруэнтного плавления образуют непрерывный ряд твердых растворов $\text{LiKMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и $\text{K}_3\text{FMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$.

Определены объемы кристаллизующихся фаз. В четырехкомпонентной системе не выявлена одновременная кристаллизация четырех фаз, поэтому и четверные точки невариантного равновесия в системе отсутствуют. Четырехкомпонентная взаимная система состоит из следующих кристаллизующихся фаз: LiF , KF , $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, $\text{LiKMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, $\text{K}_3\text{FMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$.

Список литературы

1. Гаркушин И. К. Применение солевых, оксидно-солевых и оксидных составов в технологии // Термический



- анализ и фазовые равновесия. Пермь : Изд-во Перм. ун-та, 1984. С. 101–111.
2. *Сечной А. И., Гаркушин И. К.*, Фазовый комплекс многокомпонентных систем и химическое взаимодействие : учеб. пособие. Самара : Изд-во Самар. гос. техн. ун-та, 1999. 166 с.
 3. *Радищев В. П.* Многокомпонентные системы / под ред. Ф. М. Перельман. М. : Изд-во АН СССР, 1947. 846 с.
 4. Словарь-справочник по физико-химическому анализу / сост. И. К. Гаркушин, М. А. Истомова. Самара : Изд-во Самар. гос. техн. ун-та, 2012. 237 с.
 5. *Воскресенская Н. К., Евсеева Н. Н., Беруль С. И., Верещетина И. П.* Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Т. 1. Двойные системы. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1961. 848 с.
 6. *Посыпайко В. И., Алексеева Е. А., Васина Н. А.* Диаграммы плавкости солевых систем : в 3 ч. Ч. III. Двойные системы с общим катионом : справочник. М. : Metallurgia, 1979. С. 78.
 7. *Беляев И. Н.* Диаграммы состояния систем с участием молибдатов и вольфраматов щелочных металлов и свинца // Журн. неорг. химии. 1961. Т. VI, вып. 5. С. 1178–1188.
 8. *Радзиховская М. А., Гаркушин И. К., Данилушкина Е. Г.* Исследование четырехкомпонентной взаимной системы из фторида, бромида, вольфрамата и молибдата лития // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : тез. докл. Т. 4. Волгоград, 2011. С. 93.
 9. *Посыпайко В. И., Алексеева Е. А.* Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы : справочник. М. : Химия, 1977. С. 294.
 10. *Гаркушин И. К., Радзиховская М. А., Данилушкина Е. Г.* Исследование трехкомпонентной взаимной системы $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Li}_2\text{MoO}_4\text{--K}_2\text{WO}_4\text{--K}_2\text{MoO}_4$ // Международный год химии : сб. материалов молодеж. конф. / Казан. нац. исслед. технол. ун-т. Казань, 2011. С. 109.
 11. *Мальшева Е. И., Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Фролов Е. И.* Трехкомпонентная взаимная система $\text{Li}_2\text{K}/\text{F}, \text{MoO}_4$ // Башкир. хим. журн. 2010. Т. 17, № 4. С. 57.
 12. *Егорцев Г. Е., Гаркушин И. К., Истомова М. А.* Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в системах с участием фторидов и бромидов щелочных металлов. Екатеринбург : УрОРАН, 2008. 132 с.
 13. *Оре О.* Теория графов. М. : Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1980. 336 с.
 14. *Посыпайко В. И., Тарасовичи С. А., Алексеева Е. А. [и др.]*. Прогнозирование химического взаимодействия в системах из многих компонентов. М. : Наука, 1984. 216 с.
 15. *Посыпайко В. И.* Методы исследования многокомпонентных систем. М. : Наука, 1978. 255 с.
 16. *Бергман А. Г., Домбровская Н. С.* Об ионном разложении в отсутствие растворителя // Журн. Рос. физ.-хим. о-ва. 1929. Т. LXI, вып. 8. С. 1451–1478.
 17. *Сечной А. И., Гаркушин И. К., Трунин А. С.* Описание химического взаимодействия в многокомпонентных взаимных системах на основе их дифференциации // Журн. неорг. химии. 1988. Т. 33, № 4. С. 1014–1018.
 18. *Егунов В. П.* Введение в термический анализ. Самара : ПО «САМВЕН», 1996. 270 с.
 19. *Ковба Л. М., Трунов В. К.* Рентгенофазовый анализ. М. : Изд-во Моск. ун-та, 1976. 232 с.

УДК 544.2

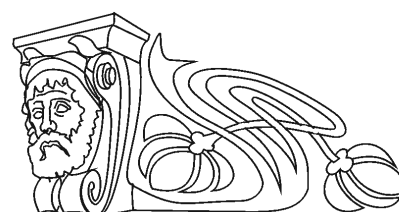
ВЛИЯНИЕ НЕФТЕШЛАМОВОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИТУМНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Р. И. Кузьмина, И. П. Широков

Саратовский государственный университет
E-mail: shirokov_ip@mail.ru

Исследованы элементный и гранулометрический составы твердого остатка нефтешлама, проведено формирование серии тестовых образцов композиционного материала с последующим исследованием их физико-химических и эксплуатационных свойств. Установлено, что характеристики полученного материала позволят использовать его в производстве асфальтобетона для строительства дорог.

Ключевые слова: нефтешлам, утилизация, композиционные материалы, асфальтобетон.



Effect of Oil Sludge Filler on Physico-chemical Properties of the Bituminous Composite Materials

R. I. Kuzmina, I. P. Shirokov

An elemental composition and particle size distribution of the solid residue oil sludge are investigated, and a test samples series of a composite material is performed. The physico-chemical and operational properties of this material are investigated. Found that the characteris-