

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук (ИОНХ РАН)

На правах рукописи

Макаев Сергей Владимирович

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ  $\text{BaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$  ПРИ  
СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ И ПОДАВЛЕНИЕ  
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СОЛЕЙ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ  
ПРОТОЧНЫХ ПРОЦЕССАХ**

Специальность 02.00.04 - Физическая химия

**Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

Научный руководитель  
д.х.н. Валяшко В.М.

Москва 2017

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	9
1.1. Однокомпонентные системы.....	9
1.2. Полные фазовые диаграммы многокомпонентных систем.....	11
1.3. Двухкомпонентные системы.....	14
1.3.1. Два основных типа двойных систем.....	14
1.3.2. Системы первого типа.....	18
1.3.3. Системы второго типа.....	21
1.3.4. Двойная система $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ .....	27
1.4. Тройные водно-солевые системы.....	29
1.4.1. Тройные системы класса 1-1-1.....	30
1.4.2. Тройные системы класса 2-2-1.....	32
1.4.3. Тройные системы класса 1-2-1.....	35
1.4.4. Система $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ .....	35
1.4.5. Система $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-KCl-H}_2\text{O}$ .....	38
1.5. Переходная область концентраций.....	42
1.6. Применение сверхкритических и гидротермальных технологий.....	48
1.7. Методы экспериментального исследования высокотемпературных равновесий.....	53
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	56
2.1. Используемые реагенты.....	56
2.2. Методы экспериментальных исследований фазовых равновесий в водно-солевых системах при повышенных Т и Р.....	56
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	64
3.1. Результаты исследования системы $\text{BaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ при температурах до 530 °С и давлениях до 150 МПа в статичных условиях.....	64
3.1.1. Поведение растворимости $\text{BaCl}_2$ в системе $\text{BaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ .....	64
3.1.2. Критические явления в растворах тройной системы.....	77

3.2. Результаты исследования тройных систем класса 1-2-1 в проточных условиях. ....	82
3.2.1. Предварительные эксперименты на проточной установке. ....	82
3.2.2. Системы $K_2SO_4 - KCl - H_2O$ и $K_2SO_4 - K_2CO_3 - H_2O$ . ....	91
3.2.3. Система $Na_2SO_4 - NaCl - H_2O$ при разных скоростях потока. ....	92
3.2.4. Системы $NaF - NaCl - H_2O$ и $Na_2SO_4 - NaCl - H_2O$ . ....	94
ВЫВОДЫ. ....	97
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ. ....	99
УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ. ....	111
ПРИЛОЖЕНИЕ. ....	111

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы.

Развитие сверхкритических (СК) флюидных технологий является одним из перспективных направлений химической промышленности в области извлечения, переработки и синтеза новых материалов. В связи с этим, исследование особенностей фазового поведения многокомпонентных смесей в окрестности критических параметров летучих компонентов в статических и проточных условиях является одной из актуальной задачей физической химии. Экспериментальное исследование фазовых равновесий многокомпонентных систем в данной области позволяет получить фазовую диаграмму, которая демонстрирует различные варианты трансформации насыщенных и ненасыщенных твердой фазой паровых, жидких и сверхкритических флюидных растворов, а также наблюдать особенности критических явлений в газовой-жидких растворах и несмешивающихся жидкостях.

Исходя из данных литературы, все двойные системы с компонентами разной летучести по фазовому поведению в широком интервале температур и давлений можно разделить на два типа:

1) Системы, в которых отсутствуют критические явления «газ-жидкость» в насыщенных растворах, а растворимость нелетучего компонента повышается при приближении к критической точке летучего компонента (1-й тип согласно [1, 2]);

2) Системы, в которых присутствуют критические явления «газ-жидкость» в насыщенных твердой фазой растворах, а растворимость нелетучего компонента при приближении к критической точке летучего компонента понижается. При этом система, как правило, осложнена несмесимостью жидких фаз в сверхкритических условиях (2-й или «р-Q»-тип согласно классификации [1, 2]).

Водно-солевые системы являются типичными представителями систем с летучим и одним или несколькими нелетучими компонентами со сходным или различным поведением растворимости. Примером СК технологий могут служить процессы сверхкритического водного окисления (СКВО), позволяющие разрушать

и перерабатывать вредные органические соединения в сверхкритической воде при температурах 450-550 °С и давлениях 20-30 МПа. Одной из проблем практического использования подобных процессов являются растворы неорганических солей, привнесенные сточными водами или получающиеся при нейтрализации кислот при разрушении органических соединений. Водные растворы солей 2-го типа при сверхкритических параметрах характеризуются низкой растворимостью и образованием солевых пробок в проточных условиях, поэтому для использования метода СКВО необходимо либо удалять эти соли, либо подавлять их кристаллизацию.

**Цель настоящей работы** - исследование процессов гетерогенизации гомогенных гидротермальных флюидов в тройных водно-солевых системах и влияние данных фазовых превращений на условия кристаллизации солей при сверхкритических температурах.

В качестве **объектов исследования** использовались тройные водно-солевые системы  $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ . Во всех исследуемых тройных системах одна из двойных подсистем принадлежит к типу 1, а вторая к типу 2.

Поставленная цель достигалась путем решения следующих **задач**:

1. Исследование системы  $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  в равновесных условиях при температурах 380-530 °С и давлениях до 150 МПа и построение р-Т-Х диаграммы состояния.

2. Исследование систем  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  в проточной установке с разными скоростями потока при температурах 380-500 °С и давлениях пара и изучение параметров образования пробок из трудно растворимых солей 2-го типа ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaF}$ ) для выяснения условий подавления кристаллизации в сверхкритических гидротемальных растворах.

### **Научная новизна работы:**

1. Впервые исследована диаграмма состояния тройной системы  $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  при температурах 380–530 °С и давлениях до 150 МПа. В данной системе двойная подсистема  $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  принадлежит к 1-му типу без расслаивания, а подсистема 2-го типа  $\text{BaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  осложнена явлениями расслаивания не только в СК условиях (при температурах выше 485 °С), но и при температурах вблизи критической точки воды (380-385 °С), т. е. ниже двухфазной СК флюидной области фл-ТВ $_{\text{BaCl}_2}$ .

2. Впервые показано постепенное превращение несмешивающихся ненасыщенных жидких растворов в газово-жидкие смеси через критические явления ( $\text{ж}_1=\text{ж}_2$ ,  $\text{г}=\text{ж}$ ) и гомогенные СК флюидные растворы (фл) при добавлении  $\text{NaCl}$  в тройной системе  $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  и соответствующем изменении параметров состояния.

3. Показано, что температурный коэффициент растворимости (ТКР)  $\text{BaCl}_2$  при повышенных температурах (385-500 °С) и равновесном давлении пара существенно изменяется при добавлении сильных электролитов (например,  $\text{NaCl}$ ). В разбавленных растворах  $\text{NaCl}$  знак ТКР  $\text{BaCl}_2$  сохраняется отрицательным, но становится положительным при увеличении содержания электролита (при концентрациях 2.4-3.9 % мол.  $\text{BaCl}_2$  и 3.3-4.2 мол.%  $\text{NaCl}$ ), указывая на перестройку структуры и появление в растворах расплавоподобной структуры ионных связей.

4. Обнаружено, что при СК условиях наличие солей 2-го типа приводит к образованию солевых пробок в проточных условиях, однако добавление солей 1-го типа вызывает увеличение растворимости солей 2-го типа и их растворение. Исследовано фазовое поведение систем  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  при температурах до 500 °С и давлениях пара в проточных условиях и впервые показано, что при содержании соли 1-го типа ( $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaCl}$ ) в растворе в 3-9 раз выше соли 2-го типа исчезают солевые пробки, содержащие до 0.25-0.28 % мол.  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaF}$ .

**Практическая значимость:**

– изучение фазовой диаграммы системы  $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  при СК температурах позволяет подтвердить общую закономерность, обнаруживающую повышение растворимости солей 2-го типа при увеличении ионной силы добавлением электролитов 1-го типа («гидротермального растворителя»).

– выявленные концентрации солей 1-го типа, добавки которых позволяют избежать образование солевых пробок, могут быть рекомендованы для проточных реакторов в системах сверхкритического водного окисления.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты экспериментальных исследований гидротермальных равновесий в системе  $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  при температурах 380–530 °С и давлениях до 150 МПа.

2. p-T-X фазовая диаграмма тройной системы  $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ , демонстрирующая изменения растворимости солей, гетерогенизацию гомогенных СК флюидов, а так же превращение критических газовой-жидких равновесий в критические явления расслаивания, включая два альтернативных варианта топологических схем полных фазовых диаграмм этой тройной системы.

3. Анализ влияния условий опыта (давления, температуры, скорости потока) на осаждение солей в проточном реакторе в градиентных условиях и применимость метода создания «гидротермального раствора» для устранения закупоривания проточных реакторов плохо растворимыми солями 2-го типа.

**Личный вклад автора** состоит в разработке проточной установки и реконструкции двух типов гидротермальных реакторов (автоклавы конструкции М.И. Равича с ртутным затвором и гидротермальные реакторы с пробоотборником), и использовании этих установок для получения экспериментальных данных о водно-солевых системах при повышенных температурах и давлениях, а так же в подготовке и оформлении материалов исследований к публикации. Исследования выполнены за время учебы в очной аспирантуре в период 2008-2011 гг. и работы 2011-2015 гг. в ИОНХ РАН.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пункте: 5. Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений.

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН при поддержке грантов РФФИ № 09-03-00239, № 11-03-12157 офи-м и № 12-03-00567а, а также Президиума РАН № 8ПЗ.

## ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В настоящей работе рассматриваются системы с компонентами различной летучести, при этом в дальнейшем менее летучее соединение (соль) будет называться «нелетучим» либо «тугоплавким», а более летучее соединение (вода) – «летучим» или «легкоплавким». Для подавляющего большинства водно-солевых систем такая терминология оправдана из-за большой разницы как в давлениях насыщенного пара воды и солевых компонентов, так и в температурах их тройных точек. Под паровой и газовой фазой будет подразумеваться одно и то же состояние вещества, независимо от того, является ли фаза насыщенной жидкой или/и твердой фазами. Фазовые уравнения и равновесия будут записываться следующим образом – знак (=) обозначает критическое равновесие (например, критическая точка г=ж), а знак (-) – указывает на равновесное сосуществование фаз (например, равновесие пара (газа) с жидкостью – г-ж). Остальные условные обозначения приведены в приложении.

### 1.1. ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Очевидно, что наиболее простые фазовые диаграммы соответствуют однокомпонентным системам. В качестве примера на рис. 1.1 показана Р-Т проекция фазовой диаграммы воды, где изображены линии двухфазных равновесий, которые являются границами между полями существования отдельных фаз (твердых, жидких, газовых). При параметрах, соответствующих фазовым границам, существуют две фазы одновременно, а при переходе границы фазовое состояние системы меняется скачкообразно.

В твердом состоянии вещество может находиться в различных кристаллических формах, например, у воды обнаружено 17 полиморфных твердых фаз (большинство из них только при

сверхвысоких или сверхнизких давлениях), между которыми имеют место твердофазные переходы. Теория полиморфизма жидкостей и газов в настоящее время развита недостаточно полно.

В отличие от фазовых границ между твердым состоянием вещества и жидким, или между твердым и газообразным, которые прослеживаются вплоть до пределов работы измерительной аппаратуры (см. рис. 1.1), граница между газом и жидкостью завершается в особой точке, которая называется критической. В этой точке исчезает граница раздела между газом и жидкостью, и их свойства становятся одинаковыми.

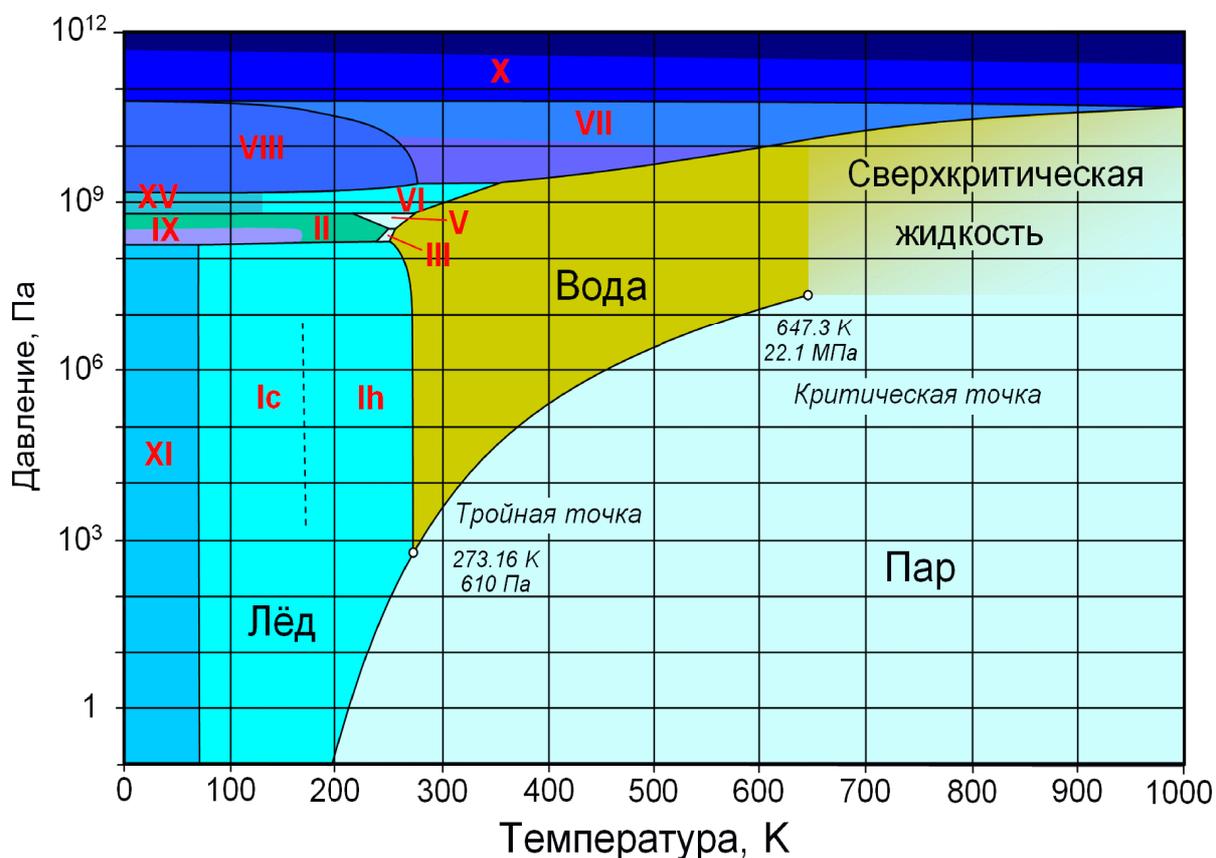


Рис.1.1. P-T проекция фазовой диаграммы воды.

Критическая точка существует во всех однокомпонентных системах, за исключением тех, в которых компонент меняет свой химический состав (например, разлагается) при параметрах ниже критических. При температуре и давлении выше критических вещество находится в сверхкритическом флюидном состоянии, в котором

свойства плавно изменяются от жидкоподобных к газоподобным при изменении параметров состояния. Эта особенность сверхкритических систем является одним из ключевых для использования СК флюидов (СКФ) в промышленности.

## **1.2. ПОЛНЫЕ ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ**

Уравнение состояния индивидуального вещества или химической системы дает функциональную связь между температурой, давлением, объемом и составом (в случае смеси компонентов) равновесных фаз или фазы и таким образом определяет фазовое состояние системы. Графическое изображение этих зависимостей называется фазовой диаграммой или диаграммой состояния системы.

По способу построения фазовые диаграммы подразделяются на количественные (изображаемые в определенном масштабе и показывающие состояние системы при заданных параметрах) и качественные (т.е. топологические схемы, демонстрирующие лишь набор фазовых равновесий и последовательность их превращений при изменении параметров состояния в безразмерных координатах).

Если все фазовые равновесия и последовательность их осуществления при изменении параметров одинаковы, то системы относятся к одному типу, т. е. все они описываются одной той же схемой качественной диаграммы (называемой топологической схемой) вне зависимости от химического состава компонентов и особенностей их молекулярной природы.

Так как фазовые диаграммы (диаграммы состояния) являются типичным примером физико-химических диаграмм, они подчиняются всем принципам физико-химического анализа и, в частности, фундаментальному принципу непрерывности, который сформулирован

следующим образом – «при непрерывном изменении состава системы (или других факторов равновесия — температуры, давления) непрерывно изменяются ее свойства; кривые, отображающие эти взаимодействия, тоже являются непрерывными» [3]. В книге [4] это формулируется следующим образом – «образы, существующие на физико-химических диаграммах частных ( $n$ -компонентных) систем, при переходе к общим ( $(n+1)$ -компонентным) системам простираются в область общего состава путем геометрической трансляции». На этой основе в работах В.М. Валяшко [5] вводится представление о непрерывной топологической трансформации фазовых диаграмм, которое утверждает, что всякое непрерывное изменение состава и параметров системы сопровождается непрерывным изменением топологии диаграммы, свойств равновесных фаз и фазовых равновесий, включая возникновение новых комбинаций фаз, набор которых в общих ( $(n+1)$ -компонентных) системах может быть предсказан, если известны наборы равновесий в частных (пограничных,  $n$ -компонентных) смесях. Эти представления находят свое подтверждение как в экспериментальных результатах, так и в работах по топологическому и аналитическому исследованию уравнений состояния газовой-жидких смесей, состоящих из компонентов разной летучести, которые были начаты еще в работах школы Ван-дер-Ваальса [2, 6-9] и продолжаются до настоящего времени [10-16]. В этих работах изучались, в основном, флюидные (без участия твердых фаз) фазовые диаграммы двойных систем. Ограниченный набор основных типов флюидных бинарных фазовых диаграмм, найденных при исследовании уравнений состояния, был обнаружен и в результате экспериментальных исследований водных и неводных растворов, где наряду с разнообразными равновесиями без участия твердых фаз, присутствуют и равновесия с твердыми фазами

[17-20]. Такие фазовые диаграммы, учитывающие все возможные равновесия с участием газового, жидкого и твердого состояния вещества во всем интервале параметров существования гетерогенности некристаллических фаз, называются полными. Для практического применения часто используются так называемые частичные фазовые диаграммы, которые описывают какой-либо участок полной диаграммы, например, только газовой-жидкие равновесия или диаграммы плавкости.

Анализ данных по растворимости и поведению критических кривых позволил В.М. Валяшко [5, 21, 22] предложить общую классификацию топологических схем полных фазовых диаграмм двойных систем, которая (в пределах принятых ограничений) описывает все возможные полные диаграммы состояния двойных систем и располагает диаграммы на схеме-классификации в последовательности их непрерывной топологической трансформации. Развитием этих работ по фазовым диаграммам двойных систем явилось применение принципа непрерывности и представлений о топологической трансформации к диаграммам состояния тройных систем, образованных одним летучим и двумя нелетучими компонентами [21, 22].

Упомянутые выше работы объединены основной идеей – принципом непрерывности, примененным к диаграммам состояния, и этот общий подход позволяет прогнозировать разнообразные варианты топологических схем тройных систем, в которых известны типы полных фазовых диаграмм пограничных бинарных подсистем, и, безусловно, облегчает задачи постановки экспериментальных исследований тройных смесей и интерпретации результатов опытов. Но при этом теоретическое прогнозирование предполагает необходимость проверки/выбора топологической схемы фазовой

диаграмм конкретной системы, так как метод топологической трансформации всегда предлагает несколько вариантов схем для тройной системы, имеющей один и тот же набор типов пограничных двойных систем.

### **1.3. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ**

#### **1.3.1. ДВА ОСНОВНЫХ ТИПА ДВОЙНЫХ СИСТЕМ**

На фазовых диаграммах двухкомпонентных систем, помимо температуры и давления, появляется еще одна ось – ось состава системы или концентрации одного из компонентов. В водно-солевых системах летучим компонентом является вода, нелетучими – соли, но в водно-органических системах возможна обратная ситуация, когда вода оказывается нелетучим компонентом по отношению ко второму компоненту. Особенности фазовых диаграмм систем, содержащих летучий и нелетучий компонент, рассмотрены в работах [1, 2, 5, 22-44].

При рассмотрении схем фазовых диаграмм с компонентами разной летучести для их упрощения и приближения их к реальным водно-солевым системам часто вводятся ограничивающие условия:

- 1) принимается, что температура плавления нелетучего компонента выше критической температуры летучего компонента;
- 2) предполагается отсутствие полиморфизма твердых фаз, твердых растворов и промежуточных соединений в двойных системах;
- 3) предполагается отсутствие азеотропов;
- 4) явления расслаивания жидкости ( $ж_1-ж_2$ ) при повышении давления завершаются критическим равновесием  $ж_1=ж_2$ , а область гетерогенных газовой-жидких равновесий с ростом давления обычно замыкается критическим равновесием  $г=ж$ , хотя в некоторых случаях может плавно переходить в равновесие расслаивания ( $ж_1-ж_2$ ) и завершаться критическими явлениями расслаивания ( $ж_1=ж_2$ );

5) предполагается, что число областей расслаивания, разделенных полями гомогенных жидких фаз, не превышает двух.

По классификации, предложенной Ван-дер-Ваальсом [2, 45] и Розебумом [23, 46], полные фазовые диаграммы двойных систем по поведению кривой растворимости ( $\gamma$ -ж-тв) и характеру критических явлений разделяются на два типа. Каждый из двух типов в развитии этой классификации, предложенной В.М. Валяшко [21, 22], включает несколько разновидностей фазовых диаграмм.

На рис. 1.2 представлена схема систематики основных типов р-Т проекций схем полных фазовых диаграмм двойных систем, подчиняющихся указанным выше ограничениям и расположенным в последовательности их непрерывной топологической трансформации. р-Т проекции фазовых диаграмм двойных систем показаны на рис. 1.2 схемами без рамок. Эти проекции образуют три колонки и четыре основных ряда. Первая и вторая колонки соответствуют фазовым диаграммам 1-го типа, но в первой (самой левой) колонке кривая растворимости ( $E_{T_B}$ ) не пересекается, ни с одним из критических равновесий или с равновесиями расслаивания (диаграммы типа **1a**, **1b**, **1c**, **1d**). Диаграммы, представленные во второй колонке, более сложные, т.к. в бинарных системах, принадлежащих этим типам, возникают критические явления или явления расслаивания (или и то, и другое) в присутствии кристаллической фазы нелетучего компонента. В этой колонке находятся диаграммы типов **1b'**, **1b''**, **1c'**, **1c''**, **1d'**, **1d''**. В третьей колонке находятся диаграммы 2-го типа – **2a**, **2b'**, **2b''**, **2c'**, **2c''**, **2d'**, **2d''**. Во всех системах в третьей колонке есть критические явления ( $\gamma=\text{ж}$ ) в присутствии твердой фазы ( $\gamma=\text{ж-тв}_B$ ).

Фазовые диаграммы типа **a** (первый ряд на рис. 1.2) наиболее простые, т.к. они не осложнены явлениями расслаивания.

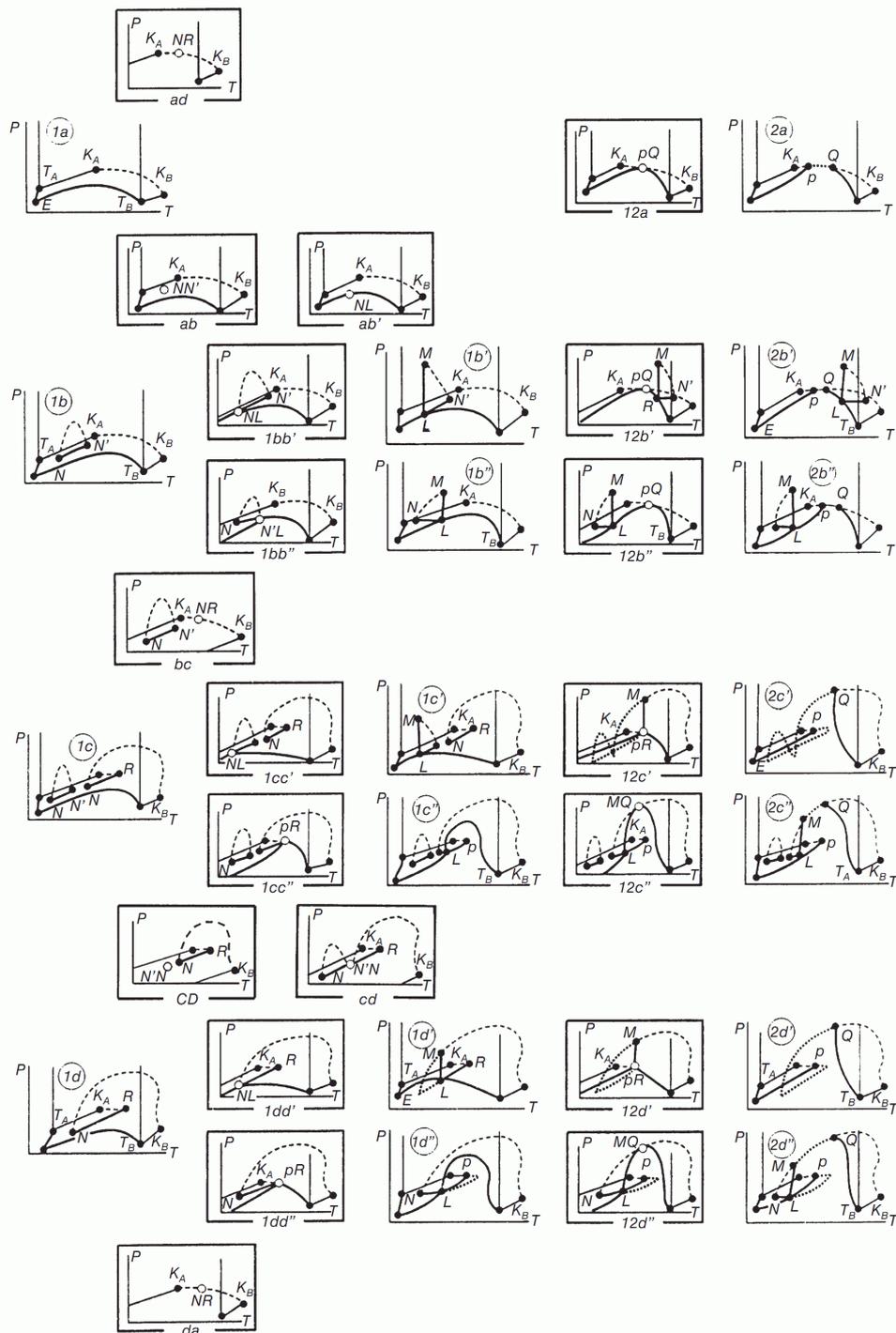


Рис. 1.2. Систематика основных типов полных фазовых диаграмм [21, 22].  
 Залитые кружки – невариантные и критические точки; незалитые кружки – невариантные точки тройных систем (только для диаграмм в рамках); тонкие линии – моновариантные кривые чистых компонентов; жирные линии – моновариантные не критические кривые в бинарных системах; пунктир – критические кривые в бинарных системах; точечные линии – метастабильные участки критических и не критических кривых.

Отличием систем типа **b** является наличие изолированной области расслаивания, которая не связана стабильными равновесиями с критическими точками  $K_A$  и  $K_B$  (второй ряд на рис. 1.2). В системах типа **d** явления расслаивания также существуют, но в этом случае они не изолированы, а связаны критическими кривыми с критическими точками чистых компонентов. Фазовые диаграммы типа **c** – промежуточные между типами **b** и **d**, поэтому они наиболее сложные, т.к. в них существуют две несвязанные между собой трехфазные области расслаивания.

Ряды **b**, **c** и **d** двойные. Это следует из процессов непрерывной топологической трансформации и связано с различным наклоном  $p$ - $T$  проекций пересекающихся моновариантных кривых расслаивания ( $ж_1$ - $ж_2$ - $г$ ) и растворимости ( $ж$ - $г$ - $тв$ ), что подтверждается экспериментальными примерами.

Схемы диаграмм, показанные в рамках, называются «граничными вариантами» и демонстрируют непрерывность топологической трансформации диаграммы одного типа в другой. Такие пограничные фазовые диаграммы возникают не только в процессе непрерывной топологической трансформации, но и в результате аналитического построения фазовых диаграмм флюидных систем с использованием уравнений состояния, когда меняется тип фазовой диаграммы при непрерывном изменении энергетических параметров уравнения. [7, 47]. Очевидно, что экспериментально получить такие фазовые диаграммы невозможно в двойных системах, т.к. в них присутствуют точки с равновесиями тройных систем, которые по правилу фаз Гиббса запрещены в бинарных смесях. Тем не менее, эти граничные фазовые диаграммы и соответствующие равновесия могут иметь место в **сечениях** тройных системах, где появляются дополнительные степени свободы.

### 1.3.2. СИСТЕМЫ ПЕРВОГО ТИПА

Отличительной особенностью систем 1-го типа является то, что растворимость нелетучего компонента возрастает во всем интервале температур от точки эвтектики двойной системы до тройной точки нелетучего компонента ( $T_B$ ) – рис. 1.3, а температурный коэффициент растворимости в трехфазном равновесии ( $\Gamma$ -ж-тв<sub>B</sub>) является положительным. Схема на рис. 1.3 принадлежит к типу **1a** по систематике [5, 21, 22].

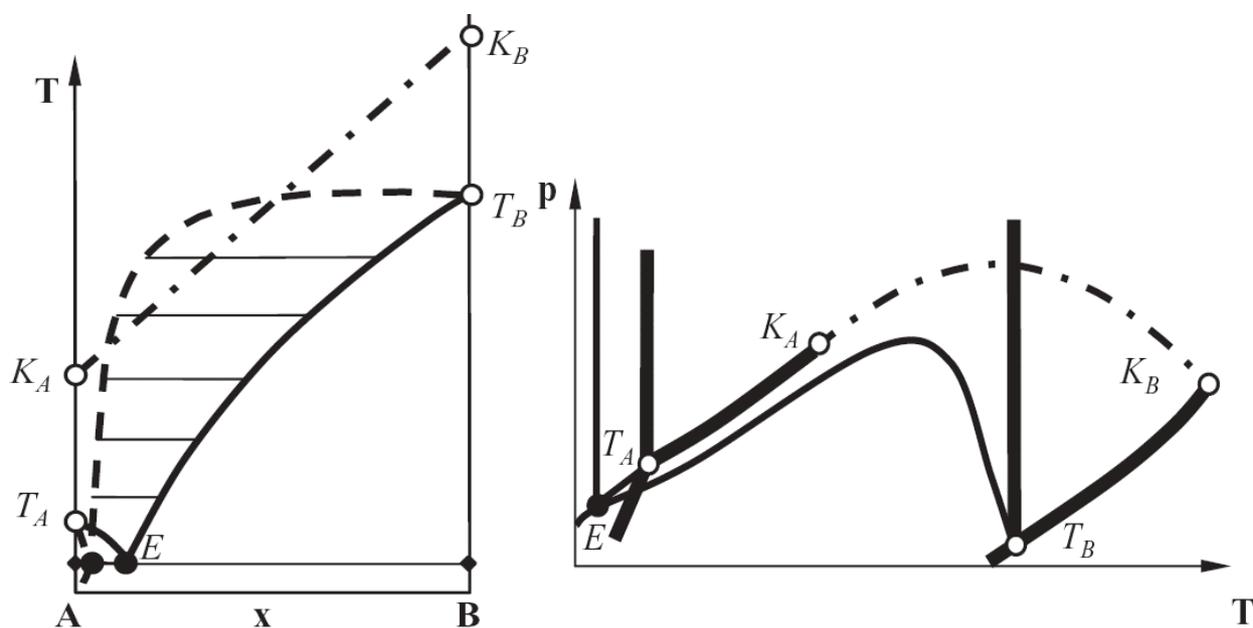


Рис. 1.3. Схема  $T$ - $x$  и  $p$ - $T$  проекций фазовой диаграммы 1-го типа без расщепления (**1a**).

$A$  – летучий компонент,  $B$  – нелетучий,  $E$  – состав жидкой фазы в точке эвтектики,  $T_A$  и  $T_B$  – тройные точки,  $K_A$  и  $K_B$  – критические точки. Сплошная линия – состав жидкости на трехфазной кривой растворимости, пунктирная линия – состав газа на трехфазной кривой растворимости, штрихпунктирная линия – критическая кривая, сплошные жирные линии – фазовые диаграммы однокомпонентных систем.

В таких системах при температурах выше критической точки летучего компонента (воды в водно-солевых системах, компонент  $A$  на рис. 1.3) велика концентрация жидких растворов, насыщенных твердой фазой нелетучего компонента (соли в водно-солевых системах, компонент  $B$  на рис. 1.3) в равновесии ( $\Gamma$ -ж-тв<sub>B</sub>). В системах, где растворимость нелетучего компонента в газовом растворе ничтожна, а

в жидком – значительная, критических явлений в присутствии твердой фазы В быть не может. Характерным свойством систем, принадлежащих к 1-му типу, является наличие максимума давления пара на кривой трехфазной растворимости (рис. 1.3б).

При давлениях выше трехфазной кривой растворимости находится область с двухфазным равновесием (г-ж). Со стороны высоких давлений эта двухфазная область ограничена критической кривой (г=ж), начинающейся в критической точке летучего компонента ( $K_A$ ) и непрерывно продолжающейся вплоть до критической точки нелетучего компонента ( $K_B$ ). При температурах выше точки  $K_B$  существует гомогенный сверхкритический флюид со взаимной смесимостью компонентов.

Строго говоря, полная взаимная смесимость газов наблюдается не всегда. Например, в системе азот-аммиак наблюдаются равновесия  $г_1=г_2$ . В работах Кричевского [48] и Циклиса [6] это рассмотрено более подробно. Было предложено два типа критической кривой ( $г=ж \Leftrightarrow г_1=г_2$ ) и ( $г_1=г_2 \Leftrightarrow ж_1=ж_2$ ). В этих же работах было предложено точку плавного и постепенного перехода критического равновесия газ-газ в равновесие газ-жидкость или жидкость-жидкость называть двойной гомогенной критической точкой (ДГКТ). Исходя из построения кривых в таких системах и экспериментальных данных, ДГКТ характеризуется экстремум (минимумом или максимумом) температуры.

В системах 1-го типа существует только одна такая сверхкритическая флюидная область, в которой свойства растворов плавно изменяются от газоподобных к жидкоподобным при увеличении давления. К 1-му типу принадлежит множество двойных водно-солевых систем, таких как, галогениды, нитраты и тиоцианаты щелочных металлов (кроме LiF и NaF) и аммония, хлориды кальция и магния и др. [49].

## ЯВЛЕНИЯ РАССЛАИВАНИЯ В СИСТЕМАХ 1-ГО ТИПА

Фазовое поведение систем 1-го типа существенно усложняется при возникновении явлений расслаивания жидких фаз, что сопровождается появлением новых газо-жидких равновесий и критических явлений ( $ж_1=ж_2$ ). На рис. 1.2 схемы фазовых диаграмм с явлениями расслаивания расположены в рядах **b**, **c** и **d**, которые отличаются количеством областей расслаивания и характером поведения критических кривых. Диаграмма на рис. 1.4 принадлежит к типу **1d**.

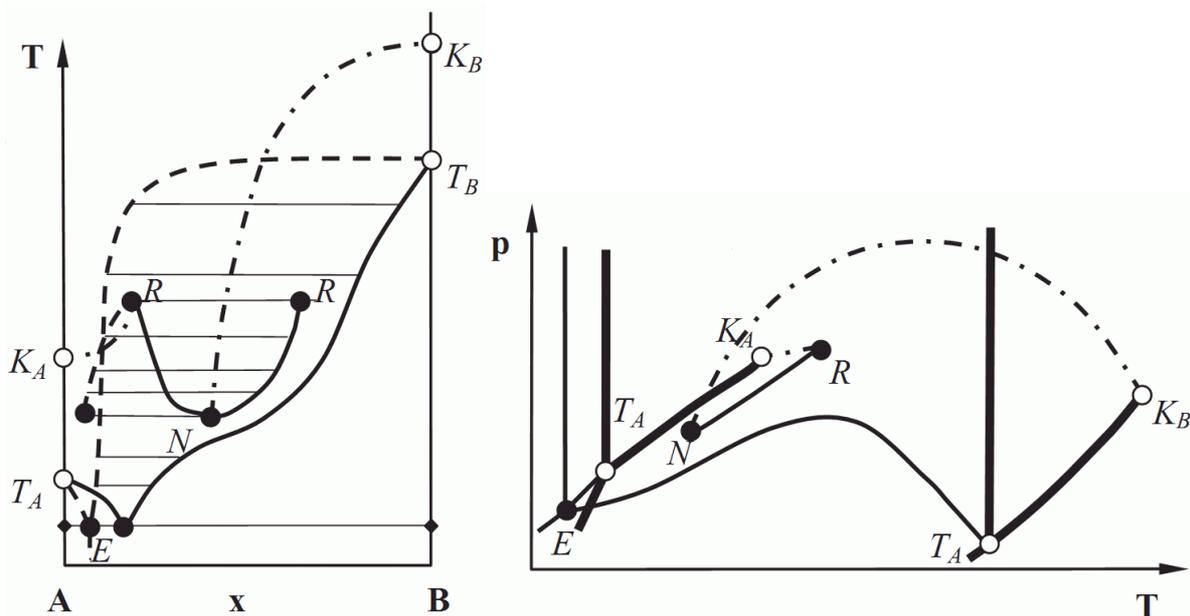


Рис. 1.4. Схема  $T$ - $x$  и  $p$ - $T$  проекций фазовой диаграммы первого типа с расслаиванием. Точка  $N$  – равновесие  $г$ - $ж_1=ж_2$ ,  $R$  – равновесие  $г$ - $ж_1$ - $ж_2$ , остальные обозначения те же, что и на рис.

1.3.

Моновариантная критическая кривая, выходящая из критической точки более летучего компонента заканчивается нонвариантной критической точкой  $R$  в тройной системе с равновесием ( $г=ж_1$ - $ж_2$ ) при появлении более концентрированной жидкости ( $ж_2$ ). Критическая кривая, выходящая из критической точки нелетучего компонента  $K_B$  претерпевает фазовые изменения, плавно переходя при понижении температуры от равновесия ( $г=ж$ ) к равновесию ( $ж_1=ж_2$ ).

Высокотемпературные критические кривые, исходящие из точки  $K_B$ , в органических системах 1c и 1d типа часто характеризуются температурными экстремумами ДГКТ ( $\Gamma=J \Leftrightarrow \Gamma_1=\Gamma_2$ ;  $\Gamma_1=\Gamma_2 \Leftrightarrow J_1=J_2$ ), поэтому на p-T схемах (рис. 1.2) эти критические кривые изображены с температурными перегибами. Экспериментальные сведения о высокотемпературном участке ( $\Gamma_1=\Gamma_2$ ) этой критической кривой для водно-солевых систем отсутствуют. Такая критическая кривая заканчивается при относительно низких температурах в точке N ( $\Gamma=J_1=J_2$ ).

Точки N и R соединяет трехфазная кривая расслаивания  $\Gamma$ - $J_1$ - $J_2$ . В окрестности критических точек N и R при давлениях ниже критических кривых ( $J_1=J_2$ ) и ( $\Gamma=J$ ) расположены двухфазные равновесия  $\Gamma$ - $J_1$ ,  $\Gamma$ - $J_2$  и  $J_1$ - $J_2$ . К этому типу принадлежат такие двойные системы как  $K_2CO_3$ - $H_2O$ ,  $Na_2HPO_4$ - $H_2O$ ,  $Na_2B_4O_7$ - $H_2O$ ,  $UO_2SO_4$ - $H_2O$ .

### 1.3.3. СИСТЕМЫ ВТОРОГО ТИПА

На рис. 1.5 изображена схема фазовой диаграммы 2-го типа (тип **2a** по систематике [21, 22]). В отличие от систем 1-го типа, где растворимость нелетучего компонента (компонента B на рис. 1.3, 1.4) растет во всем диапазоне температур, в системах 2-го типа, начиная с некоторой температуры ниже критической температуры летучего компонента, растворимость нелетучего компонента при давлении пара с повышением температуры уменьшается. При этом температурный коэффициент растворимости (ТКР) становится отрицательным.

Из-за падения растворимости нелетучего компонента в таких системах при температурах в окрестности критической точки летучего компонента ( $K_A$ ) на рис. 1.5) концентрация насыщенных жидких растворов уменьшается и становится равной концентрации нелетучего компонента в газе. Равенство составов жидкой и газовой фазы говорит

о возникновении критических явлений в насыщенных растворах –  $\gamma=ж-тв_B$  (конечная критическая точка «р» по терминологии, принятой в [2], рис. 1.5). При температурах выше точки «р» находится сверхкритическая флюидная область, в которой никакое изменение давления не приводит к гетерогенизации флюида (то есть к разделению на две сосуществующие некристаллические фазы). При этом флюид может быть как ненасыщенным, так и насыщенным твердой кристаллической фазой компонента В.

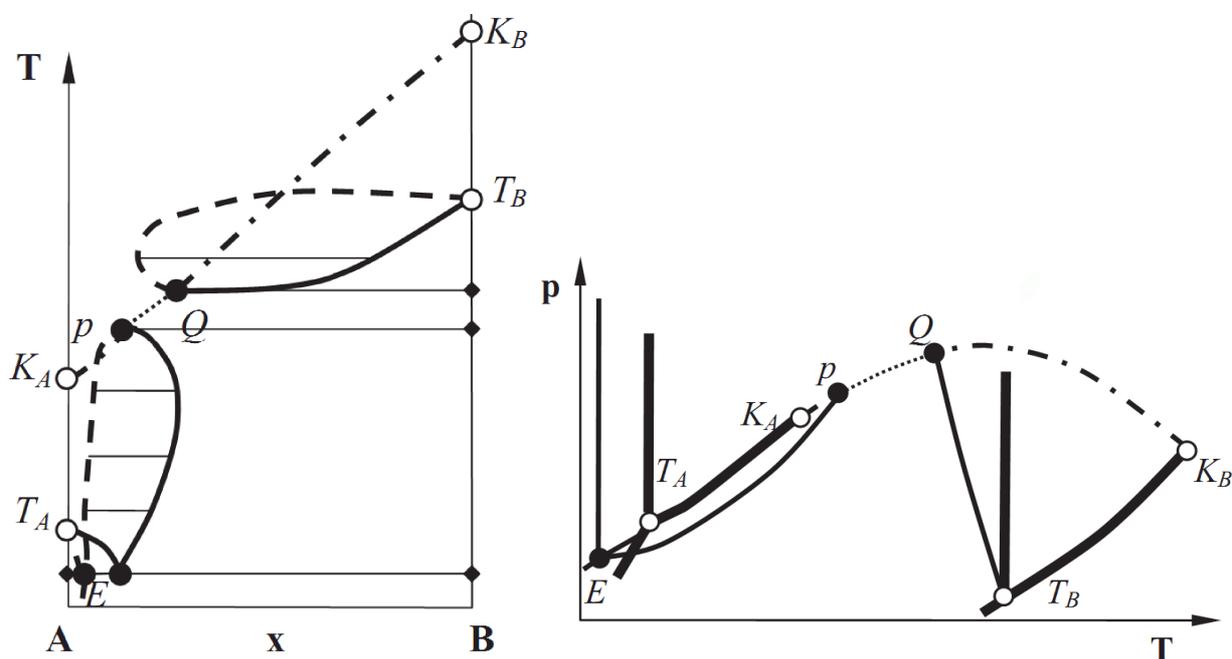


Рис. 1.5. Схема  $T-x$  и  $p-T$  проекций фазовой диаграммы 2-го типа без расщепления. Точечная линия – метастабильная часть критической кривой  $\gamma=ж$ , точки «р» и  $Q$  – невариантные критические равновесия  $\gamma=ж-тв_B$ , остальные обозначения как на рис. 1.3.

При дальнейшем повышении температуры флюидная область завершается второй конечной критической точкой  $Q$  (рис. 1.5), в которой наблюдаются критические явления  $\gamma=ж$  в присутствии твердой фазы. При температурах выше критической точки  $Q$  в системе обязательно присутствуют насыщенные и ненасыщенные гетерогенные равновесия между газом и жидкостью, а также критические явления в ненасыщенных растворах.

При температурах выше критической точки нелетучего компонента ( $K_B$ ) в системах **2-го** типа, как и в системах **1-го** типа, при любых давлениях во всем интервале концентраций существует лишь одна гомогенная сверхкритическая флюидная фаза.

Первой из исследованных систем **2-го** типа является система эфир ( $C_4H_{10}O$ ) – антрахинон ( $C_{12}H_8CO$ ) [24]. В настоящее время известна еще 1 система, принадлежащая к типу **2a** (без явлений расслаивания на жидкие фазы), – это система этан ( $C_2H_6$ ) – адамантан ( $C_{10}H_{16}$ ) [50].

### ДВОЙНЫЕ СИСТЕМЫ **2-ГО** ТИПА С ЯВЛЕНИЯМИ РАССЛАИВАНИЯ.

Значительно более распространены системы **2-го** типа, осложненные явлениями расслаивания жидких фаз. Согласно систематике полных фазовых диаграмм (рис. 1.2), существует несколько типов диаграмм **2-го** типа – из 7 таких типов только в типе **2a** нет явлений расслаивания. Экспериментально подтверждены только 3 типа из 7 – **2a**, **2d'** и **2d''** по классификации [21, 22], остальные (**2b'**, **2b''**, **2c'** и **2c''**) являются лишь результатом теоретического вывода. В нашей работе использовались системы, принадлежащие к типам **2d'** и **2d''**.

На рис. 1.6 изображены схемы фазовой диаграммы двойной системы типа **2d'** по классификации [21, 22]. В этих системах стабильные равновесия расслаивания наблюдаются при давлениях и температурах выше первой (низкотемпературной) сверхкритической флюидной области, т.е. при температурах выше точки  $Q$ . При увеличении давления расслаивание завершается критической кривой  $ж_1=ж_2$ .

В конечной критической точке  $Q$  ( $ж_1=ж_2$ -тв) критическая кривая ( $ж_1=ж_2$ ), идущая от критической точки нелетучего компонента ( $K_B$ ),

пересекается с трехфазной кривой растворимости  $ж_1$ - $ж_2$ -тв, начинающейся в тройной точке ( $T_B$ ). При температурах ниже точки  $Q$  находится низкотемпературная флюидная область, а явления расслаивания становятся метастабильными (на рис. 1.6 показаны точечными кривыми) и возможны лишь в пересыщенных флюидных растворах.

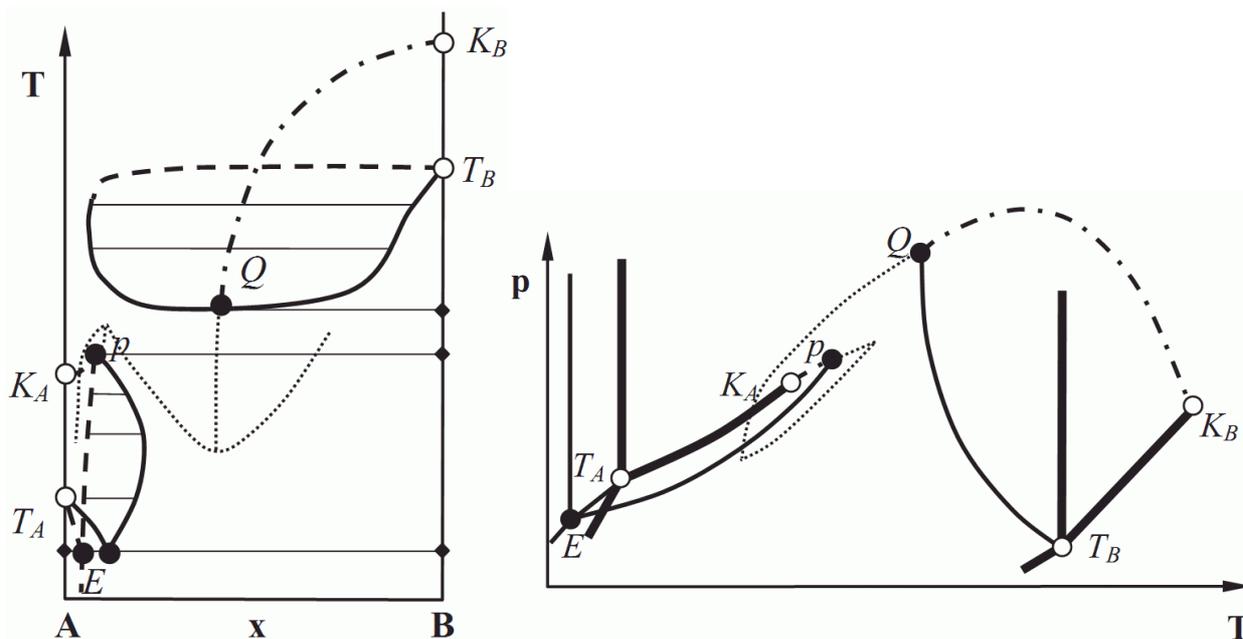


Рис. 1.6. Схемы  $T$ - $x$  и  $p$ - $T$  проекций фазовой диаграммы 2-го типа с расслаиванием ( $2d'$ ). Точечные линии – метастабильные моновариантные кривые, точка «р» – равновесие  $г=ж$ -тв, точка  $Q$  – равновесие  $ж_1=ж_2$ -тв, остальные обозначения как на рис. 1.3.

Соответственно, низкотемпературный участок критической кривой, идущей от критической точки нелетучего компонента  $K_B$ , оказывается в метастабильной области (изображен пунктирной линией рис. 1.6) и завершается в метастабильной критической точке  $N$  ( $г$ - $ж_1=ж_2$ -тв). К системам типа  $2d'$  принадлежат водно-солевые растворы с  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$ ,  $Li_2SO_4$ ,  $KLiSO_4$ ,  $Na_2SiO_3$ ,  $Na_2Si_2O_5$ , а также целый ряд неводных, таких как углекислый газ ( $CO_2$ ) – дифениламин  $((C_6H_5)_2NH)$  [1, 31], этилен ( $C_2H_4$ ) – эйкозан ( $C_{20}H_{42}$ ) [51] и др.

Несколько более сложными являются фазовые диаграммы систем, принадлежащих к типу  $2d''$  (см. рис. 1.2 и 1.7). В системах этого типа метастабильные равновесия расслаивания (точечные кривые на рис. 1.7), находящиеся под поверхностью растворимости нелетучего компонента во флюиде, пересекаются с этой поверхностью дважды при низких (в окрестности точек  $L$ , «р» и  $M$ ) и высоких (точка  $Q$ ) температурах и становятся стабильными равновесиями, начиная с указанных нонвариантных точек.

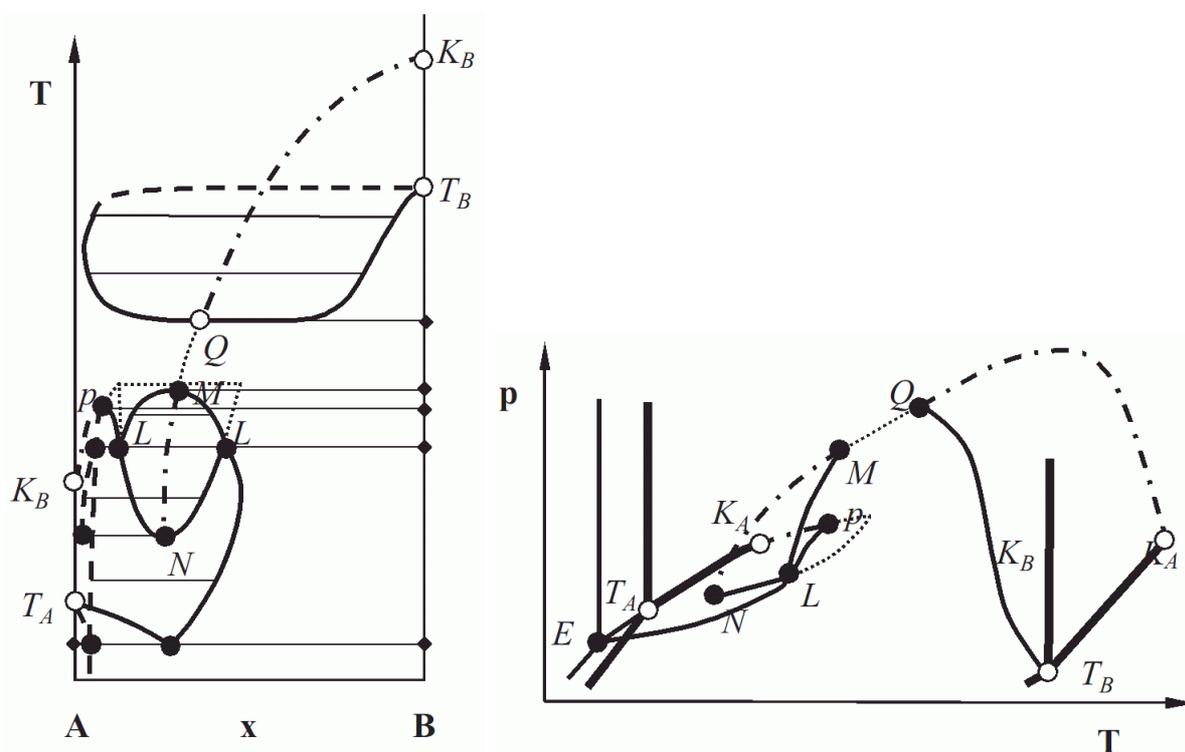


Рис. 1.7. Схемы  $T$ - $x$  и  $p$ - $T$  проекции фазовой диаграммы 2-го типа с расслаиванием ( $2d''$ ).

Точечные линии – метастабильные участки моновариантных кривых, нонвариантные точки:

«р» – равновесие  $g=ж-тв$ ,  $Q$  и  $M$  – равновесие  $ж_1=ж_2-тв$ ,  $N$  – равновесие  $g-ж_1=ж_2$ ,  $L$  – равновесие  $g-ж_1-ж_2-тв$ , остальные обозначения как на рис. 1.3.

В результате, в отличие от систем  $2d'$  типа, в системах  $2d''$  существует низкотемпературная область расслаивания (LMN). Критическая кривая  $ж_1=ж_2$  выходит из стабильного критического равновесия  $г-ж_1=ж_2$  (точка  $N$  на рис. 1.7). При повышении температуры и давления эта критическая кривая  $ж_1=ж_2$  заканчивается с появлением

твёрдой фазы в инвариантной критической точке ( $ж_1=ж_2-тв$ ) (точка М на рис. 1.7). Между моновариантными кривыми NM, ML и NL с равновесиями ( $ж_1=ж_2$ ), ( $ж_1-ж_2-тв$ ) и ( $г-ж_1-ж_2$ ) существует двухфазная область расслаивания ( $ж_1-ж_2$ ). Моновариантные кривые EL, pL, ML и NL пересекаются в нонвариантной точке L с некритическим равновесием  $г-ж_1-ж_2-тв$ .

Несмотря на то, что область расслаивания MNL формально обособлена и похожа на соответствующую область в двойных системах **b**-типа, на самом деле, она является продолжением высокотемпературной области расслаивания, т.к. связана с ней и с критической точкой нелетучего компонента ( $K_B$ ) через метастабильную критическую кривую (MQ). Кроме того, в системах **b**-типа, даже если и существует СК флюидная область (как на диаграмме **2b''** типа, рис. 1.2), в высокотемпературной области (выше точки Q) сохраняются равновесия  $г-ж$ , а не  $ж_1-ж_2$ , как это имеет место в системах **2d''** типа.

Как уже говорилось ранее, характерной особенностью двойных систем **1-го** типа является максимум давления пара насыщенных растворов на непрерывной трехфазной кривой растворимости, по наличию которого можно судить о принадлежности системы к этому типу [44]. В единственной системе **2-го** типа без расслаивания, где исследованы трехфазные кривые растворимости при температурах до точки «р» и выше точки Q (этан ( $C_2H_6$ ) – адамантан ( $C_{10}H_{16}$ ) [50]) такого максимума нет, т.к. он «срезан» из-за пересечения двух моновариантных кривых ( $г-ж-тв_B$ ) и ( $г=ж$ ) и возникновения «низкотемпературной» флюидной области (рис. 1.5б). В случае систем **2-го** типа с расслаиванием (**2d'** и **2d''**) есть экспериментальные примеры, где высокотемпературный участок кривой растворимости (выше  $T_Q$ ) проходит через максимум давления, но в этом случае имеет место равновесие не ( $г-ж-тв_B$ ), а ( $ж_1-ж_2-тв_B$ ).

В настоящее время единственным надежно установленным примером диаграммы **2d''** типа являются результаты исследования равновесий системы  $\text{BaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  [52]. Вторая система  $\text{UO}_2\text{F}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , где экспериментально обнаружена низкотемпературная область расслаивания с инвариантными равновесиями  $\text{N}$  ( $\text{ж}_1=\text{ж}_2-\text{Г}$ ) и  $\text{L}$  ( $\text{Г}-\text{ж}_1-\text{ж}_2-\text{ТВ}_{\text{UO}_2\text{F}_2}$ ), исследована лишь до  $T_p$ , где трехфазное равновесие ( $\text{Г}-\text{ж}-\text{ТВ}_{\text{UO}_2\text{F}_2}$ ) завершается конечной критической точкой «р» ( $\text{Г}=\text{ж}-\text{ТВ}_{\text{UO}_2\text{F}_2}$ ) [53]. Сведения о второй конечной критической точке  $\text{Q}$  отсутствуют. Эту систему нельзя однозначно отнести к **2d''** типу, так как тот же набор равновесий присутствует и в системах **1b''** и **1d''** типа (см. рис. 1.2).

### 1.3.4. ДВОЙНАЯ СИСТЕМА $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

На рис. 1.8 приведена  $p$ - $X$ -проекция и ряд изотермических сечений полной фазовой диаграммы двойной системы  $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ , а в табл. 1.1 указаны параметры инвариантных точек [52]. В двойной системе при нагреве до  $380^\circ\text{C}$  происходит расслаивание жидких фаз в присутствии пара, начинающееся с точки  $\text{N}$  ( $\text{ж}_1=\text{ж}_2-\text{Г}$ ). Моновариантное равновесие ( $\text{ж}_1-\text{ж}_2-\text{Г}$ ) при увеличении температуры заканчивается в точке  $\text{L}$  ( $\text{Г}-\text{ж}_1-\text{ж}_2-\text{ТВ}_{\text{BaCl}_2}$ ) с появлением твердой фазы  $\text{BaCl}_2$ .

Табл. 1.1. Инвариантные точки в двойной системе  $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  [52]. Числа в квадратных скобках обозначают интервал концентраций.

	$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{МПа}$	$X, \% \text{ мас.}$ (газ)	$X, \% \text{ мас.}$ ( $\text{ж}_1$ )	$X, \% \text{ мас.}$ ( $\text{ж}_2$ )
$\text{N}$ ( $\text{Г}-\text{ж}_1=\text{ж}_2$ )	$380\pm 0,5$	23.4	$\sim 0$	[15-23]	[15-23]
$\text{L}$ ( $\text{Г}-\text{ж}_1-\text{ж}_2-\text{ТВ}$ )	$382.4\pm 0.6$	$24\pm 0.3$	$\sim 0$	$5.5\pm 1.0$	$32\pm 1.0$
$p$ ( $\text{Г}=\text{ж}_1-\text{ТВ}$ )	$383.5\pm 0.4$	24.3	3-3.5	3-3.5	-
$\text{M}$ ( $\text{ж}_1=\text{ж}_2-\text{ТВ}$ )	$385\pm 0.5$	27.5	-	[17-25]	[17-25]
$\text{Q}$ ( $\text{ж}_1=\text{ж}_2-\text{ТВ}$ )	$485\pm 5$	$95.7\pm 2.4$	-	[30-40]	[30-40]

При дальнейшем нагреве расслоившихся насыщенных растворов, находящихся в равновесии с паром, более концентрированная жидкость ( $\text{ж}_2$ ) исчезает, а концентрация более разбавленного жидкого раствора ( $\text{ж}_1$ ) приближается к составу пара и возникают критические

явления  $\Gamma=J_1-TV_{BaCl_2}$  в точке «р». При нагреве и одновременном повышении давления из четырехфазного инвариантного состояния исчезает газовая фаза и получившееся трехфазное равновесие  $J_1-J_2-TV_{BaCl_2}$  заканчивается в критической точке М с равновесием  $J_1=J_2-TV_{BaCl_2}$ , где завершаются стабильные равновесия низкотемпературной области расслаивания и начинается СК флюидная область.

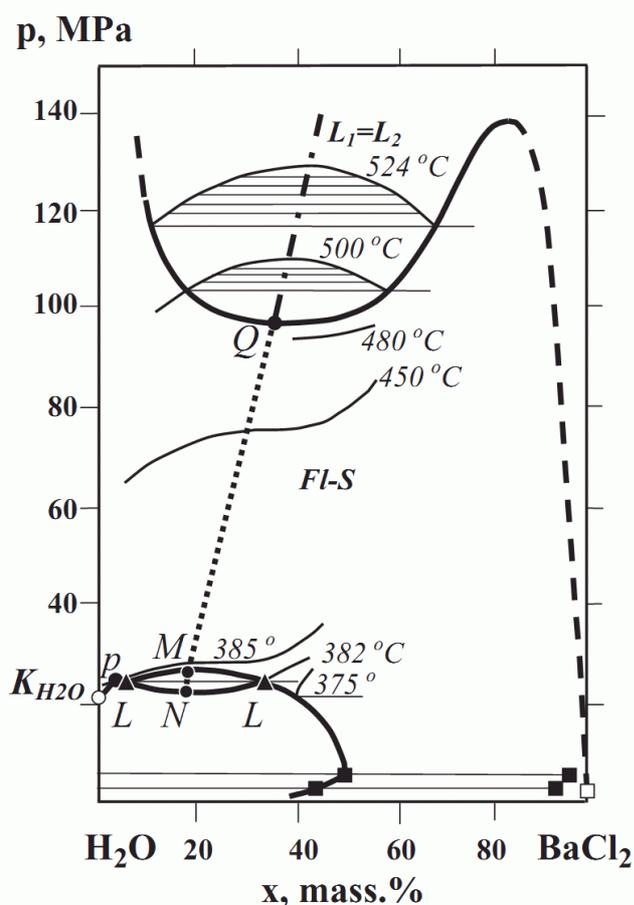


Рис. 1.8.  $p$ - $x$  проекция и ряд изотермических сечений фазовой диаграммы системы  $BaCl_2-H_2O$ . Обозначения как на рис. 1.7.

Эта сверхкритическая флюидная область существует при температурах между точками М и Q, а явления расслаивания, находясь ниже по давлению, чем поверхность растворимости (фл-тв), являются метастабильными. В точке Q сверхкритическая флюидная область завершается, и при более высоких температурах снова наблюдаются явления расслаивания насыщенных жидких фаз. Кроме того, на рис. 1.8 можно видеть, что в данной системе присутствует максимум

давления на трехфазной кривой растворимости ( $J_1$ - $J_2$ - $T_{B_{aCl_2}}$ ) при более 140 МПа.

#### 1.4. ТРОЙНЫЕ ВОДНО-СОЛЕВЫЕ СИСТЕМЫ

Наиболее полно фазовое поведение тройных систем описывается набором трехмерных изобарических или изотермических треугольных призм, где на треугольнике откладываются составы равновесных фаз, а по вертикальной оси – соответственно температура или давление. Однако, такой набор призм сложен как для рассмотрения из-за большого количества точек, кривых, поверхностей, так и для построения из-за отсутствия достаточного количества экспериментальных данных по разным фазовым равновесиям. На практике чаще всего используют фазовых диаграмм, указывающие лишь моновариантные и инвариантные равновесия либо в виде двумерной  $p$ - $T$  проекции (без указания состава сосуществующих фаз), либо в виде трехмерных  $p$ - $X$  и  $T$ - $X$  проекций треугольных призм. Кроме того, можно использовать треугольники составов, на которые нанесен ряд изотерм или изобар, описывающих поведение системы при заданных температурах и давлениях.

Также применяются так называемые  $T$ - $X^*$ -проекции [22], где в качестве оси  $X$  используется не концентрация соли, а соотношение между солями без учета третьего компонента – воды.

Тройные водно-солевые системы принадлежат к системам с одним летучим и двумя нелетучими компонентами. Так как фазовое поведение тройных смесей в значительной степени определяется особенностями фазовых равновесий пограничных двойных систем, то для самой общей классификации тройных систем можно использовать комбинацию основных типов фазовых диаграмм пограничных двойных систем.

Появление двойных солей или твердых растворов оказывает явное влияние на фазовую диаграмму, поэтому первым шагом при выборе тройной системы является анализ диаграмм плавкости безводных систем. Систематика тройных водно-солевых систем может быть заметно упрощена, если предположить, что в исследуемых тройных смесях образование двойных солей, твердых растворов, а также расслаивание жидких фаз и критические явления в насыщенных бинарных солевых расплавах отсутствуют. При этом выделяются три основных класса 1-1-1, 1-2-1 и 2-2-1 тройных систем [5, 22], где бинарные солевые смеси всегда принадлежат к 1-му типу двойных систем без расслаивания. Для уточнения класса (подкласса) тройных систем можно, используя предложенную систематику двойных смесей (рис. 1.2), обозначать тройные смеси цифрами и буквами, например, (1b'-2d'-1a).

#### 1.4.1. Тройные системы класса 1-1-1

В подавляющем большинстве тройных неорганических водно-солевых систем с низкоплавкими солями (температура плавления обычно ниже  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , но иногда и выше, например,  $801\text{ }^{\circ}\text{C}$  у  $\text{NaCl}$ ,  $858\text{ }^{\circ}\text{C}$  у  $\text{KF}$ ,  $968\text{ }^{\circ}\text{C}$  у  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) критические явления ( $\text{г}=\text{ж}-\text{тв}_\text{в}$ ) в насыщенных растворах отсутствуют. Критические кривые ( $\text{г}=\text{ж}$ ), имеющиеся в двойных системах, в тройной системе объединяются единой поверхностью сложной формы, экстремумы по температуре и давлению на критических кривых обычны, но необязательны.

Тройные равновесия с газовой-жидкими растворами, насыщенными двумя твердыми фазами, при постоянной температуре характеризуются минимальными давлениями пара, а также максимальными концентрациями нелетучих (солевых) компонентов в жидкой фазе в равновесии с паром (эвтонические равновесия  $\text{г}-\text{ж}-\text{тв}_1-\text{тв}_2$ ). Эвтонические кривые начинаются в точках эвтектики пограничных

двойных систем и заканчиваются в точке тройной эвтектики, которая отличается минимумом по температуре и давлению пара насыщенных растворов.

Возникновение явлений расслаивания жидких существенно усложняет строение тройных фазовых диаграмм. Если в одной из тройных водно-солевых подсистем присутствует трехфазная область расслаивания ( $\Gamma$ - $\text{ж}_1$ - $\text{ж}_2$ ), которая начинается с двойной инвариантной критической точки  $N$  ( $\Gamma$ - $\text{ж}_1=\text{ж}_2$ ) и заканчивается при повышении температуры конечной критической точкой  $R$  ( $\Gamma=\text{ж}_1-\text{ж}_2$ ), то область расслаивания ( $\Gamma$ - $\text{ж}_1$ - $\text{ж}_2$ ) в тройной системе замыкается тройной инвариантной трикритической точкой  $NR$  ( $\Gamma=\text{ж}_1=\text{ж}_2$ ), что было найдено в гидротермальной системе  $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$  [54] (класс 1a-1a-1d') (рис. 1.9а).

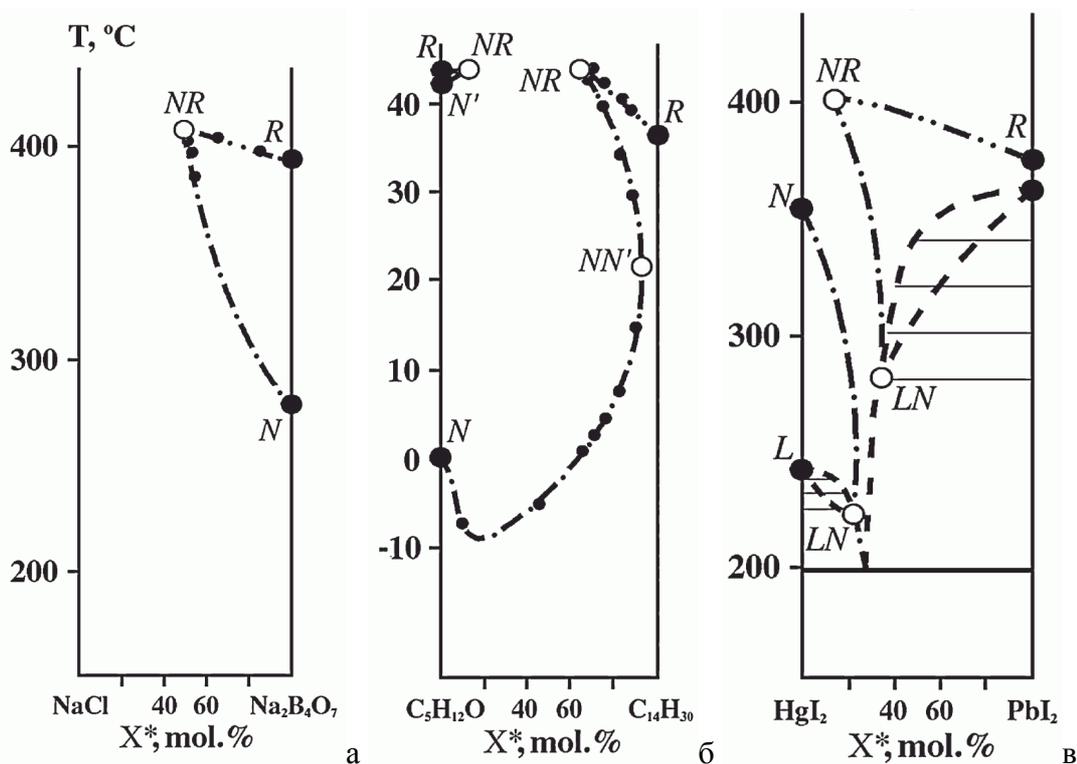


Рис. 1.9. T-X\* проекции фазовых диаграмм тройных систем  $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$  [54] (а),  $\text{CO}_2-\text{C}_{13}\text{H}_{28}-\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$  [55] (б),  $\text{HgI}_2-\text{PbI}_2-\text{H}_2\text{O}$  [56] (в).

Если же в обеих подсистемах с летучим компонентом существуют области расслаивания (типы 1d и 1с), которые заканчиваются точками

R (рис. 1.9б), то эти области расслаивания могут или объединиться ( $\text{CO}_2\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{O-C}_{14}\text{H}_{30}$  //  $\text{CO}_2\text{-C}_8\text{H}_{18}\text{O-C}_{14}\text{H}_{30}$  //  $\text{CO}_2\text{-C}_8\text{H}_{18}\text{O-C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$  //  $\text{CO}_2\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{O-C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$ ), или образовать две отдельные области расслаивания, завершающихся в двух трикритических точках NR, как это наблюдалось в системах  $\text{CO}_2\text{-C}_5\text{H}_{12}\text{O-C}_{14}\text{H}_{30}$  //  $\text{CO}_2\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{O-C}_{14}\text{H}_{30}$  //  $\text{CO}_2\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{O-C}_{13}\text{H}_{28}$  //  $\text{CO}_2\text{-C}_8\text{H}_{18}\text{O-C}_{13}\text{H}_{28}$  //  $\text{CO}_2\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{O-C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$  //  $\text{CO}_2\text{-C}_{13}\text{H}_{28}\text{-C}_5\text{H}_{12}\text{O}$  [55].

В системе  $\text{HgI}_2\text{-PbI}_2\text{-H}_2\text{O}$  [56] (класс 1a-1b'-1d') области расслаивания в пограничных двойных водно-солевых системах 1-го типа принадлежат к различным вариантам – в системе  $\text{HgI}_2\text{-H}_2\text{O}$  (тип 1b') трехфазное равновесие ( $\text{ж}_1\text{-ж}_2\text{-г}$ ) при нагревании завершается критическим явлением  $\text{г-ж}_1=\text{ж}_2$  (критическая точка N), а в системе  $\text{PbI}_2\text{-H}_2\text{O}$  (тип 1d') аналогичное равновесие заканчивается конечной критической точкой R ( $\text{г}=\text{ж}_1\text{-ж}_2$ ). В трехкомпонентных растворах эти области расслаивания не объединяются, а завершаются моновариантными критическими кривыми N-LN ( $\text{г-ж}_1=\text{ж}_2$ ) (при добавлении  $\text{PbI}_2$  к водным растворам  $\text{HgI}_2$ ) или двумя критическими кривыми R-NR ( $\text{г}=\text{ж}_1\text{-ж}_2$ ) и NR-LN ( $\text{г-ж}_1=\text{ж}_2$ ) (при добавлении  $\text{HgI}_2$  к водным растворам  $\text{PbI}_2$ ) (см. рис. 1.9в). Эти критические кривые пересекаются в трикритической точке NR ( $\text{г}=\text{ж}_1=\text{ж}_2$ ), которая характеризуется максимальным отношением  $\text{HgI}_2/\text{PbI}_2$  в критических фазах при равновесиях ( $\text{г}=\text{ж}_1\text{-ж}_2$ ) R-NR и ( $\text{г-ж}_1=\text{ж}_2$ ) NR-LN.

#### 1.4.2. Тройные системы класса 2-2-1

Тройные системы класса (2-2-1) это системы, где в обеих двойных подсистемах с летучим компонентом существуют критические явления в насыщенных растворах (конечные критические точки p ( $\text{г}=\text{ж-тв}_B$ ), Q ( $\text{г}=\text{ж-тв}_B$ ;  $\text{ж}_1=\text{ж}_2\text{-тв}_B$ )), возникающие в результате пересечения трехфазных кривых растворимости ( $\text{г-ж-тв}_B$ ;  $\text{ж}_1\text{-ж}_2\text{-тв}_B$ ) и

моновариантных критических кривых ( $\Gamma=Ж$ ;  $Ж_1=Ж_2$ ). Эти критические равновесия обязательно распространяются в область трехкомпонентных составов и могут сохраняться при всех соотношениях нелетучих компонентов.

Может возникнуть и другой вариант, т. к. давление пара насыщенных растворов обязано уменьшаться согласно закону Рауля [57] при переходе от пограничных двойных водно-солевых систем в тройную систему. При небольших добавках второй соли это давление падает незначительно, и критические явления в насыщенных растворах сохраняются. Увеличение количества второй соли 2-го типа при приближении к составу эвтонической смеси может привести к столь заметному понижению давления пара насыщенного раствора, что в соответствующих тройных растворах появятся трехфазные равновесия растворимости, а критические явления будут осуществляться в ненасыщенных флюидах при повышенных давлениях.

Другими словами, особенности в поведении моновариантных кривых растворимости и критических явлений могут проявиться в изменении типа фазовой диаграммы тройной системы класса (2-2-1), когда при изменении состава насыщенного раствора давление кривой растворимости оказывается ниже, чем давление моновариантной ненасыщенной критической кривой. В результате пересечение этих моновариантных кривых растворимости и критических равновесий не происходит, а критические явления в насыщенных растворах исчезают.

Таким образом, в тройных системах этого типа возможно два варианта фазовых диаграмм. Первый вариант связан с объединением флюидных областей, выходящих из пограничных двойных систем 2-го типа, и пересечением в эвтонических растворах двух моновариантных критических кривых (кривая точек  $p$  и кривая точек  $Q$ ), насыщенных соответствующими твердыми фазами. Эти моновариантные

критические кривые начинаются в конечных критических точках  $p$  и  $Q$  пограничных бинарных систем. Примерами являются системы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ - $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 1.10) или ( $\text{C}_2\text{H}_4$ - $\text{C}_{10}\text{H}_8$ - $\text{C}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  [22]). Второй вариант – это выход метастабильной области расслаивания в стабильные равновесия, приводящий к гетерогенизации сверхкритического флюида. Примерами являются системы  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 1.10) или ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ - $\text{KLiSO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ - $\text{KLiSO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ ) [58].

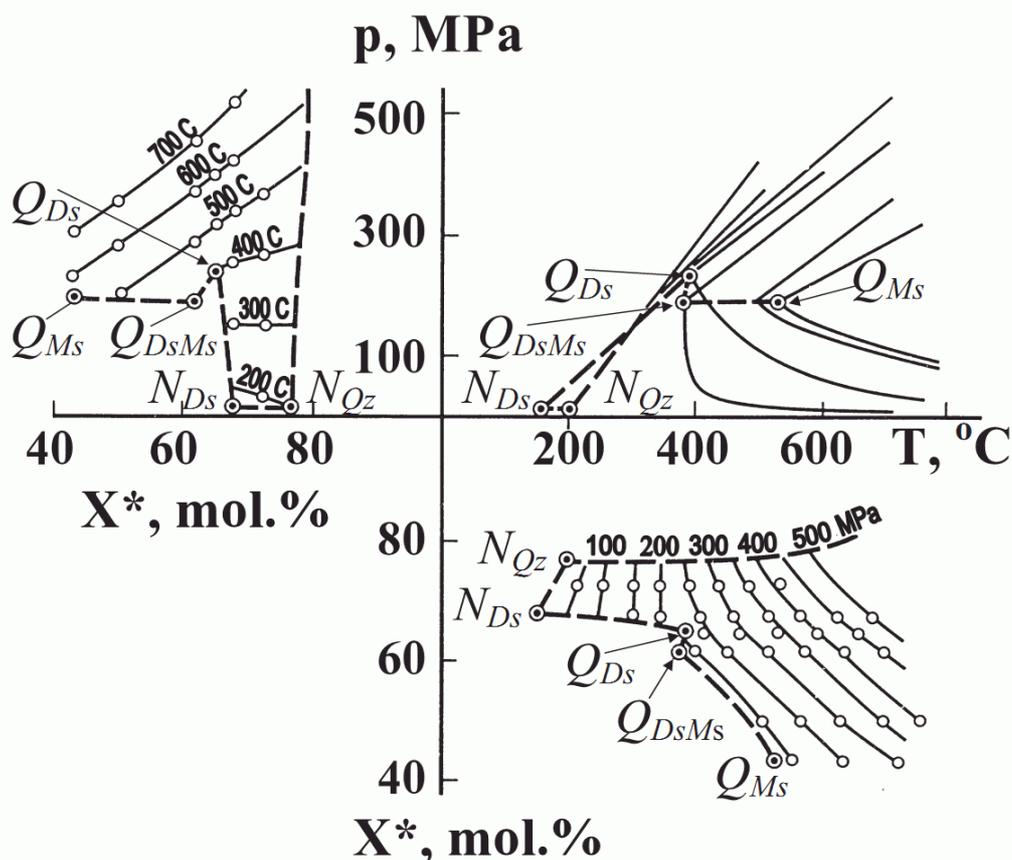


Рис. 1.10.  $p$ - $T$ ,  $T$ - $X^*$  и  $p$ - $X^*$  проекции фазовых диаграмм тройных систем  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ - $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ . Буквы  $Ds$  обозначают  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $Ms$  -  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $Qz$  -  $\text{SiO}_2$ .

### 1.4.3. Тройные системы класса 1-2-1

Для тройных тройных водно-солевых систем класса **1-2-1**, в которых фазовые диаграммы пограничных двойных систем с летучим компонентом принадлежат к разным типам, накоплен наибольший объем экспериментальных данных при до- и сверхкритических параметрах состояния.

Хотя системы класса **1a-2a-1a** (без расслаивания) в настоящее время не исследованы в сверхкритических условиях, но на основе топологического анализа можно уверенно заключить, что в системах этого типа трехкомпонентная флюидная область, распространяющаяся из двойной системы 2-го типа, завершается двойной конечной критической точкой  $pQ$  ( $\gamma=\text{ж-тв}$ ), которая отличается экстремальными параметрами одноименной ( $\gamma=\text{ж-тв}$ ) моновариантной тройной критической кривой  $pQ$ , выходящей из точки «р» двойной системы 2а типа и завершающейся в точке  $Q$  той же системы. Этой моновариантной критической кривой ( $\gamma=\text{ж-тв}$ ) заканчивается дивариантная критическая поверхность ( $\gamma=\text{ж}$ ), исходящая из критических кривых пограничных двойных систем **1a** типа.

Очевидно, что фазовые диаграммы тройных систем класса **1-2-1** с расслаиванием жидких фаз существенно сложнее, но они исследованы экспериментально. Рассмотрим фазовое поведение систем  $\text{KCl-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , в которых водно-солевая система **2-го** типа  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  осложнена явлениями расслаивания (тип **2d'**), а в бинарных системах **1-го** типа расслаивание может присутствовать ( $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ , тип **1d**), а может и отсутствовать ( $\text{KCl-H}_2\text{O}$  тип **1a**).

#### 1.4.4. Система $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ .

В системе  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при температурах около критической точки воды наблюдаются явления расслаивания ( $\text{ж}_1\text{-ж}_2$ ) ( $\sim 370^\circ\text{C}$ ) [59], а в системе  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  при температуре выше  $374^\circ\text{C}$  и до  $430^\circ\text{C}$

существуют СК флюидные равновесия (с метастабильной областью расслаиваний). При добавлении  $K_2CO_3$  к раствору  $K_2SO_4$  должен произойти переход от СК флюидных равновесий к равновесиям расслаивания, т.е. метастабильное расслаивание переходит в область стабильных равновесий.

На рис. 1.11 изображена  $p$ - $T$  проекция фазовой диаграммы этой системы, где пунктиром показаны моновариантные кривые системы  $K_2SO_4$ - $H_2O$ , штрих-пунктиром – моновариантные кривые системы  $K_2CO_3$ - $H_2O$ , а сплошные линии показывают моновариантные равновесия тройной системы.

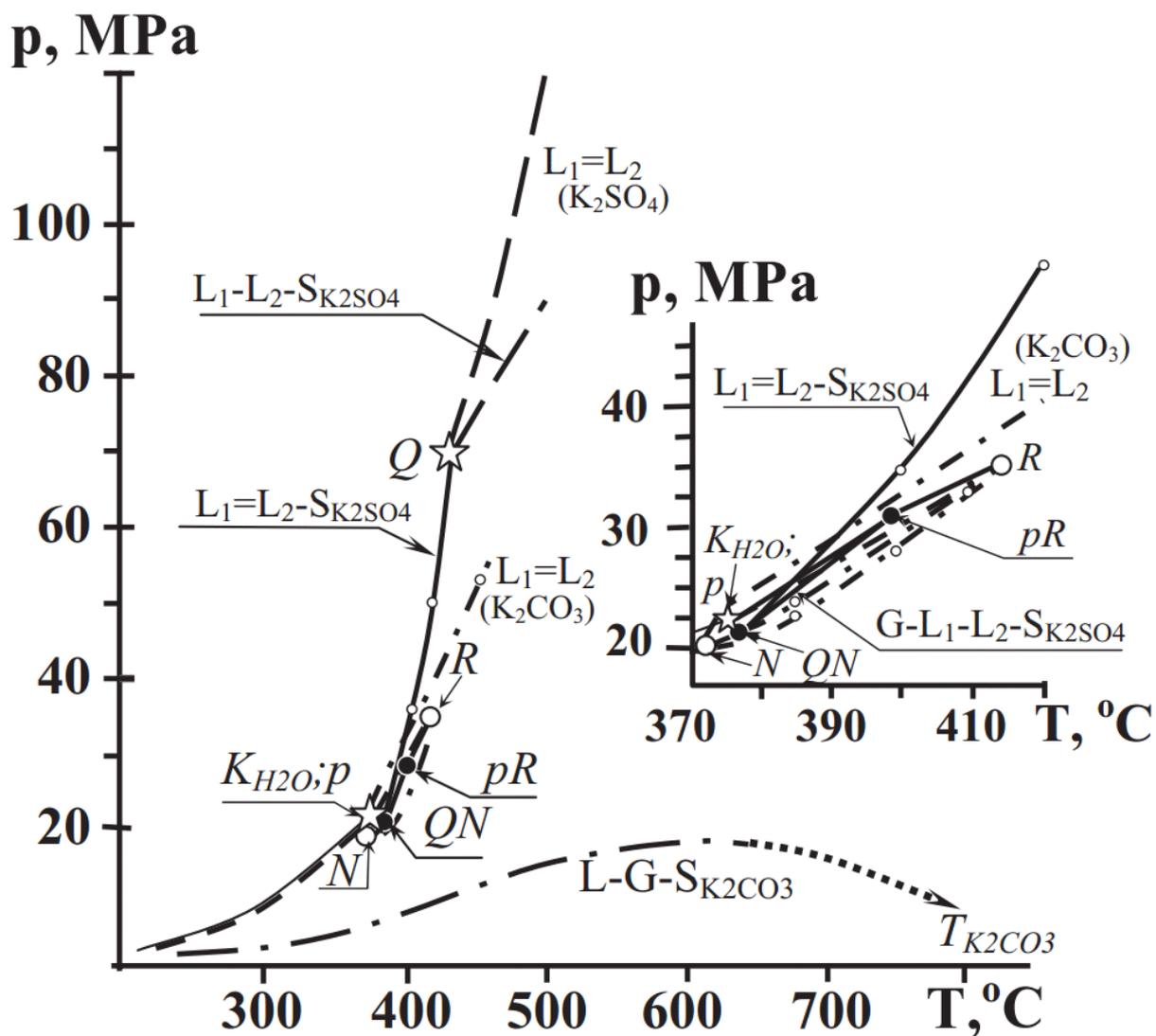


Рис. 1.11.  $p$ - $T$  проекция фазовой диаграммы системы  $K_2SO_4$ - $K_2CO_3$ - $H_2O$ .

Так как точки N ( $\Gamma$ -ж<sub>1</sub>=ж<sub>2</sub>) и R ( $\Gamma$ =ж<sub>1</sub>-ж<sub>2</sub>) принадлежат двойной системе K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, то исходящие из них сплошные моновариантные кривые соответствуют моновариантным равновесиям тройной системы, возникающим при добавлении к двухкомпонентным смесям третьего компонента (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). При этом тройное моновариантное равновесие N-QN аналогично равновесию ( $\Gamma$ -ж<sub>1</sub>=ж<sub>2</sub>) в бинарной инвариантной критической точке N ( $\Gamma$ -ж<sub>1</sub>=ж<sub>2</sub>) с тем отличием, что в сосуществующих фазах растворены обе соли. Тройная инвариантная критическая точка QN ( $\Gamma$ -ж<sub>1</sub>=ж<sub>2</sub>-ТВ<sub>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub>) - появление твердой фазы K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Из нее в сторону высоких температур и давлений исходит тройная моновариантная кривая QN-Q (ж<sub>1</sub>=ж<sub>2</sub>-ТВ<sub>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub>), которая направляется к двойной конечной критической точке Q (ж<sub>1</sub>=ж<sub>2</sub>-ТВ<sub>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub>). Эта кривая показывает параметры гетерогенизации насыщенного гомогенного СК флюида, распространяющегося из пограничной системы K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O при добавлении K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Еще одна моновариантная кривая QN-pR ( $\Gamma$ -ж<sub>1</sub>-ж<sub>2</sub>-ТВ<sub>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub>), исходящая из той же инвариантной точки QN, ограничивает распространение поля трехфазного расслаивания ( $\Gamma$ -ж<sub>1</sub>-ж<sub>2</sub>) из метастабильного состояния (в бинарной системе K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O) в стабильное при добавлении K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Моновариантная критическая кривая p-pR ( $\Gamma$ =ж-ТВ<sub>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub>) показывает параметры гетерогенизации СК гомогенного флюида, насыщенного K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, на газ и жидкость при малых добавках K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, подобно тому как кривая QN-Q демонстрирует гетерогенизацию насыщенного флюида на две жидкости при добавках K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

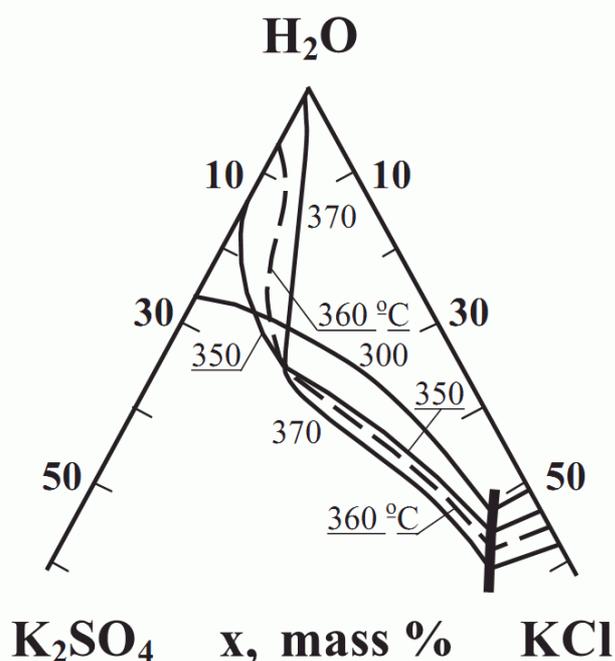
Важной особенностью систем этого класса является появление четырехфазных равновесий NQ-pR ( $\Gamma$ -ж<sub>1</sub>-ж<sub>2</sub>-ТВ<sub>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub>) и возникновение в ней положительного температурного коэффициента растворимости соли 2-го типа.

### 1.4.5. Система $K_2SO_4$ -KCl- $H_2O$

В сверхкритических условиях в системе 2-го типа  $K_2SO_4$ - $H_2O$  (**2d'** по классификации [22]) существуют сверхкритические флюидные равновесия (с гомогенным СК флюидным раствором), а в системе 1-го типа KCl- $H_2O$  (**1a** по классификации [22]) сохраняются гетерогенные равновесия г-ж, поэтому очевидно, что при добавлении соли **1-го** типа к растворам соли **2-го** типа флюидные равновесия в насыщенных растворах должны исчезнуть и смениться гетерогенными газовой-жидкими равновесиями, подобным тем, которые имеют место в двойной системе **1a** типа.

Экспериментальные исследования [60] тройной системы KCl -  $K_2SO_4$  -  $H_2O$  показывают, что в интервале температур от  $\sim 374$  °C до  $\sim 450$  °C двухфазное равновесие (фл-тв $_{K_2SO_4}$ ) превращается в трехфазное (г-ж-тв $_{K_2SO_4}$ ) при давлениях, близких к давлениям критических явлений (г=ж) в системе KCl -  $H_2O$  в результате критических явлений (г=ж-тв $_{K_2SO_4}$ ).

Изотермы растворимости для данной тройной системы приведены на рис. 1.12. Важным следствием добавки соли 1-го типа является изменение знака температурного коэффициента растворимости в неизменном равновесии г-ж-тв $_{K_2SO_4}$  (что является общей особенностью тройных систем этого класса). В результате этого вблизи подсистемы 2-го типа изотермы растворимости  $K_2SO_4$  пересекаются, что хорошо заметно на рис. 1.12. Для данной системы знак ТКР изменяется при концентрации KCl 10-15 % мас. и  $K_2SO_4$  25 % мас. (суммарная концентрация солей составляет  $\sim 8$  % мол.). Это пересечение возникает в результате усложнения формы трехфазной поверхности растворимости, что, как будет показано ниже, отражает существенные изменения молекулярных взаимодействий, происходящих в гидротермальных растворах электролитов.



*Рис. 1.12. Изотермы растворимости (300, 350, 360 и 370 °С) в системе KCl-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O. Тонкие линии – составы растворов, насыщенных твердой фазой в присутствии пара. Толстая линия – состав раствора, насыщенного двумя твердыми фазами в присутствии пара (эвтоническая кривая).*

При более высоких температурах фазовая диаграмма тройной системы заметно изменяется. Начиная с температуры второй конечной критической точки Q системы K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O (430 °С) в тройной системе возникает высокотемпературная трехфазная область ж<sub>1</sub>-ж<sub>2</sub>-ТВ<sub>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub>, которая замыкается критической кривой (ж<sub>1</sub>=ж<sub>2</sub>-ТВ<sub>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub>). Давления на этой критической кривой при одинаковой температуре ниже критических давлений ж<sub>1</sub>=ж<sub>2</sub> в системе K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, но выше критических давлений г=ж в системе KCl-H<sub>2</sub>O. Если рассмотреть изотерму растворимости тройной системы выше T<sub>Q</sub> (430 °С), то при высоких давлениях и малых концентрациях KCl трехфазное равновесие (ж<sub>1</sub>-ж<sub>2</sub>-ТВ<sub>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub>) завершается критическими явлениями (ж<sub>1</sub>=ж<sub>2</sub>-ТВ<sub>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub>) и возникает СК флюидное равновесие (фл-ТВ<sub>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub>). С увеличением концентрации KCl и при уменьшении давления в результате

критических явлений ( $\Gamma=J-T_{K_2SO_4}$ ) оно превращается в трехфазное равновесие ( $\Gamma-J-T_{K_2SO_4}$ ), которое при низких давлениях завершается эвтоническим равновесием ( $\Gamma-J-T_{K_2SO_4}-T_{KCl}$ ). То есть в системе  $K_2SO_4 - KCl - H_2O$  в области насыщенных растворов  $K_2SO_4$  при температурах выше  $T_Q$  установлено существование (при различных давлениях) двух трехфазных равновесий разной природы ( $J_1-J_2-T_{K_2SO_4}$ ) и ( $\Gamma-J-T_{K_2SO_4}$ ), которые разделены областью гомогенного СК флюида, возникающего в результате критических явлений ( $J_1=J_2-T_{K_2SO_4}$ ) и ( $\Gamma=J-T_{K_2SO_4}$ ).

Флюидная область, разделяющая области гетерогенных растворов, постепенно сокращается с ростом температуры, но сохраняется до температур выше  $T_Q$  (430 °С) в двойной системе. Лишь при 460 °С гетерогенные равновесия ( $\Gamma-J$ ;  $\Gamma-J-T$ ;  $J_1-J_2$ ;  $J_1-J_2-T$ ), распространяющиеся из двойных подсистем, не прерываются областями гомогенных флюидов (фл; фл-тв).

Особенностью системы  $K_2SO_4 - KCl - H_2O$  является то, что газопо-жидкое критическое равновесие  $\Gamma=J-T_{K_2SO_4}$ , начинающееся в конечной критической точке «р» бинарной системы 2-го типа, при добавлении  $KCl$  распространяется до очень высоких температур и давлений, близких к параметрам второй конечной критической точки  $Q$  ( $J_1=J_2-T_{K_2SO_4}$ ) системы  $K_2SO_4 - H_2O$ .

В работе [60] был поднят вопрос завершения тройных моновариантных критических кривых ( $J_1=J_2-T_{K_2SO_4}$ ) и ( $\Gamma=J-T_{K_2SO_4}$ ) – объединяются ли эти кривые в двойной гомогенной критической (ДГКТ) точке при максимальной температуре (рис. 1.13а) или они заканчиваются инвариантных критических точках (**QN** и **pR**) (рис. 1.13б) тройной системы ( $J_1=J_2-\Gamma-T_{K_2SO_4}$ ) и ( $\Gamma=J_1-J_2-T_{K_2SO_4}$ ), соответственно.

Второй вариант фазовой диаграммы тройной системы (рис. 1.13б) отличается возникновением при повышенных  $T$  и  $P$  четырехфазной

области расслаивания насыщенных жидких фаз при давлении пара ( $\Gamma$ - $\text{ж}_1$ - $\text{ж}_2$ -ТВ), которая при повышении температуры переходят в трехфазное равновесие ненасыщенных жидких растворов ( $\text{ж}_1$ - $\text{ж}_2$ - $\Gamma$ ), исчезают в трикритической точке RN ( $\Gamma=\text{ж}_1=\text{ж}_2$ ), где пересекаются моновариантные критические кривые  $pR$ -RN ( $\Gamma=\text{ж}_1$ - $\text{ж}_2$ ) и  $QN$ -RN ( $\Gamma$ - $\text{ж}_1=\text{ж}_2$ ).

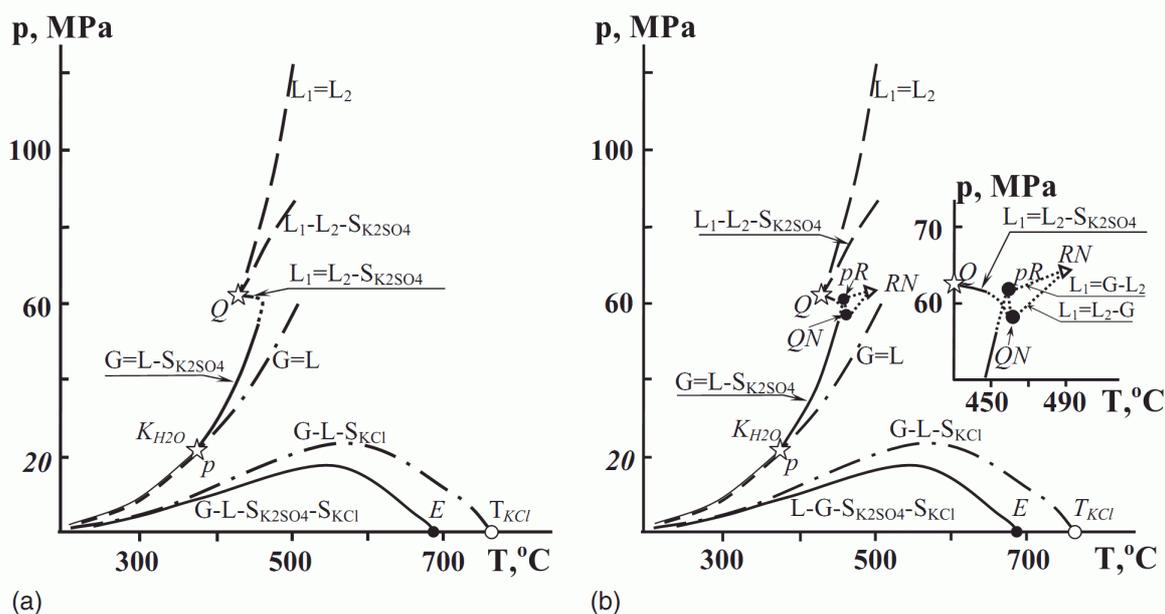


Рис. 1.13.  $p$ - $T$ -проекции двух вариантов фазовой диаграммы системы  $\text{K}_2\text{SO}_4$ - $\text{KCl}$ - $\text{H}_2\text{O}$ .

По существующим экспериментальным данным [60] нельзя однозначно выбрать один из двух приведенных выше вариантов. Но в работе [61] для аналогичной системы  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  –  $\text{LiCl}$  –  $\text{H}_2\text{O}$  уже однозначно определено существование области расслаивания.

Резюмируя вышесказанное, можно кратко охарактеризовать основные фазовые превращения в системах класса 1-2-1:

1) при добавлении солей 1-го типа в трехкомпонентный раствор растворимость соли 2-го типа возрастает и начинает характеризоваться положительным температурным коэффициентом растворимости;

2) метастабильная область расслаивания может перейти в стабильное равновесие при увеличении числа компонентов смеси;

3) при увеличении содержания соли 1-го типа в трехкомпонентной смеси критические явления в насыщенных растворах солей 2-го типа должны исчезнуть;

4) по существующим экспериментальным данным эвтонические растворы в системах 1-2-1 и 1-1-1 характеризуются положительным температурным коэффициентом растворимости и максимумом давления пара на эвтонических кривых.

### 1.5. ПЕРЕХОДНАЯ ОБЛАСТЬ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Заканчивая рассмотрение водно-солевых систем, следует указать на особенности и закономерности поведения солей в гидротермальной области, обнаруживающих специфику молекулярных взаимодействий в водных растворах электролитов различных концентраций.

Пользуясь систематикой двойных систем (рис. 1.2), можно заметить сходство строения фазовых диаграмм как при низких температурах (в области тройной точки воды), так и в области высоких температур (т.е. за температурой плавления соли). Схемы фазовых диаграмм существенно различаются лишь в области критической температуры воды из-за наличия разнообразных фазовых равновесий, таких, как критические явления и явления расслаивания.

Из литературы [62-65] известно, что система молекулярных связей разбавленных растворов характеризуется наличием сетки водородных связей между молекулами воды, образующей структурные элементы, характерные для воды. Структурные элементы, существующие в безводном расплаве, практически не представлены, и такие растворы можно называть **водоподобными**. Более того, при низких концентрациях электролита наблюдается явление гидрофобной гидратации, когда лабильность сетки водородных связей повышается

при добавлении малых количеств электролита. В то же время, в концентрированных растворах сетка водородных связей практически полностью разрушена, в растворе преобладают структурные элементы, характерные для безводного расплава (например, ионные пары), а вода находится в ионном окружении. Эти растворы можно называть **расплавopodobными**.

В области концентрации между этими двумя типами происходит перестройка структуры раствора с водоподобной на расплавopodobную с разрушением сетки водородных связей, поэтому область концентраций можно называть переходной. Очевидно, что кардинальное изменение состояния растворов должно влиять на свойства водно-солевых систем, что подтверждается рядом исследований.

подавляющее большинство двойных водно-солевых систем при относительно низких температурах (до 200-250 °С) ведет себя сходным образом – рост температуры приводит к увеличению растворимости, т.е. ТКР положительный, независимо от концентрации раствора. Кроме того, в ионных водно-солевых системах расслаивание обнаруживается лишь при температурах выше 200°С, следовательно, существенные изменения структуры растворов происходят при температурах выше 200 °С.

На рис. 1.14 приведены моновариантные кривые растворимости при более высоких температурах – в интервале 240-400 °С. В системах 1-го типа концентрация раствора на трехфазной кривой растворимости увеличивается, а в системах 2-го типа – уменьшается (рис. 97). Важным заключением является то, что изменение знака ТКР зависит не только от температуры, но и от общей концентрации раствора. Для гидротермальных растворов, в которых при температурах 250-300 °С (2-й тип) достигнута концентрация <5 % мол. соли, дальнейший нагрев

ведет к понижению концентрации соли в жидкой фазе, т.е. изменению знака ТКР с положительного на отрицательный при повышении температуры. Если же в растворе достигнута концентрация выше 5-8 % мол. при температурах 250-300 °С (1-й тип), то повышение температуры ведет к дальнейшему повышению концентрации жидкой фазы, а ТКР остается положительным. Это позволяет уже при относительно невысокой температуре узнать принадлежность соли к 1-му или 2-му типу.

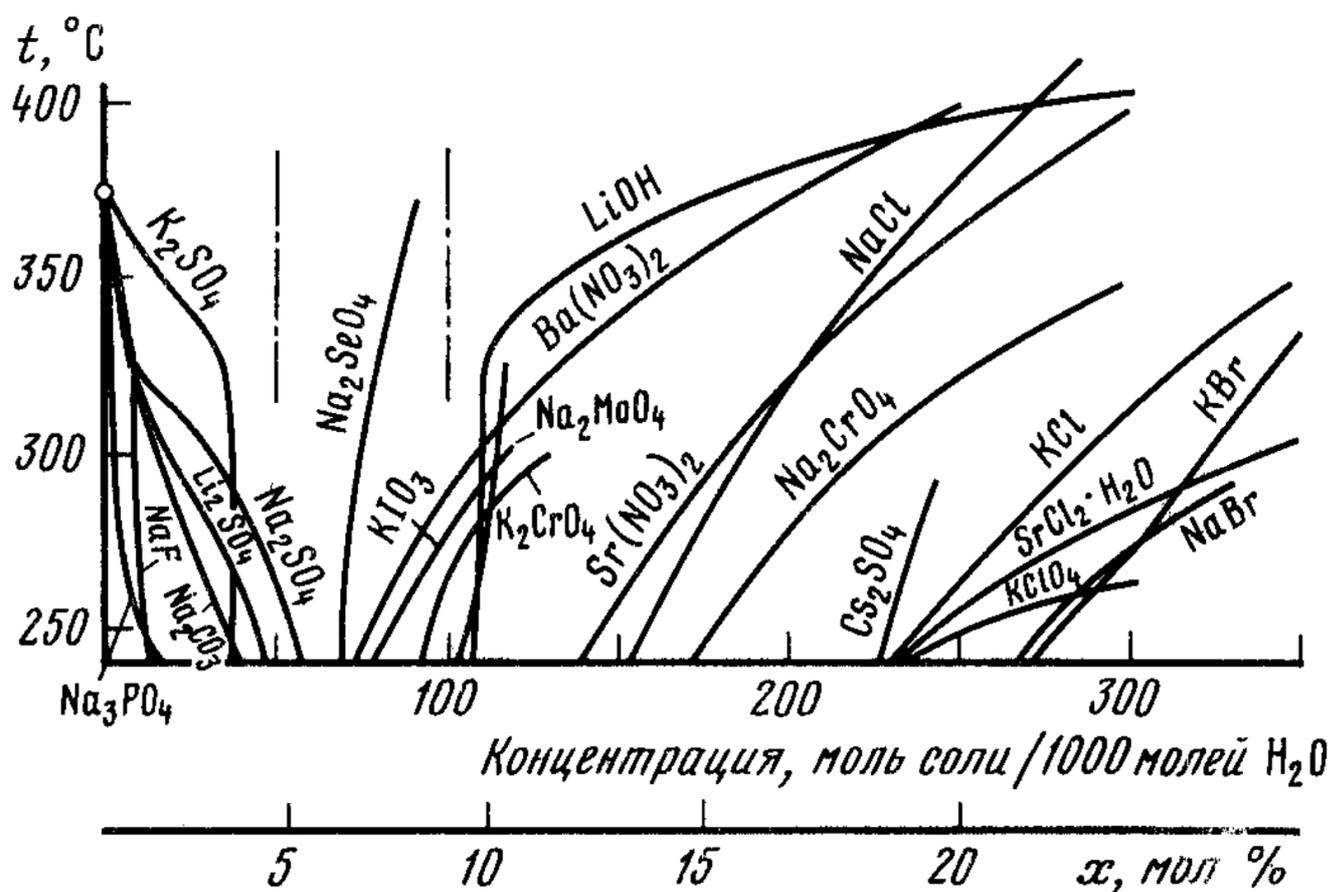


Рис. 1.14. Моновариантные кривые растворимости солей 1-го и 2-го типов.

Область концентраций от ~5 до ~8 % мол. является граничной, разделяющей системы с отрицательным и положительным ТКР. В системах с (1-2) электролитами знак ТКР изменяется в области 4-7.5 % мол. [5]. В системах с (2-1) электролитам это изменение происходит при 4-6 % мол., а в случае (2-2) электролитов – при 1,5-2 % мол.

В тройных системах также происходит смена знака ТКР. На диаграммах тройных систем изменение знака ТКР выглядит как «складки» на поверхности состава соответствующей жидкой фазы. (рис. 1.15). Если за счет соли 1-го типа создать достаточно концентрированный раствор, то ТКР соли 2-го типа меняет знак с отрицательного на положительный. Общая концентрация раствора играет решающую роль в возникновении положительного температурного коэффициента, и, следовательно, расплавоподобной структуры.

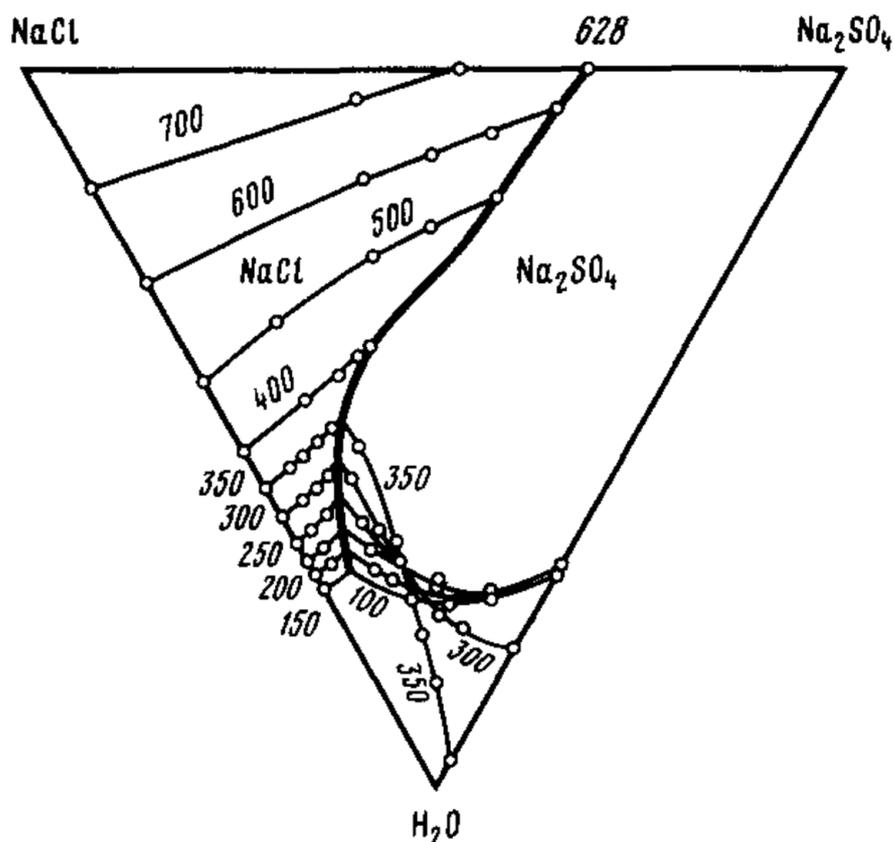


Рис. 1.15. Проекция фазовой диаграммы системы  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ . Тонкие линии — изотермы растворимости, жирная линия — эвтоническая кривая.

В [44] есть важный вывод, что в тройных системах, где наблюдается положительный ТКР солей 2-го типа, растворителем является не вода, а растворенный в воде электролит 1-го типа, «находящийся в состоянии, близком к его состоянию в безводном расплаве». Т.е. в таких растворах водоподобная структура,

препятствующая растворению солей, уже целиком или частично разрушена, и поэтому соли 2-го типа могут в них раствориться. Этот концентрированный раствор в литературе называют «гидротермальным растворителем». Если обе двойных подсистемы принадлежат ко 2-му типу, то общая концентрация может не достичь переходной области. В этом случае либо ТКР остается отрицательным, либо появляется область расслаивания, как в системах  $K_2SO_4$ - $KLiSO_4$ - $H_2O$  и  $SiO_2$ - $Na_2Si_2O_5$ - $H_2O$ .

Учитывая огромное многообразие солей, можно предположить, что появление фазовых равновесий в интервале 200-400 °C во многом определяется не только характеристиками и свойствами солей, но и особенностями свойств воды и ее взаимодействием с различными солями при этих температурах. Это подтверждается многочисленными исследованиями (рис. 1.16).

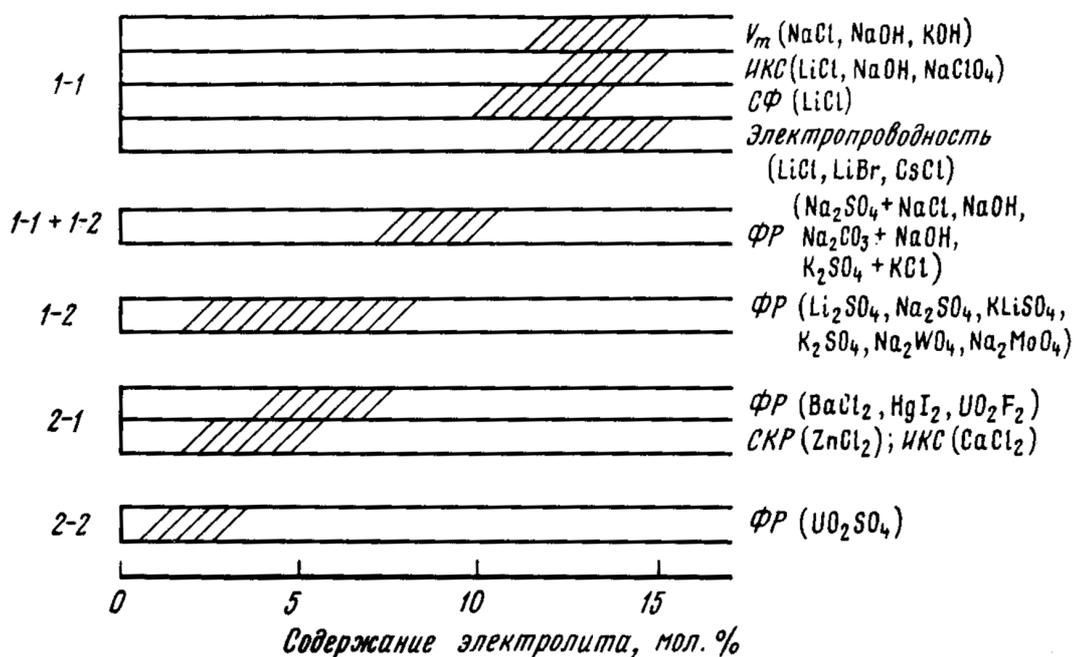


Рис. 1.16. Концентрации переходной области высокотемпературных водных растворов 1-1, 1-2, 2-1 и 2-2 электролитов по данным разных методов исследования.

Спектральные исследования гидротермальных растворов LiCl, NaOH, NaClO<sub>4</sub> [5, 66-68] показывают, что заметные изменения спектра

валентных колебаний происходят лишь до 10-15 % мол. в растворах 1-1 электролитов и до 3-4 % мол. в растворах 2-1 электролитов. Дальнейшее увеличение содержания соли не оказывает существенного влияния на спектры валентных колебаний воды, т.е. состояние молекул воды сохраняется неизменным. Эти данные обозначены как ИКС на рис. 1.16. Сдвиг в низкочастотную область полосы валентных колебаний Zn-Cl на спектрах комбинационного рассеяния в растворах  $ZnCl_2$  связан с образованием комплексов  $ZnCl_4^{2-}$ . Согласно [5], сдвиг происходит лишь в области концентрации 2-6 % мол., т. е. близок к данным ИК-спектроскопии (СКР на рис. 1.16).

Для растворов NaCl [69], NaOH, KOH [5, 70] была построена зависимость мольного объема от температуры в гетерогенном равновесии г-ж. Для чистой воды зависимость экспоненциальная, а начиная с 12-15 % мол. она становится линейной, как и в чистой соли. Следовательно, концентрацию в 12-15 % мол. можно считать концентрацией переходной области для 1-1 электролитов ( $V_m$  на рис 1.16).

Спектрофотометрическое изучение комплексообразования Cu (II) в растворах и в расплаве LiCl показывают, что при низких концентрациях LiCl коэффициент экстинкции d-d полосы поглощения Cu (II) растет, как и в чистой воде. При увеличении концентрации LiCl до ~10 % мол. температурная зависимость нулевая, а при 19 % мол. коэффициент экстинкции уменьшается с ростом температуры, как и в расплаве LiCl [71] (СФ на рис 1.16).

Исследования температурных зависимостей эквивалентной электропроводности растворов LiCl, LiBr, CsCl [72] показывают, что при низких концентрациях солей зависимость сильно нелинейная с максимумом. С повышением концентрации раствора зависимость становится линейной, как в расплаве (поведение схоже с поведением

мольного объема). Переход от нелинейности (т.е. переход к расплавоподобному поведению раствора) для всех трех солей происходит при концентрации 11.5-14 % мол. соли (электропроводность на рис 1.16).

Спектральные, термодинамические и кинетические характеристики растворов претерпевают изменения в близкой области концентраций (рис. 1.16 – концентрации переходной области по результатам измерений разными методами). Разные характеристики реагируют на перестройку структурных элементов по-разному, следовательно, концентрации переходной области, измеренные различными методами, отличаются. Общим является то, что насыщенные и ненасыщенные разбавленные растворы демонстрируют водоподобное поведение с сеткой водородных связей. А в концентрированных растворах строение расплавоподобное, где структурные группировки объединены системой ионных связей.

Приведенные данные демонстрируют определяющую роль межмолекулярных взаимодействий в поведении высокотемпературных растворов, но конкретная реализация этих явлений (изменение свойств раствора) зависит от специфики взаимодействия электролита с водой при высоких температурах и требует дополнительного изучения.

## **1.6. ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ И ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

Сверхкритические флюидные технологии в различных областях промышленности в настоящее время развиваются очень активно из-за уникальных особенностей сверхкритического состояния вещества. Основной особенностью такого состояния является плавное изменение свойств (плотности, вязкости, электропроводности, растворяющей способности и др.) от жидкоподобным к газоподобным при изменении параметров состояния (температуры, давления). Это позволяет

подобрать именно те условия для процессов, которые необходимы в данный момент, а затем легко изменять их в очень широких пределах. Например, вода вблизи критической точки обладает высокой скоростью массопереноса и диффузии, низкой вязкостью и поверхностным натяжением, а растворимость полярных и неполярных органических веществ и газов возрастает на порядки при переходе через критическую температуру.

Пожалуй, самой известной СК флюидной технологией является сверхкритическая флюидная экстракция (SFE), которая основана на том, что растворяющая способность флюида близка к растворяющей способности жидкости, но транспортные свойства близки к газовым. На практике это значит, что СКФ может растворить вещество из матрицы как обычный жидкий растворитель, но при смягчении условий количество растворителя в веществе становится ничтожно малым [73]. Преимуществами SFE являются:

- 1) регулируемая растворяющая способность;
- 2) легкость извлечения флюида из экстрагированного вещества;
- 3) возможность использования нетоксичных растворителей;
- 4) разделение веществ, неразделимых традиционными методами;
- 5) экстракция термически неустойчивых веществ.

Наиболее распространенным растворителем для экстракции органических веществ является сверхкритический  $\text{CO}_2$  благодаря низким критическим параметрам ( $31.1^\circ\text{C}$ ,  $7.38\text{ МПа}$ ), низкой цене и безвредности. Экстракция СК  $\text{CO}_2$  в промышленности применяется в производстве пищевых продуктов, ароматических веществ, фармацевтике, нефтехимии.

Помимо  $\text{CO}_2$  для SFE достаточно часто используется вода для детоксикации почв, удаления загрязнений [74-76], регенерации веществ [77]. Экстракция сверхкритической водой заметно сложнее

традиционной экстракции с использованием  $\text{CO}_2$  из-за более высоких параметров, но полярность молекулы воды позволяет экстрагировать полярные соединения.

Другим активно развивающейся СК технологией является метод получения порошков с высокой степенью дисперсии путем быстрого расширения СК флюида – RESS (Rapid Expansion of Supercritical Solutions). Применяется для производства керамики, но сведения о растворимости многих соединений в сверхкритических условиях в настоящее время отсутствуют [78, 79]. В схожих методах PCA (precipitation with compressed anti-solvent) и GAS (gas anti-solvent) [80] используется СК диоксид углерода.

Также для производства нанокристаллических материалов используется гидролиз солей металлов, который позволяет получить нанопорошок  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  из нитрата железа в СК воде за 1 сек [80, 81].

Получение биодизельного топлива (возобновляемого источника энергии) является важной задачей из-за заботы об окружающей среде и энергетической безопасности. Коммерческое биодизельное топливо в настоящее время получается переэтерификацией триглицеридов жирных кислот (растительных масел) и производится с использованием катализатора, обычно кислоты или щелочи. С использованием катализаторов удается достичь выхода 90-100 % за 60 мин при температуре  $60\text{ }^\circ\text{C}$  [82, 83], но процесс требует высокой чистоты реагентов, и наличие даже 0.1 % мас.  $\text{H}_2\text{O}$  заметно снижает выход метиловых эфиров. В сверхкритических условиях неполярные масла растворяются в СК спиртах, и их смесь становится гомогенной фазой, что значительно ускоряет скорость реакции, т.к. исчезает межфазная граница. У этого метода много плюсов: спирт выступает не только как реагент, но и как кислотный катализатор; не требуется очистка реагентов от воды и свободных жидких кислот; простое

разделение продуктов реакции, т.к. они не смешиваются при нормальных условиях; отсутствие катализаторов, которые могут загрязнять окружающую среду.

Выход реакции переэтерификации может достигать более 95 % мас. при времени реакции 4 мин [84]. Условия синтеза – 350 °С и 45 МПа, мольное соотношение спирт:масло 42:1 (~3:2 по массе). Изменением температуры, давления или стехиометрического соотношения можно добиться выхода эфиров до 96 % мас. [85-87]. Согласно работам [83, 88], в присутствии воды выход эфиров может даже увеличиться, а при использовании спиртов с длинными углеродными цепями конверсия падает [88].

Процесс производства биодизеля в сверхкритическом спирте без катализатора является перспективным благодаря своим преимуществам и малому количеству операционных шагов.

Гидротермальные технологии включают в себя промышленные процессы в воде или водных растворах при повышенных температурах, в том числе и в сверхкритической области. Синтез бездефектных монокристаллов кварца является типичным гидротермальным процессом, т.к. условия процесса варьируются в широком интервале давлений (5-200 МПа) и температур (250-650 °С). В качестве растворителей используют водные растворы гидроксидов и карбонатов щелочных металлов,  $\text{NH}_4\text{F}$ . Сложность метода определяется многокомпонентностью системы, поэтому исследование поведения многокомпонентных гидротермальных растворов имеет ключевое значение для промышленного производства синтетических кристаллов.

Основным направлением еще одной гидротермальной технологии – высокотемпературного гидролиза – является переработка биомассы (целлюлозы, лигнина) в гидротермальных условиях для получения топливных газов [89]. При гидролизе целлюлозы в СК условиях можно

получить глюкозу или ее производные. Условия –  $T=773\text{ K}$ ,  $P=35\text{ МПа}$ , время обработки 3-105 сек. [90]. В сверхкритической воде выше скорость гидролиза целлюлозы до сахаров, а в субкритических условиях преобладают процессы разложения полученных продуктов гидролиза [91].

Перспективной областью применения гидротермальных технологий являются технологии сверхкритического водного окисления. Органические отходы в настоящее время уничтожают путем сжигания, жидкофазного окисления или биоразложения, но при сжигании образуются токсичные окислы, при жидкофазном окислении процесс лимитируется массопереносом, а биоразложение применяется только при концентрациях органики до 1 % мас. В процессе СКВО происходит окисление органических отходов в сверхкритической воде, когда и восстановитель, и окислитель находятся в одной фазе (жидкоподобном флюиде). Процесс происходит в замкнутом реакторе, следовательно, его можно проводить циклически, и вещества окисляются полнее, уменьшая выбросы в атмосферу.

Этот метод уже применяется при разложении фенолсодержащих и других гетероциклических отходов, присутствующих в стоках химических предприятий. Эффективность переработки можно повысить катализаторами, например, метанолом [92]. Применение катализаторов на основе  $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  приводит к полному окислению PhOH до  $\text{CO}_2$  без образования побочных продуктов [93, 94].

В методе СКВО вместо растворенного в воде кислорода можно применять  $\text{H}_2\text{O}_2$ , что показано при окислении хлорсодержащих соединений [95], полимеров [96, 97], отходов пищевой промышленности [98].

Для очистки городских сточных вод и стоков предприятий можно применять этот метод, но для промышленных масштабов необходимо использовать проточные реакторы, в которых смесь сточных вод с кислородом под давлением непрерывно проходит через нагреваемые трубы, где и происходят реакции окисления. В процессе окисления образуются неорганические кислоты и соли, оксиды,  $\text{CO}_2$  и аммиак. [99, 100]. Среди образующихся неорганических солей присутствуют соли обоих типов, поэтому проблемой промышленных проточных реакторов является закупоривание каналов кристаллизующимися солями 2-го типа, что может привести к блокировке канала и разрыву труб. Существует ряд дорогостоящих методов, позволяющих избежать закупоривания труб, основными из них являются использование высоких скоростей потока, высоких давлений или реакторов с охлаждаемым пристеночным пространством [14]. В качестве альтернативы был предложен другой метод устранения закупорки, основанный на использовании «гидротермального растворителя» [101]: добавление к исходному раствору солей 1-го типа, которые повышают растворимость солей 2-го типа.

### **1.7. МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РАВНОВЕСИЙ**

Для построения фазовой диаграммы конкретной системы необходимы сведения о равновесиях в широком интервале параметров состояния. Но проведение исследований фазовых равновесий в области высоких температур и давлений требует использования методов и аппаратуры, значительно отличающихся от используемых при изучении низкотемпературных систем. Основным отличием является сложность прямых визуальных наблюдений или отбора проб. Основными проблемами при проведении экспериментов являются:

- 1) зачастую высокие давления (до 250 МПа);

- 2) зачастую высокие концентрации жидких фаз (до 80-90 % мас.);
- 3) значительные колебания давления вследствие непостоянства концентрации раствора из-за колебаний температуры;
- 4) возможность закупоривания капилляров кристаллизующейся солью (особенно критично в случае использования проточных реакторов);
- 5) коррозионная активность концентрированных солевых растворов.

Для ряда систем (в основном, силикатных) можно использовать метод закалки, когда при быстром охлаждении высокотемпературный раствор переходит в стекло (из-за сравнительно медленной скорости кристаллизации силикатов), и можно зафиксировать фазовые состояния, существующие при высоких температурах. Но для водно-солевых систем метод закалки непригоден из-за высокой скорости кристаллизации солей. Поэтому большая часть исследований выполняется в замкнутых герметичных сосудах, а сведения о фазовых переходах, как правило, получают из интерпретации результатов непосредственных измерений, по которым можно построить зависимости между изменениями температуры, давления, объема системы и состава фаз.

Наиболее однозначные сведения о появлении или исчезновении фазы можно получить из визуальных наблюдений за исследуемой системой. При относительно низких давлениях (до 25 МПа), т.е. при давлениях пара, используются толстостенные ампулы из кварца. В ампулу помещают раствор заданной концентрации, запаивают ее и помещают в печь с отверстием для наблюдения. Таким методом можно изучать различные равновесия с участием газовых, жидких и твердых фаз при температурах до 400-500 °С. Этому методу около ста лет, но у него есть ряд серьезных недостатков. Во-первых, сложности с

измерением температуры – ее измеряют, как правило, снаружи ампулы, и погрешность измерений температуры можно добиться  $\pm 2$  °С. Во-вторых, невозможность точного определения давления внутри ампулы (можно только сказать, что данное равновесие наблюдается при давлении пара). В-третьих, растворение стенок ампулы может повлиять на поведение фазовые переходы при высоких температурах. При более высоких давлениях можно использовать реакторы с сапфировым или кварцевым окном.

Метод отбора проб следует применять в случае наличия равновесия г-ж-тв, т. к. если в системе нет пара, то при отборе пробы в пробоотборник резко изменится давление и составы фаз. В случае наличия двух жидких фаз концентрации их получаются недостаточно достоверными, т. к. в пробоотборник попадает некоторое количество второй жидкой фазы.

Существующие и применяющиеся на практике методы радиоактивных индикаторов достаточно чувствительные и позволяют измерять концентрацию напрямую при заданных параметрах. Но использование радиоактивных изотопов, особенно с высокими концентрациями, технически весьма сложно.

Методы непрямого исследования включают в себя наблюдение за ходом зависимостей (p-V-T-X), ход которых изменяется при фазовом переходе. Каждое фазовое состояние отвечает определенной ветви зависимости одного параметра от другого, а точка пересечения двух кривых соответствует фазовому превращению. Только этот метод позволяет изучать фазовое поведение в широком интервале температур и давлений (до 600 °С и 250 МПа), в отличие от упомянутых выше.

## ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Используемые реагенты

В качестве исходных реагентов для экспериментов по изучению строения фазовых диаграмм и фазовых переходов в равновесных и проточных условиях были использованы следующие соли:

- 1) первого типа: NaCl (х.ч.), KCl (х.ч.), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (х.ч.);
- 2) второго типа: BaCl<sub>2</sub> (х.ч.), K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (х.ч.), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (х.ч.), NaF (х.ч.).

Кроме того, в работе использовались метанол (ч.д.а.) и рапсовое масло рафинированное пищевое. Молекулярный состав рапсового масла был исследован на газовом хроматографе Agilent MSD 6973 и приведен в табл. 2.1.

*Табл. 2.1. Жирнокислотный состав используемого в работе растительного масла.*

Название жирной кислоты	Индекс кислоты	Содержание, % мас.
Стеариновая	C18:0	4.79
Олеиновая	C18:1	93.31
Линолевая	C18:2	-
Линоленовая	C18:3	-
Бегеновая	C20:0	-
Гадолеиновая	C20:1	1.79
Эруковая	C22:1	0.10
Прочие		0.01
Σ		100.00

### 2.2. Методы экспериментальных исследований фазовых равновесий в водно-солевых системах при повышенных Т и Р

Исследования системы BaCl<sub>2</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O при температурах 380-385 °С и невысоких давлениях проводились в запаянных кварцевых ампулах, которые позволяют наблюдать явления расслаивания, кристаллизации и критические явления непосредственно [102].

Для работы при более высоких температурах и давлениях требуется специальная автоклавная техника и технология, поэтому для выполнения диссертационной работы были сконструированы и изготовлены ряд различных установок высокого давления.

Были реконструированы автоклавы повышенного давления для отбора проб некристаллизующихся и кристаллизующихся растворов (до 500 °С и 30 МПа), которые позволяют (после охлаждения установки) определить состав изолированного в пробоотборнике раствора. Использование современных сталей и высокотемпературных сальников из графита позволило уменьшить диаметр реактора при неизменных прочностных характеристиках.

Были модифицированы и изготовлены автоклавы конструкции М.И. Равича с ртутным затвором, позволяющие измерять температуру и давление в исследуемой системе (до 550 °С и 250 МПа), а также изменять давление путем изменения рабочего объема (выпуск ртути). Схематически автоклав изображен на рис. 2.1. Детали данного автоклава, а также автоклава для отбора проб были изготовлены из сталей ХН70ВМТЮ и ХН77ТЮР, подводные капилляры — из стали 08Х18Н10Т (ГОСТ 5632-72).

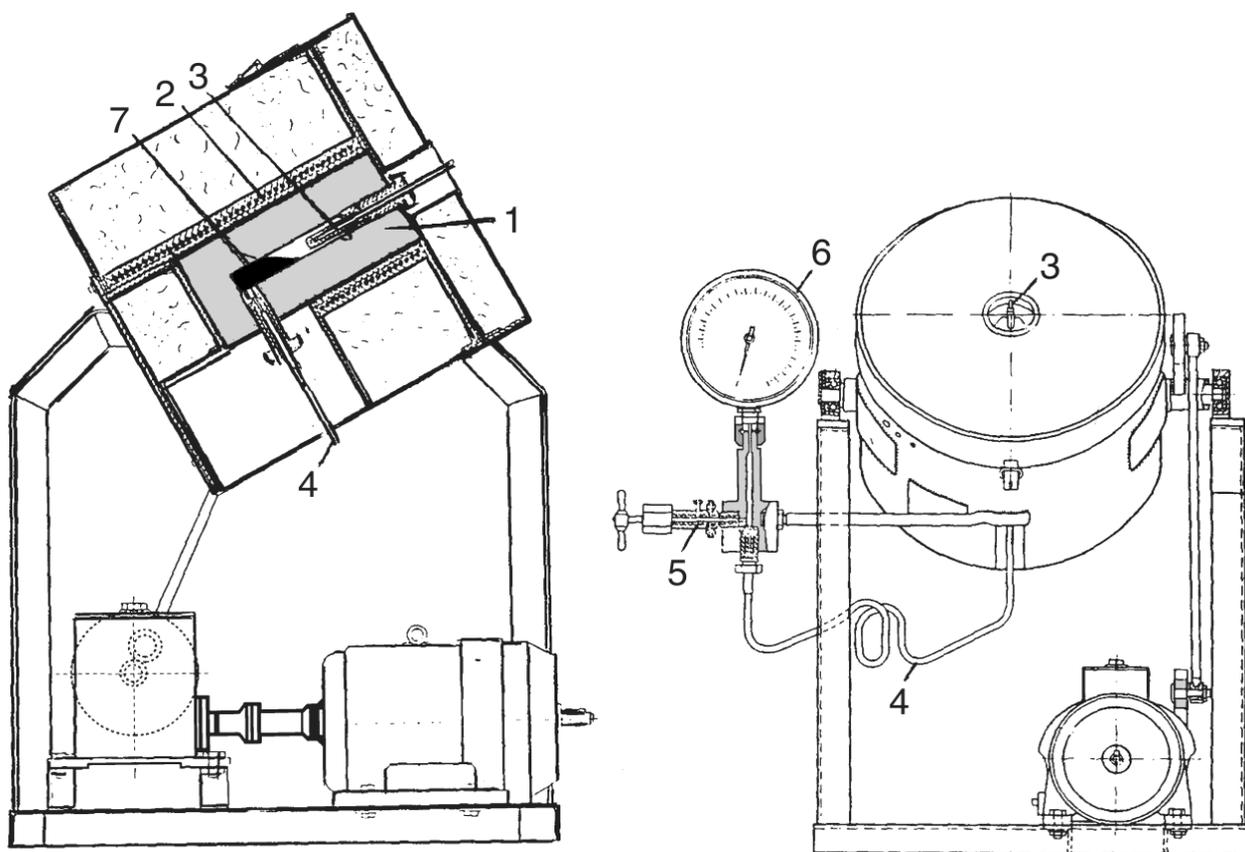


Рис. 2.1. Автоклав системы М.И. Равича с ртутным затвором для проведения измерений в гидротермальных условиях. 1 — реактор, 2 — обмотка печи, 3 — карман с термопарой, 4 — капилляр со ртутью, ведущий к вентилю для выпуска ртути 5 и к манометру 6, 7 — ртуть.

Использование таких реакторов позволяет определять параметры исследуемой физико-химической системы и получать зависимости между температурой, давлением, объемом и составом системы посредством построения кривых  $p$ - $V$ ,  $p$ - $X$ ,  $p$ - $T$ ,  $T$ - $V$  и  $T$ - $X$ , на основании которых можно найти параметры фазовых переходов. Для этого измеряется один параметр системы (например, давление) при направленном изменении другого параметра (например, температуры или объема или состава смеси). Изломы на кривых  $p$ - $V$  указывают давление, при котором происходит появление новой фазы в системе, например, разделение гомогенного раствора на  $г$ - $ж$  или  $ж_1$ - $ж_2$  или начало кристаллизации соли (переход от ненасыщенного раствора к насыщенному). По кривым  $p$ - $X$  обычно находят растворимость соли — очевидно, что в насыщенном трехфазном равновесии при добавлении соли давление не меняется. Пример кривой  $p$ - $x$  при постоянной температуре и соответствующей кривой  $p$ - $v$  для двойной системы с расслаиванием приведен на рис. 2.2.

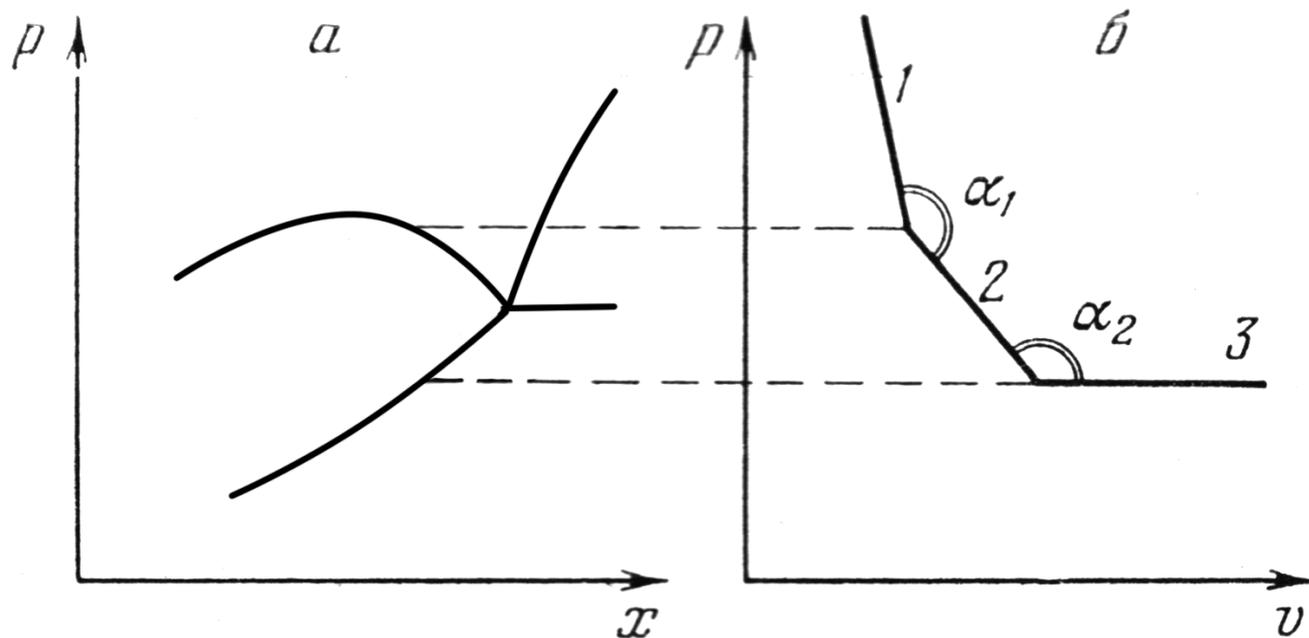


Рис. 2.2. Схематическое изображение изотермы фазовых равновесий в координатах  $p$ - $x$  (а) и кривой  $p$ - $V$  (б) для системы с расслаиванием двух жидких фаз.

Ветвь 1 на рис. 2.2б соответствует однофазной флюидной области. Линия 2 соответствует области расслаивания — двухфазному равновесию ( $ж_1$ - $ж_2$ ). Линия 3 идет горизонтально и соответствует равновесию  $ж_1$ - $ж_2$ - $тв$ , когда при увеличении

объема давление и составы фаз остаются постоянными до тех пор, пока вся тяжелая жидкая фаза ( $ж_2$ ) не перераспределится между легкой жидкой ( $ж_1$ ) и твердой фазами.

Исследования тройных систем, например,  $BaCl_2-NaCl-H_2O$ , методом кривых  $p-V$  следует проводить вдоль сечений треугольника составов, где соотношение  $NaCl:H_2O$ , или содержание  $NaCl$  в  $(NaCl+H_2O)$ , остается постоянным – «изоконцентрационные» сечения. Сечения представляют собой линии, выходящие из вершины  $BaCl_2$  треугольника составов и заканчивающиеся в точках с соответствующими концентрациями на стороне  $NaCl-H_2O$  треугольника составов. Это название условное, т.к. абсолютные концентрации  $NaCl$  и  $H_2O$  меняются в зависимости от количества  $BaCl_2$ , но оно удобно для обозначения серий экспериментов. На рис. 2.3 в качестве примера показаны «изоконцентрационные» сечения 10, 20, 30, 40 % мас.  $NaCl$  в смеси  $(NaCl+H_2O)$ , где кружками обозначены составы исходных загрузок тройной системы, исследованных методом  $p-V$  при температуре 530 °С.

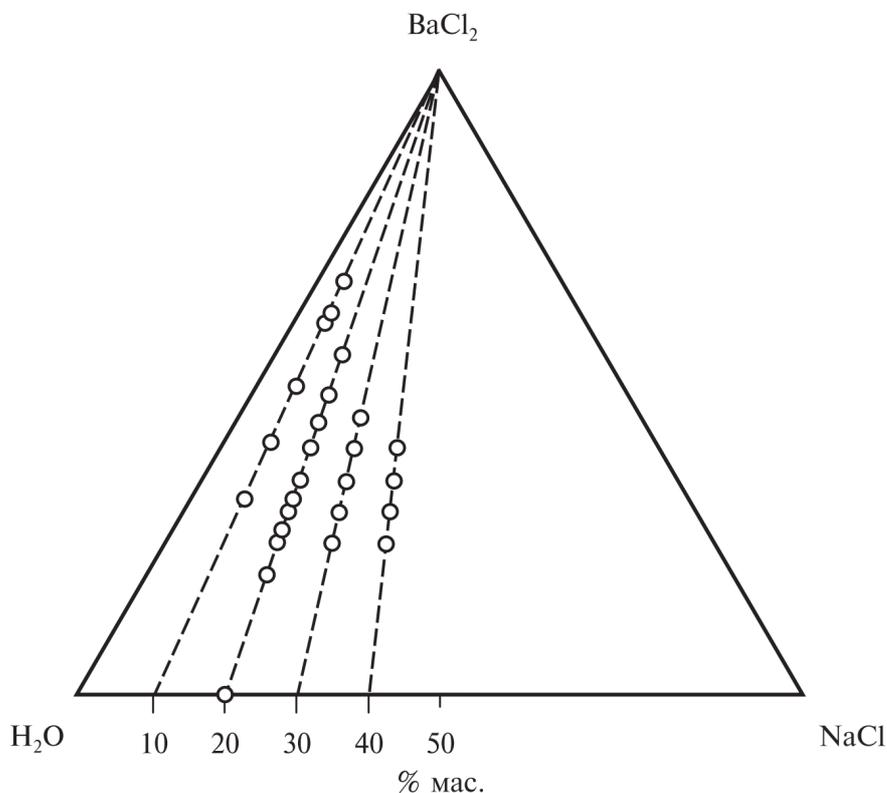


Рис. 2.3. Треугольник составов системы  $BaCl_2-NaCl-H_2O$ . Пунктирные линии – «изоконцентрационные» сечения с постоянным соотношением  $NaCl:H_2O$ .

Следует отметить, что в случае тройных систем ветвь 3 кривой  $p$ - $V$  (рис. 2.2б) не горизонтальная, а также наклонная, т.е. давление в равновесии  $ж_1$ - $ж_2$ - $тв$  не постоянно. Это связано с увеличением числа компонентов и, соответственно, степеней свободы. При увеличении рабочего объема реактора меняется не только соотношение между сосуществующими жидкими фазами, но и их составы.

### Проточная установка

Для исследования поведения систем в проточном режиме при повышенных температурах (до 600 °С) и давлениях (до 40 МПа) была изготовлена лабораторная установка для работы в гидротермальных условиях производительностью 0.06-15 мл/мин [103]. Схема установки приведена на рис. 2.4. Материалами для установки служили капилляры из нержавеющей стали марок 10X18H10T, AISI 316 и AISI 304, а также стандартные трубные фитинги фирм Swagelok (США) и Hy-lok (Южная Корея).

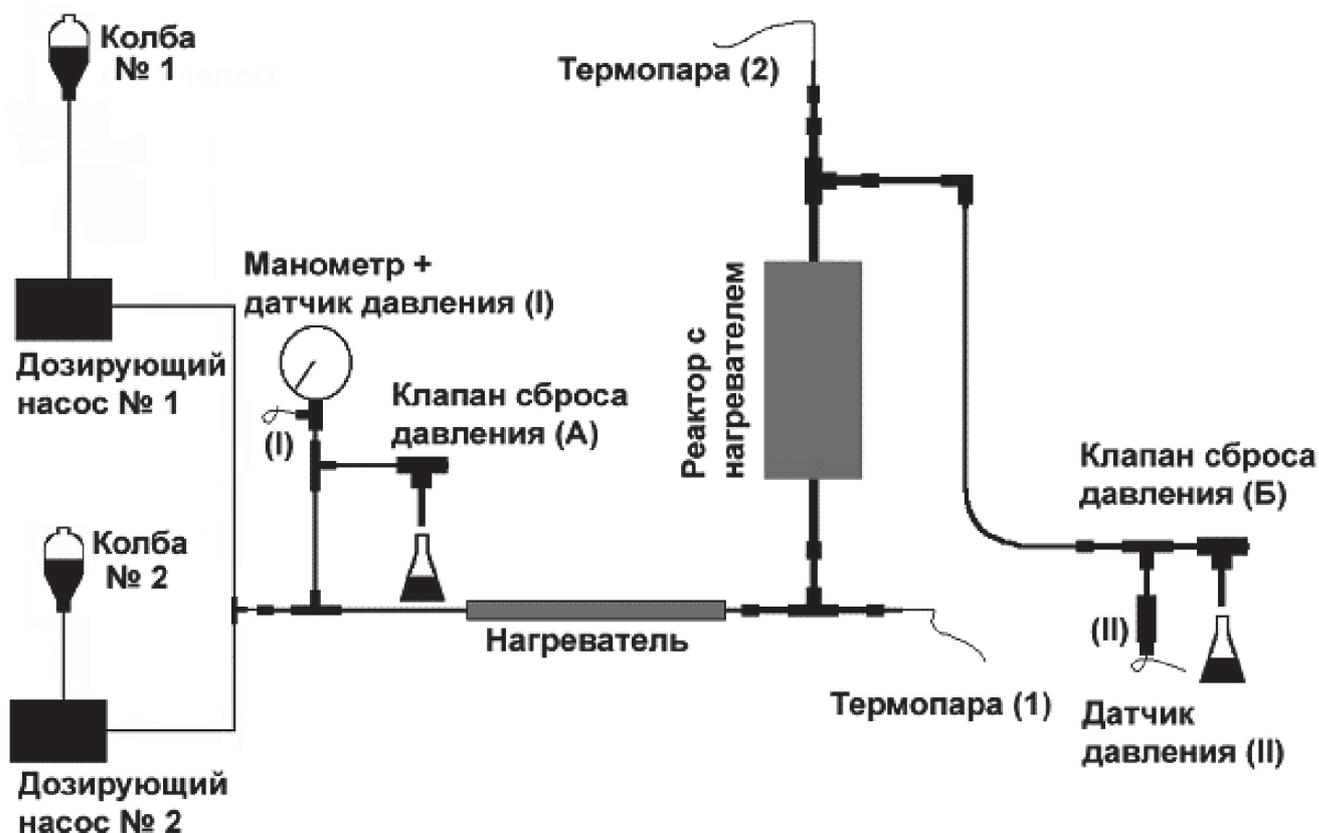


Рис. 2.4. Схема проточной установки, используемой для моделирования систем сверхкритического водного окисления.

Данная установка позволяет определить изменения состава протекающего раствора при исследуемых параметрах состояния, в частности, обнаружить кристаллизацию солей, образующих солевые пробки. Исследуемый раствор с помощью помпы высокого давления (рис. 2.4, насосы 1 и 2) подавали в толстостенный капиллярный реактор. В нагревателе длиной 600 мм (нагреватель 1) происходил предварительный нагрев смеси до  $\sim 300$  °С. Основная часть реактора длиной 400 мм находилась в электрической печи (нагреватель 2), в которой происходил нагрев смеси до требуемой температуры. На выходе из реактора находился спиралевидный холодильник, через капилляр соединенный с вентилем сброса давления.

С помощью регулирующих клапанов (рис. 2.4, клапаны А и Б) в установке создавалось необходимое давление и реактор нагревался до температур, при которых могла произойти закупорка реактора осаждающимися солями. Наблюдение за параметрами системы осуществлялось с помощью манометра, двух датчиков давления и двух термопар (датчики РI и РII, термопары 1, 2). Термопара 1 измеряла температуру на входе в реактор, ее показания использовались для контроля работы установки, но в обсуждении полученных данных не использовались. Термопара 2 могла перемещаться по карману и устанавливалась в зону максимального нагрева. В момент закупоривания капилляра давление в первой части установки (между работающими насосами и закупоркой) возрастало, а во второй части (между закупоркой и клапаном сброса давления Б) падало.

В качестве моделирующих водно-солевых растворов, которые могут кристаллизоваться при нагревании (до 450 – 600 °С), вызывая закупоривание проточных систем в условиях СКВО, были выбраны тройные системы  $K_2SO_4 - KCl - H_2O$ ,  $K_2SO_4 - K_2CO_3 - H_2O$ ,  $Na_2SO_4 - NaCl - H_2O$  и  $NaF - NaCl - H_2O$ .

На рис. 2.5 показан пример типичного графика, полученного во время эксперимента в проточной установке. Во время опыта можно выделить 4 этапа: на первом этапе происходит нагрев раствора, на втором давление пара сравнивается с давлением, заданным клапанами. Третий этап начинается с появления закупорки

реактора, после чего прекращался нагрев. Четвертый этап – пробитие солевой пробки и охлаждение системы.

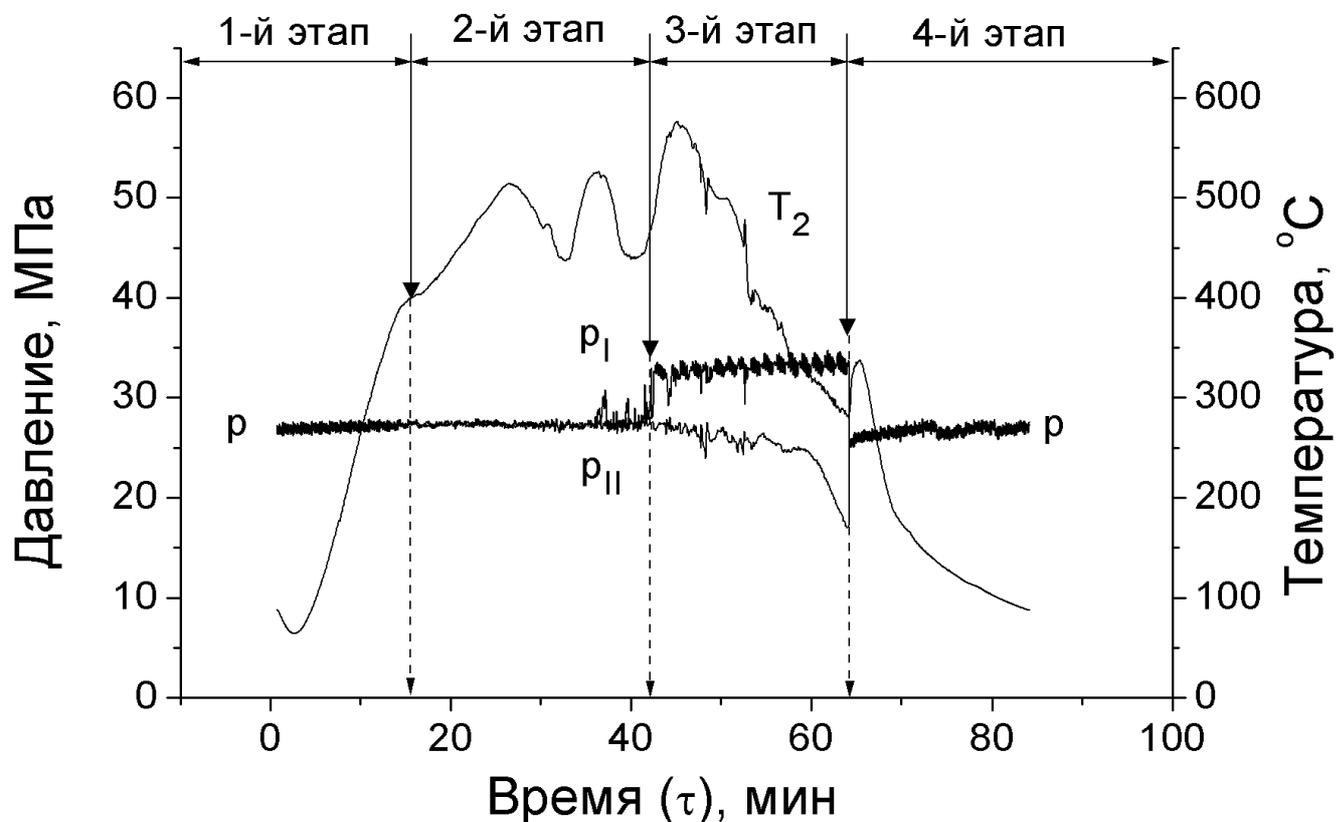


Рис. 2.5. Зависимость давления и температуры от времени для раствора 0.27 % мол.  $K_2SO_4$  и 0.30 % мол.  $KCl$  при скорости потока 5 мл/мин.

Хотя использование двух насосов позволяет менять соотношение между солями непосредственно в процессе эксперимента (варьируя скорости потока каждого из насосов), эксперименты, как правило, проходили следующим образом: исходные соли смешивали с водой в требуемых соотношениях, помещали в колбу и подавали в систему. В случае появления закупорки установка охлаждалась, промывалась дистиллированной водой (0.5-1 л) и после этого выбирался раствор следующей концентрации. Если в течение 100 минут закупорки не наблюдалось, то считалось, что солевая пробка при данных условиях не образуется. Т.е. каждый эксперимент проходил при постоянных концентрациях солей и скорости потока.

На данной установке в качестве одного из этапов тестирования и проверки работоспособности были проведены эксперименты не только с водными, но и с органическими системами. В сверхкритической области свойства веществ сильно

отличаются от докритических и могут значительно изменяться при варьировании давления и температуры.

В случае спиртов такие свойства как вязкость, удельная масса, полярность, диэлектрическая константа приближаются к свойствам растительных масел, поэтому при повышении температуры выше критической температуры возможно растворение масла в спиртах, что приводит к гомогенизации смеси. Сверхкритический метанол был использован как реакционная среда для синтеза биодизельного топлива в проточном режиме путем переэтерификации рапсового масла. В данных экспериментах с разными скоростями через насос 1 подавался спирт, а через насос 2 масло, что позволило регулировать соотношение между спиртом и маслом. Было подтверждено, что изготовленная проточная установка позволяет работать и с органическими соединениями, а также показано, что благодаря гомогенности смеси реакция переэтерификации масла происходит в одной флюидной фазе без использования катализатора при высоких скоростях и с выходом по эфирам жирных кислот около 90% ( $T = 250-270\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 20-25\text{ МПа}$ ) [104].

### ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Результаты исследования системы $\text{BaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ при температурах до $530\text{ }^\circ\text{C}$ и давлениях до $150\text{ МПа}$ в статичных условиях

##### 3.1.1. Поведение растворимости $\text{BaCl}_2$ в системе $\text{BaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$

Экспериментальное исследование фазовых равновесий в системе  $\text{BaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$  было начато с изучения относительно низкотемпературных явлений расслаивания жидких фаз и явлений растворимости вблизи критической точки воды. В двойной системе  $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  при этих параметрах, как известно из литературы, существует область расслаивания (табл. 1.1, рис. 1.8).

Визуальные наблюдения фазовых равновесий проводились в интервале температур  $380\text{-}385\text{ }^\circ\text{C}$  в запаянных кварцевых ампулах. Эти эксперименты показали, что расслаивание ненасыщенных твердой фазой растворов в присутствии паровой фазы продолжает наблюдаться и в тройной системе при низких концентрациях  $\text{NaCl}$  (до  $\sim 2\text{ } \%$  мас.). При нагревании возникает четырехфазное равновесие с появлением твердой фазы ( $\text{Г-ж}_1\text{-ж}_2\text{-ТВ}_{\text{BaCl}_2}$ ), затем более концентрированный раствор ( $\text{ж}_2$ ) исчезает. Дальнейший рост температуры приводит к критическим явлениям между газом и жидкостью в насыщенных растворах ( $\text{Г=ж}_1\text{-ТВ}_{\text{BaCl}_2}$ ), после чего в ампуле наблюдается двухфазное равновесие ( $\text{фл-ТВ}_{\text{BaCl}_2}$ ). При более высоких концентрациях  $\text{NaCl}$  (больше  $2\text{ } \%$  мас.) расслаивание растворов при указанных температурах не наблюдается. Т.е. критические явления  $\text{Г-ж}_1=\text{ж}_2\text{-ТВ}$  существуют при содержании  $\text{NaCl}$  ниже  $2\text{ } \%$  мас. в критической фазе, при более низких давлениях и, следовательно, меньших концентрациях  $\text{BaCl}_2$ , чем равновесия  $\text{ж}_1=\text{ж}_2\text{-ТВ}$  в системе  $\text{BaCl}_2\text{ - H}_2\text{O}$  ( $384\text{-}385\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $27.5\text{ МПа}$ ,  $17\text{-}25\text{ } \%$  мас.  $\text{BaCl}_2$ ).

Данные по растворимости  $\text{BaCl}_2$  подтверждены дальнейшими экспериментами, которые проводились с использованием автоклава с ртутным затвором конструкции М.И. Равича методами кривых  $p\text{-V}$  и  $p\text{-X}$ . На рис. 3.1 показаны примеры экспериментально полученных кривых  $p\text{-V}$ . В подавляющем

большинстве случаев при температурах 380-530 °С исходным состоянием тройной системы являлся ненасыщенный гомогенный флюид. Лишь в некоторых экспериментах смесь представляла собой насыщенный флюид и твердую соль, т. к. при высоких концентрациях (более 60 % мас.) кристаллический  $\text{BaCl}_2$  присутствует даже при давлении в 150-200 МПа.

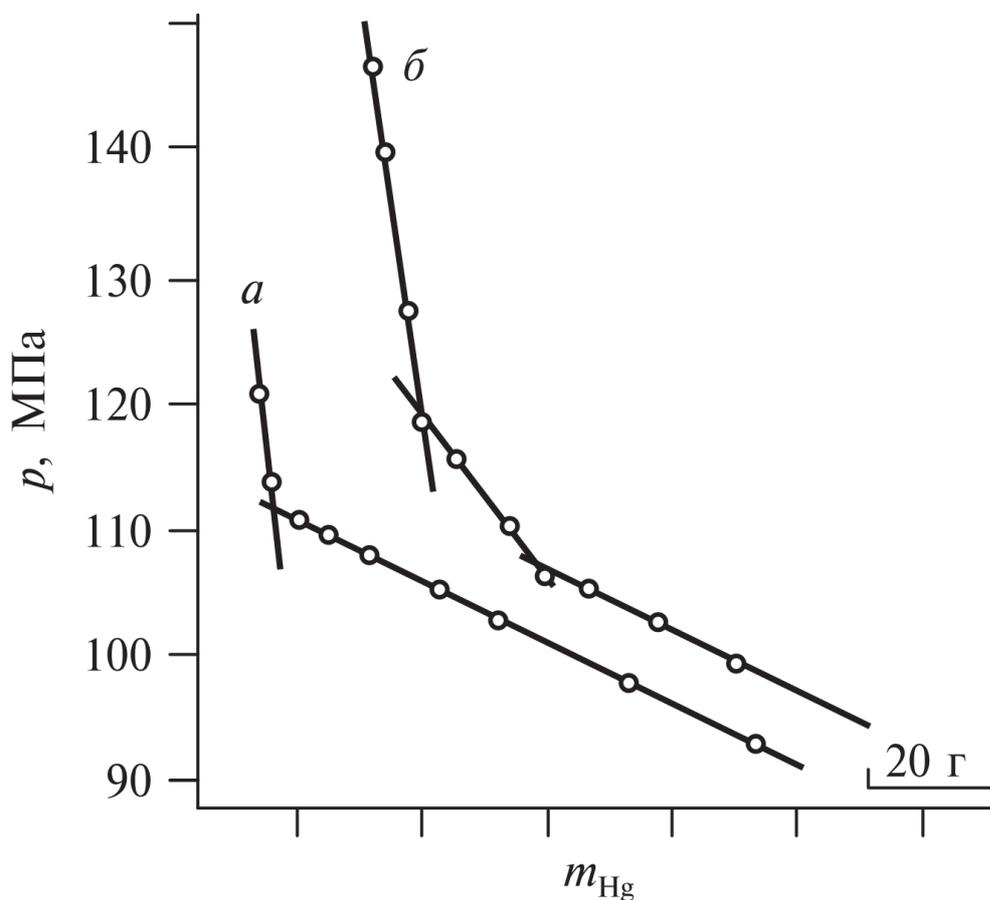


Рис. 3.1. Примеры экспериментально полученных  $p$ - $V$  кривых на «изоконцентрационном» сечении 5 % мас.  $\text{NaCl}$  при 530 °С; а – 65.5 % мас.  $\text{BaCl}_2$ , б – 55 % мас.  $\text{BaCl}_2$ .

Изломы на кривых при разных исходных нагрузках могут соответствовать различным фазовым изменениям. Излом кривой а на рис. 3.1 (65.5 % мас.  $\text{BaCl}_2$ ) демонстрирует переход двухфазного равновесия (фл-тв $_{\text{BaCl}_2}$ ) в трехфазное равновесие (ж<sub>1</sub>-ж<sub>2</sub>-тв $_{\text{BaCl}_2}$ ). Для случая б на рис. 3.1 (55 % мас.  $\text{BaCl}_2$ ) изломы указывают на переходы (фл=>ж<sub>1</sub>-ж<sub>2</sub>) и (ж<sub>1</sub>-ж<sub>2</sub>=>ж<sub>1</sub>-ж<sub>2</sub>-тв $_{\text{BaCl}_2}$ ). В более общем случае два излома на кривой  $p$ - $V$  могут интерпретироваться следующим образом:

1) первый вариант – излом при более высоком давлении соответствует появлению твердой фазы, т.е. переходу (фл => фл-тв), излом при более низком

давлении – гетерогенизации флюида, т.е. переходу (фл-тв => г-ж-тв) или (фл-тв => ж<sub>1</sub>-ж<sub>2</sub>-тв);

2) второй вариант – излом при более высоком давлении соответствует гетерогенизации флюида (разделению на две жидкие фазы или на газ и жидкость), т.е. переходу (фл => г-ж) или (фл => ж<sub>1</sub>-ж<sub>2</sub>), а излом при более низком давлении говорит о кристаллизации соли (г-ж => г-ж-тв) или (ж<sub>1</sub>-ж<sub>2</sub> => ж<sub>1</sub>-ж<sub>2</sub>-тв).

По данным о давлениях, соответствующих фазовым переходам, полученных методом кривых  $p$ - $V$ , были построены кривые  $p$ - $X$ , т.е. зависимости давления фазового перехода от концентрации  $\text{BaCl}_2$  при постоянном соотношении  $\text{NaCl}:\text{H}_2\text{O}$  (т.е. при движении по «изоконцентрационному» сечению тройной диаграммы, см. рис. 2.3). Изотермические  $p$ - $X$  кривые для температур 380, 385, 395 °С изображены на рис. 3.2, а для температуры 530 °С — на рис 3.3.

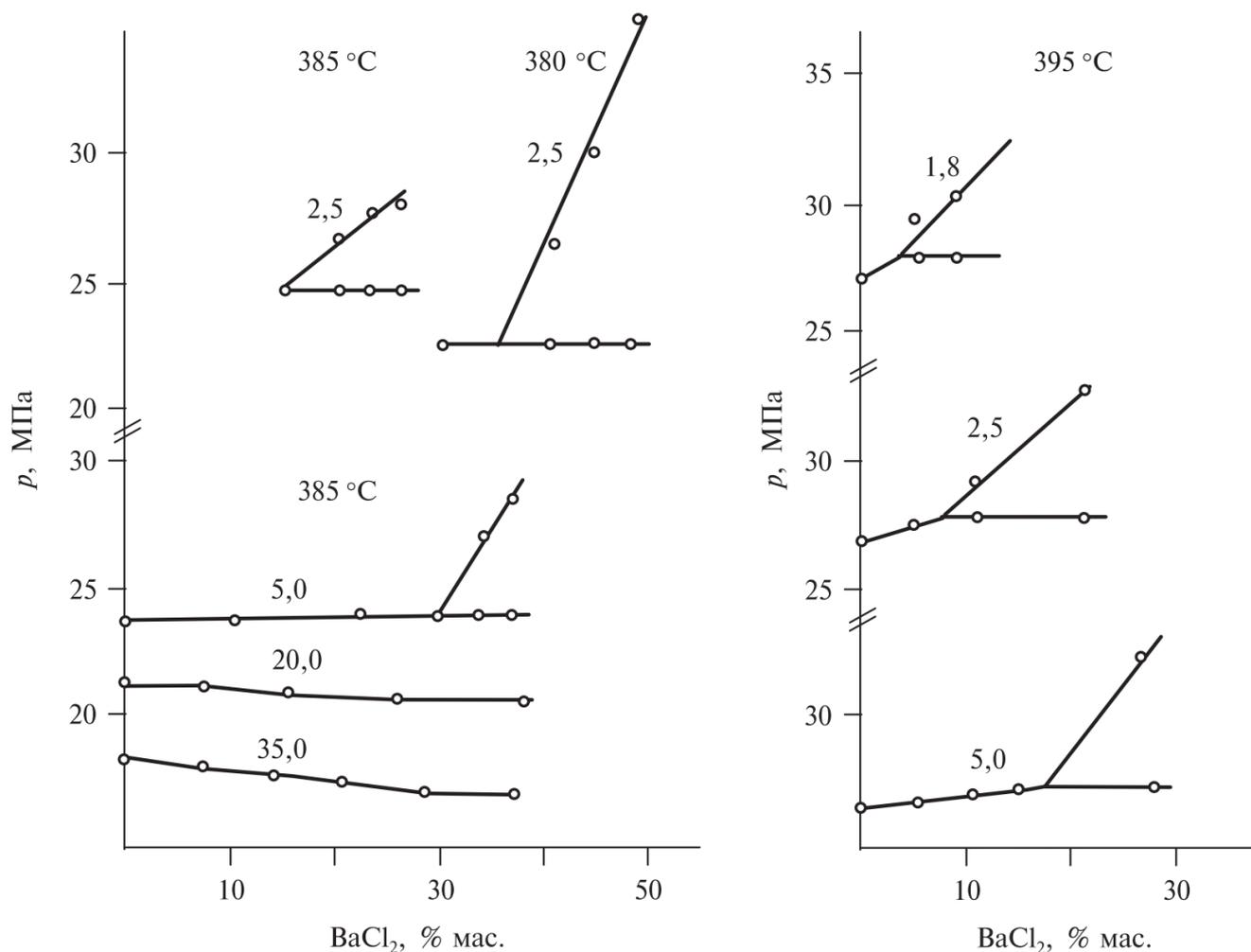


Рис. 3.2. Кривые  $p$ - $X$  в «изоконцентрационных» сечениях фазовой диаграммы тройной системы  $\text{BaCl}_2$ - $\text{NaCl}$ - $\text{H}_2\text{O}$  (температура 380, 385 и 395 °С). Числа у кривых – % мас.  $\text{NaCl}$  в  $(\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O})$ .

Резко идущие вверх ветви кривых  $p$ - $X$  на рис 3.2 для сечений 1.8, 2.5, 5 % мас. NaCl характеризуются первым вариантом последовательности фазовых превращений, т.е. наклонная кривая отвечает переходу ненасыщенного флюида в насыщенный. На соответствующих  $p$ - $V$  кривых сечений 1.8, 2.5, 5 % мас. NaCl при 380, 385, 395 °C существуют два излома. Такой вариант, как правило, наблюдается при относительно невысоких температурах. Аналогичные ветви при высоких температурах и концентрациях солей отсутствуют, т.к. переход (фл => фл-ТВ<sub>BaCl<sub>2</sub></sub>) осуществляется при очень высоких давлениях, и в наших экспериментах в системе уже находился насыщенный флюид.

Ряд сечений (например, 5 и 10 % мас. NaCl, рис. 3.3) примечателен наличием куполообразного участка кривой  $p$ - $X$ .

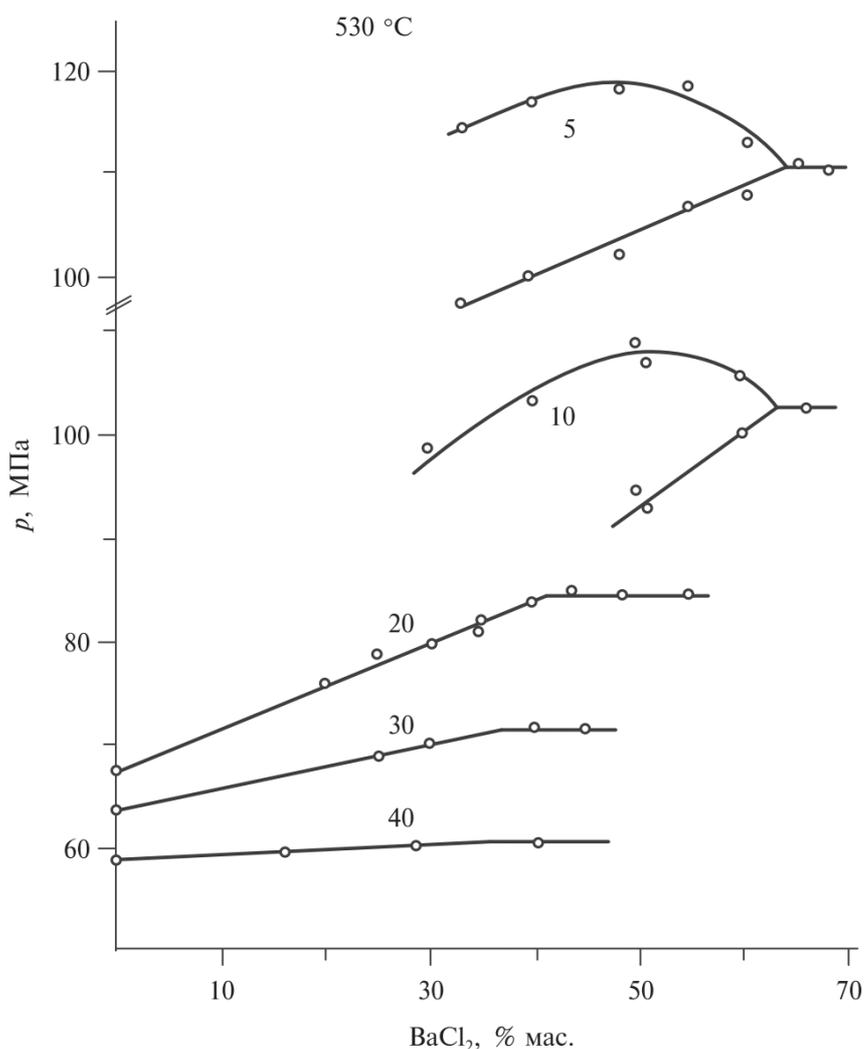


Рис. 3.3. «Изоконцентрационные» сечения фазовой диаграммы тройной системы  $BaCl_2$ - $NaCl$ - $H_2O$  при температуре 530 °C. Числа у кривых – % мас. NaCl в  $(NaCl+H_2O)$ .

Кривые  $p$ - $V$  с двумя изломами в данном случае соответствуют второму варианту интерпретации. Такие кривые наблюдаются при более высоких значениях температуры, давления и концентрации соли 2-го типа. Этот куполообразный участок показывает параметры ( $T$ ,  $p$ ) перехода от ненасыщенного гомогенного флюида к ненасыщенным гетерогенным равновесиям для данного состава, т.е. фактически представляет собой графическое изображение гетерогенной области ( $ж_1$ - $ж_2$ ), которая в максимуме давления завершается критической точкой. Кривая указывает состав только одной из находящихся в равновесии фаз, т.к. вторая фаза (газ или жидкость) обладает другим соотношением  $NaCl:H_2O$  и находится на другом «изоконцентрационном» сечении. При понижении давления в реакторе меняется не только соотношение между количествами сосуществующих жидких фаз, но и их составы, поэтому участок под куполообразной кривой говорит о появлении твердой фазы  $BaCl_2$ , но не говорит о составе жидких фаз.

На всех полученных  $p$ - $X$  кривых существует участок, где давление остается постоянным. Эта горизонтальная линия на  $p$ - $X$  сечении указывает на переход (фл- $ТВ_{BaCl_2} \Rightarrow \Gamma$ - $ж$ - $ТВ_{BaCl_2}$ ) или (фл- $ТВ_{BaCl_2} \Rightarrow ж_1$ - $ж_2$ - $ТВ_{BaCl_2}$ ). В насыщенных растворах увеличение количества  $BaCl_2$  при том же соотношении  $NaCl:H_2O$  приводит лишь к тому, что большее количество соли кристаллизуется, не влияя на давление. Точка пересечения горизонтальной линии (фл- $ТВ_{BaCl_2} \Rightarrow ж_1(\Gamma)$ - $ж_2$ - $ТВ_{BaCl_2}$ ) с кривой, соответствующей переходу (фл  $\Rightarrow$  фл- $ТВ_{BaCl_2}$ ) или (фл  $\Rightarrow$   $\Gamma$ - $ж$ ) или (фл  $\Rightarrow ж_1$ - $ж_2$ ), отвечает составу более насыщенного раствора в трехфазном равновесии.

На рис. 3.2 и 3.3 не представлены  $p$ - $X$  кривые при 450, 500 и 515 °С, т.к. они выглядят аналогично «изоконцентрационным» сечениям 20 и 30 % мас.  $NaCl$  при 530 °С и имеют наклонный и горизонтальный участки. По полученным данным, которые приведены в табл. 1 и 2 приложения, для каждой температуры были построены изотермические проекции фазовой диаграммы системы  $BaCl_2$ - $NaCl$ - $H_2O$  на треугольник составов (рис. 3.4 и 3.5). Здесь и далее сплошными линиями обозначены фактически полученные экспериментальные данные, прерывистыми

линиями (пунктир, штрих, штрих-пунктир) обозначены экстраполированные кривые.

**Изотермы 380-385 °С.** При 380 °С растворимость  $\text{BaCl}_2$  в присутствии пара в тройной системе сохраняется высокой (33-35 % мас.  $\text{BaCl}_2$ ) при небольших добавках  $\text{NaCl}$  (1.6 % мас., что соответствует «изоконцентрационному» сечению 2.5 % мас.  $\text{NaCl}$ ). Это показано на рис. 3.4 небольшим отрезком, выходящим из точки растворимости  $\text{BaCl}_2$  в двойной системе  $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  (35 % мас.).

Область ненасыщенного расслаивания в присутствии пара, имеющаяся в системе  $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ , распространяется в тройной систему, где завершается в критической точке ( $\Gamma\text{-ж}_1=\text{ж}_2\text{-ТВ}_{\text{BaCl}_2}$ ) при концентрациях  $\text{NaCl}$  до 2 % мас. и температуре 383-385 °С (по результатам экспериментов в кварцевых ампулах).

При температуре 385 °С внешний вид моновариантной кривой растворимости  $\text{BaCl}_2$  заметно меняется (рис. 3.4). При этой температуре уже отсутствуют явления расслаивания как в двойной системе  $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ , так и в тройной  $\text{BaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ . Добавление  $\text{NaCl}$  к насыщенному флюидному раствору  $\text{BaCl}_2$  вызывает его гетерогенизацию, т. е. разделение на газовую и жидкую фазы с возникновением моновариантного равновесия  $\Gamma\text{-ж-ТВ}_{\text{BaCl}_2}$ . Трехфазная кривая растворимости  $\text{BaCl}_2$  начинается с очень низких концентраций, соответствующих составу газа в эвтоническом равновесии (~3 % мас. солей). При возникновении трехфазного равновесия растворимость  $\text{BaCl}_2$  очень резко увеличивается при добавлении  $\text{NaCl}$  – уже на «изоконцентрационном» сечении при 2.5 % мас.  $\text{NaCl}$  растворимость  $\text{BaCl}_2$  возрастает до 15 % мас., а на сечении при 5 % мас.  $\text{NaCl}$  – до 30 % мас.  $\text{BaCl}_2$ . В узкой диапозоне концентраций между двойной системой  $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  и моновариантной кривой растворимости расположена флюидная область, насыщенная твердым  $\text{BaCl}_2$ . Дальнейшее увеличение содержания  $\text{NaCl}$  в системе почти не влияет на растворимость  $\text{BaCl}_2$ .

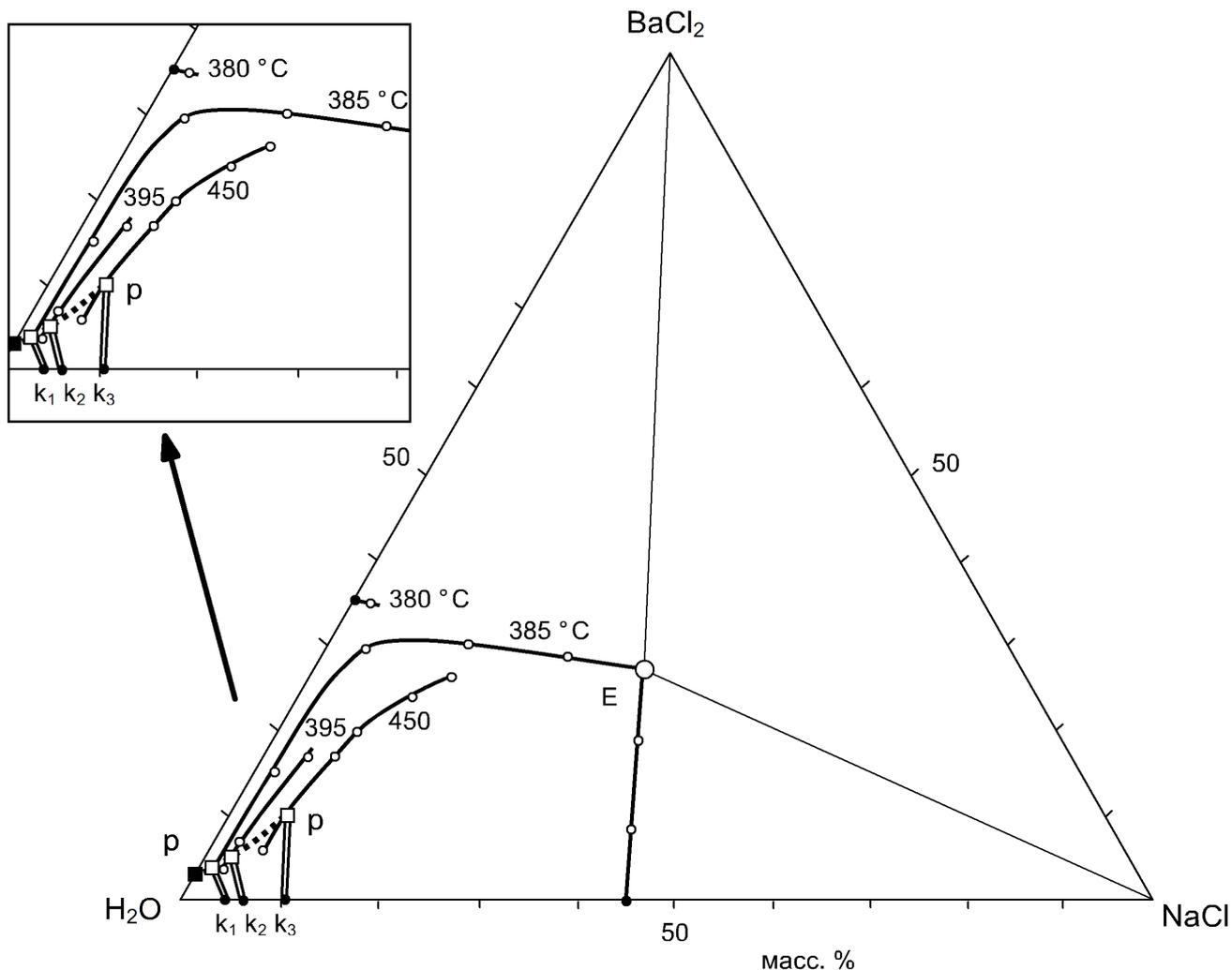


Рис. 3.4. Проекции изотерм растворимости при 380, 385, 395 и 450 °С на треугольник составов системы  $\text{BaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ . Залитый квадрат — критическая точка «р» двойной системы  $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ . Незалитые квадраты - критические точки «р» тройной системы  $\text{BaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ .  $k_1, k_2, k_3$  — критические точки  $\gamma\text{-ж}$  в системе  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ .

Трехфазная кривая с равновесием  $\Gamma\text{-ж-TB}_{\text{NaCl}}$ , начинающаяся в точке растворимости  $\text{NaCl}$  в системе  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ , пересекается с кривой растворимости  $\text{BaCl}_2$  в точке эвтоники с равновесием  $\Gamma\text{-ж-TB}_{\text{BaCl}_2}\text{-TB}_{\text{NaCl}}$ . На рис 3.4 буквой E обозначен состав более тяжелой (жидкой) фазы в этом эвтоническом равновесии. Определить состав легкой (газовой) фазы методом кривых  $p\text{-V}$  и  $p\text{-X}$  не удастся, но общее содержание солей можно оценить не более чем в 3-5 % мас. Трехфазные равновесия  $\Gamma\text{-ж-TB}_{\text{NaCl}}$  были экспериментально исследованы только при температуре 385 °С, т. к., согласно литературным данным, при более высоких температурах общий вид кривой растворимости соли 1-го типа не меняется.

**Изотермы 395 и 450 °С.** При повышении температуры вплоть до 485 °С вид изотерм растворимости солей в системе  $\text{BaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$  принципиально не меняется (рис. 3.4), но растворимость  $\text{BaCl}_2$  уменьшается при одинаковой концентрации  $\text{NaCl}$ , а флюидная область, расположенная между бинарной системой  $\text{BaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  и трехфазной кривой растворимости, заметно расширяется с ростом температуры.

По максимуму давления на трехфазной кривой растворимости  $\Gamma\text{-ж-ТВ}_{\text{BaCl}_2}$  определяется критическая точка «р» с равновесием  $\Gamma\text{=ж-ТВ}_{\text{BaCl}_2}$  для каждого изотермического сечения. Участок изотермы растворимости, направленный в сторону более концентрированных растворов (к точке эвтоники E), указывает составы жидкости в трехфазном равновесии  $\Gamma\text{-ж-ТВ}_{\text{BaCl}_2}$ . Участок от критической точки «р», направленный в сторону более разбавленных растворов, отвечает составам равновесных газовых фаз (не определяются данным методом). Все критические точки «р» принадлежат единой моновариантной критической кривой ( $\Gamma\text{=ж-ТВ}_{\text{BaCl}_2}$ ) тройной системы, которая начинается в одноименной конечной критической точке «р» граничной двойной системы  $\text{BaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  при температуре 383.5 °С и идет в сторону более высоких температур и давлений. Точка «р» при 385 °С получена интерполяцией между экспериментально полученной точкой «р» при 395 °С и известной из литературы точкой «р» двойной системы  $\text{BaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .

От двойной системы  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$  в тройную при постоянной температуре распространяется область ненасыщенных равновесий  $\Gamma\text{-ж}$ , которая имеет куполообразную форму. Сверху по давлению эта область ограничена критической изотермой с равновесием  $\Gamma\text{=ж}$ , а со стороны высоких концентраций соли 2-го типа она ограничена кривой растворимости  $\text{BaCl}_2$ . Критические изотермы  $\Gamma\text{=ж}$  тройной системы начинаются при соответствующих температурах в критических точках  $\Gamma\text{=ж}$  двойной системы  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$  и заканчиваются на моновариантной критической кривой «р» тройной системы. Они показаны на рис. 3.4 двойными линиями ( $\text{pk}_{1-3}$ ), которые соединяют составы критических растворов в бинарной ( $\Gamma\text{=ж}$ ) и тройной ( $\Gamma\text{=ж-ТВ}_{\text{BaCl}_2}$ ) системах.

**Изотерма 500 °С.** Изотермическое сечение фазовой диаграммы тройной системы  $\text{BaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$  при 500 °С принципиально иное (рис. 3.5). Температура точки Q в двойной системе  $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  составляет 485 °С, поэтому при 500 °С в ней уже наблюдаются явления расслаивания.

Область несмесимости жидких фаз ( $\text{ж}_1\text{-ж}_2$ ) распространяется в тройную систему при добавлении NaCl и при более низких давлениях. Снизу по давлению область расслаивания ограничена кристаллизацией  $\text{BaCl}_2$ , т.е. появлением равновесия  $\text{ж}_1\text{-ж}_2\text{-ТВ}_{\text{BaCl}_2}$ , а сверху по давлению - критическими явлениями  $\text{ж}_1=\text{ж}_2$ , которые начинаются с равновесия  $\text{ж}_1=\text{ж}_2$  в двойной системе  $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ , а заканчиваются появлением твердой фазы в точке Q (равновесие  $\text{ж}_1=\text{ж}_2\text{-ТВ}_{\text{BaCl}_2}$ ).

Состав раствора в критической точке Q (~3 % мас. NaCl, ~35 % мас.  $\text{BaCl}_2$ ) показан условно, т.к. экспериментальные данные по составу жидкой фазы  $\text{ж}_2$  и давлению на кривой  $\text{ж}_1\text{-ж}_2\text{-ТВ}_{\text{BaCl}_2}$  были получены только для одного «изоконцентрационного» сечения (4.5 % мас. NaCl) (табл. 2 приложения).

При увеличении содержания NaCl в тройной системе появляется область гомогенных сверхкритических флюидов, которая отделена от двойной системы 2-го типа областью гетерогенных равновесий (областью расслаивания). Но эта флюидная область довольно узкая, т.к. уже на «изоконцентрационном» сечении 7 % мас. NaCl вновь происходит гетерогенизация гомогенного СК флюида – разделение на газовую и жидкую фазы. Важным и интересным фактом является наличие области насыщенного сверхкритического флюида в тройной системе при 500 °С, несмотря на то, что ни в одной из двойных подсистем при данной температуре таких равновесий нет.

Как и при более низких температурах, изотерма растворимости имеет ветви кристаллизации  $\text{BaCl}_2$  и NaCl, которые пересекаются в точке эвтоники E с равновесием  $\text{г-ж-ТВ}_{\text{BaCl}_2}\text{-ТВ}_{\text{NaCl}}$ . Концентрации эвтонических растворов при 500, 515 и 530 °С установлены путем интерполяции от составов эвтоники в тройной системе при 385 °С до состава эвтектики в системе  $\text{BaCl}_2\text{-NaCl}$  при 650 °С [105].

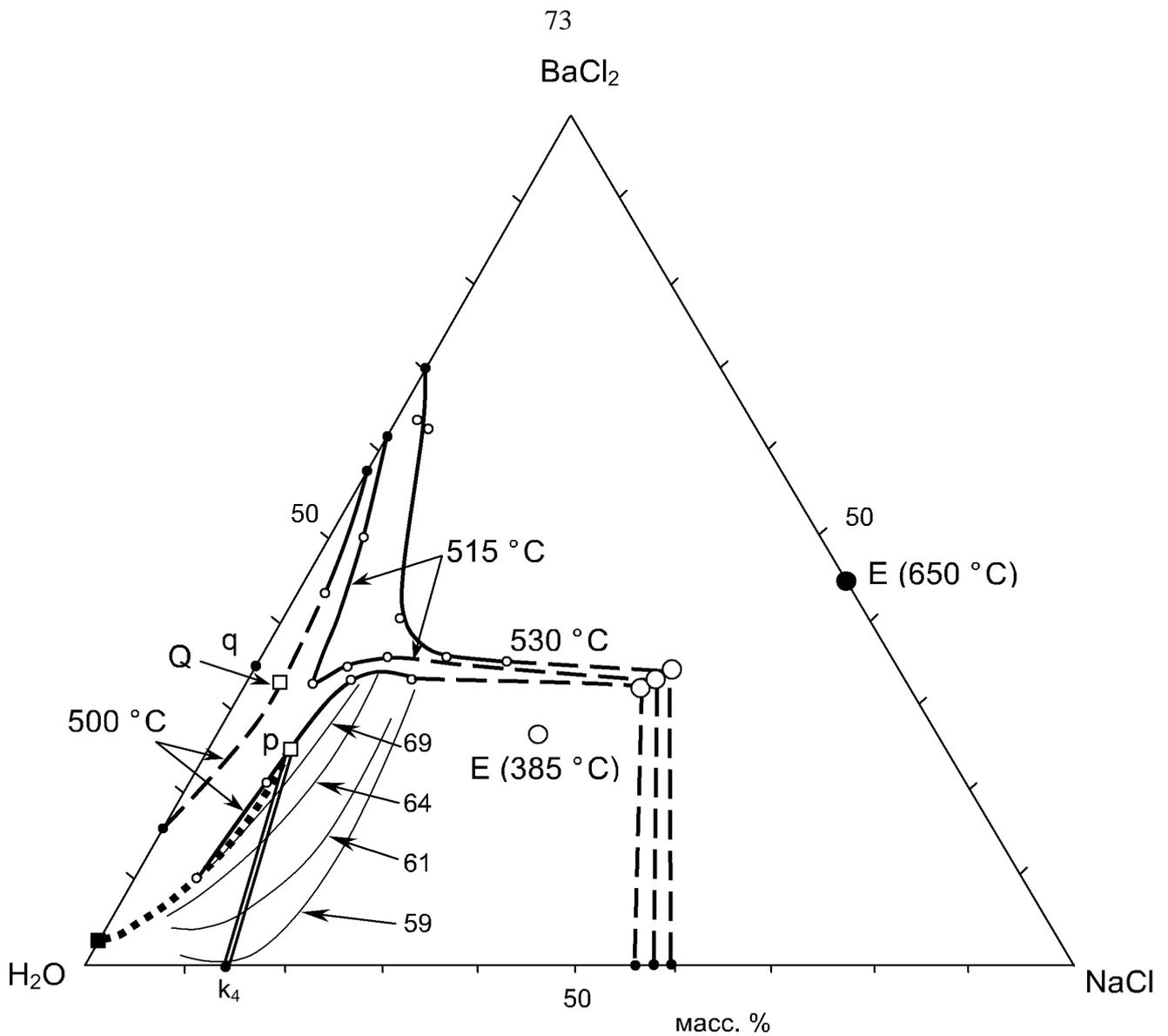


Рис. 3.5. Проекция изотерм растворимости при 500, 515 и 530 °С на треугольник составов системы  $\text{BaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ . Незалитые квадраты - критические точки «р» и Q тройной системы, залитый круг – эвтектика в двойной системе  $\text{BaCl}_2\text{-NaCl}$ .

Как и при более низких температурах, при 500 °С максимум давления на трехфазной кривой  $\Gamma\text{-ж-TV}_{\text{BaCl}_2}$  (75 МПа) отвечает критической точке «р» тройной системы. В ней завершается критическая изотерма  $\Gamma\text{=ж}$ , выходящая из критической точки  $k_4$  системы  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$  (обозначена двойной линией  $pk_4$  на рис. 3.5). Изобарические сечения при 500 °С (тонкие линии на рис 3.5, числа около них – давление в МПа) наглядно показывают куполообразную форму двухфазной области  $\Gamma\text{-ж}$ . Можно заметить, что купол достаточно плоский – давление пара возрастает от 59 до 75 МПа при увеличении концентрации  $\text{BaCl}_2$  от ~0 до 25 % мас.

**Изотермы 515 и 530 °С.** При повышении температуры форма изотерм растворимости снова существенно иная (рис 3.5). Это связано с тем, что при 515 °С участки трехфазных равновесий  $ж_1$ - $ж_2$ - $ТВ_{BaCl_2}$  и  $\Gamma$ - $ж$ - $ТВ_{BaCl_2}$ , разделенных при 500 °С областью гомогенного СК флюида, объединяются, а область флюидных равновесий, существовавшая между двумя гетерогенными областями, исчезает.

Как уже отмечено выше и видно из рис. 3.5, область расслаивания ( $ж_1$ - $ж_2$ - $ТВ_{BaCl_2}$ ) при 500 °С исходит из двойной системы  $BaCl_2$ - $H_2O$  и при увеличении содержания  $NaCl$  завершается критической точкой  $Q$  ( $ж_1=ж_2$ - $ТВ_{BaCl_2}$ ), а равновесия ( $\Gamma$ - $ж$ - $ТВ_{BaCl_2}$ ) существуют при меньших давлениях и завершаются критической точкой «р» ( $\Gamma=ж$ - $ТВ_{BaCl_2}$ ). Их объединение вызывает такой резкий перегиб кривой составов концентрированных растворов ( $ж_2$ ) на изотерме 515 °С и свидетельствует о близости температуры объединения двух трехфазных областей различной природы ( $ж_1$ - $ж_2$ - $ТВ_{BaCl_2}$ ) и ( $\Gamma$ - $ж$ - $ТВ_{BaCl_2}$ ). Особенности геометрии диаграмм растворимости при 500-515 °С указывают на непрерывность и плавность фазового перехода ( $ж_1$ - $ж_2$ - $ТВ_{BaCl_2} \Rightarrow \Gamma$ - $ж$ - $ТВ_{BaCl_2}$ ), что подтверждается данными о составах насыщенных жидких фаз ( $ж_2$ ). Эта кривая исходит из пограничной двойной подсистемы 2-го типа ( $BaCl_2 - H_2O$ ) и завершается в эвтонике (точка E) при добавлении  $NaCl$  и соответствующем падении давления (рис. 3.5).

При 530 °С изотерма растворимости схожа с изотермой при 515 °С. Кривая составов насыщенных растворов начинается с равновесия ( $ж_1$ - $ж_2$ - $ТВ_{BaCl_2}$ ), которое исходит из системы  $BaCl_2 - H_2O$  при наиболее высоких давлениях (более 100 МПа, табл. 1 приложения). Это равновесие постепенно сменяется равновесием ( $\Gamma$ - $ж$ - $ТВ_{BaCl_2}$ ) при увеличении содержания  $NaCl$  и уменьшении давления по мере приближения к эвтоническому равновесию ( $\Gamma$ - $ж$ - $ТВ_{BaCl_2}$ - $ТВ_{NaCl}$ ). Так же, как и при 515 °С, на кривой составов концентрированных жидких фаз ( $ж_2$ ) имеется явный (хотя и значительно менее резкий) перегиб, что свидетельствует о наличии непрерывного фазового перехода ( $ж_1$ - $ж_2$ - $ТВ_{BaCl_2} \Rightarrow \Gamma$ - $ж$ - $ТВ_{BaCl_2}$ ).

Рассматривая полученные экспериментальные данные, можно отметить ряд особенностей поведения растворимости соли 2-го типа  $\text{BaCl}_2$  в системе  $\text{BaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ .

1) При всех температурах в интервале 385-500 °С растворимость  $\text{BaCl}_2$  в трехфазном равновесии (г-ж-тв) при добавлении  $\text{NaCl}$  сначала резко возрастает, но затем слабо меняется после пересечения «изоконцентрационного» сечения 10-15 % мас.  $\text{NaCl}$ .

2) После объединения гетерогенных областей  $\text{Г-Ж-ТВ}_{\text{BaCl}_2}$  и  $\text{Ж}_1\text{-Ж}_2\text{-ТВ}_{\text{BaCl}_2}$  в тройной системе (при 515-530 °С), добавка соли 1-го типа ( $\text{NaCl}$ ) уменьшает растворимость  $\text{BaCl}_2$ . Но при увеличении концентрации  $\text{NaCl}$  выше 15 % мас. растворимость  $\text{BaCl}_2$  почти не меняется, как и при температурах 385-500 °С.

3) На рис. 3.6 показана температурная зависимость состава концентрированной жидкой фазы в трехфазном равновесии в растворах на «изоконцентрационных» сечениях (без указания давления в системе). ТКР  $\text{BaCl}_2$  остается отрицательным вплоть до необычно высоких температур и концентраций соли 1-го типа (до сечений 25-30 % мас.  $\text{NaCl}$ ). Перегиб на кривых, соответствующий изменению знака ТКР на положительный, наблюдается при 450-500 °С, тогда как в большинстве изученных систем [5, 22, 44] смена знака ТКР солей 2-го типа в водных растворах хорошо растворимых электролитов обнаруживается при температурах ниже 374 °С.

4) Пересечение кривых при ~515 °С можно рассматривать как дополнительное свидетельство объединения двух трехфазных областей разной природы ( $\text{Г-Ж-ТВ}_{\text{BaCl}_2}$ ) и ( $\text{Ж}_1\text{-Ж}_2\text{-ТВ}_{\text{BaCl}_2}$ ) вблизи этой температуры.

5) Содержание  $\text{BaCl}_2$  в критической точке «р» тройной системы с равновесием (г=ж-тв) при 500 °С близко к содержанию этой соли в критической точке Q двойной системы  $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ , которая имеет другую природу ( $\text{Ж}_1=\text{Ж}_2\text{-тв}$ ) (см. точечную линию на рис. 3.6).

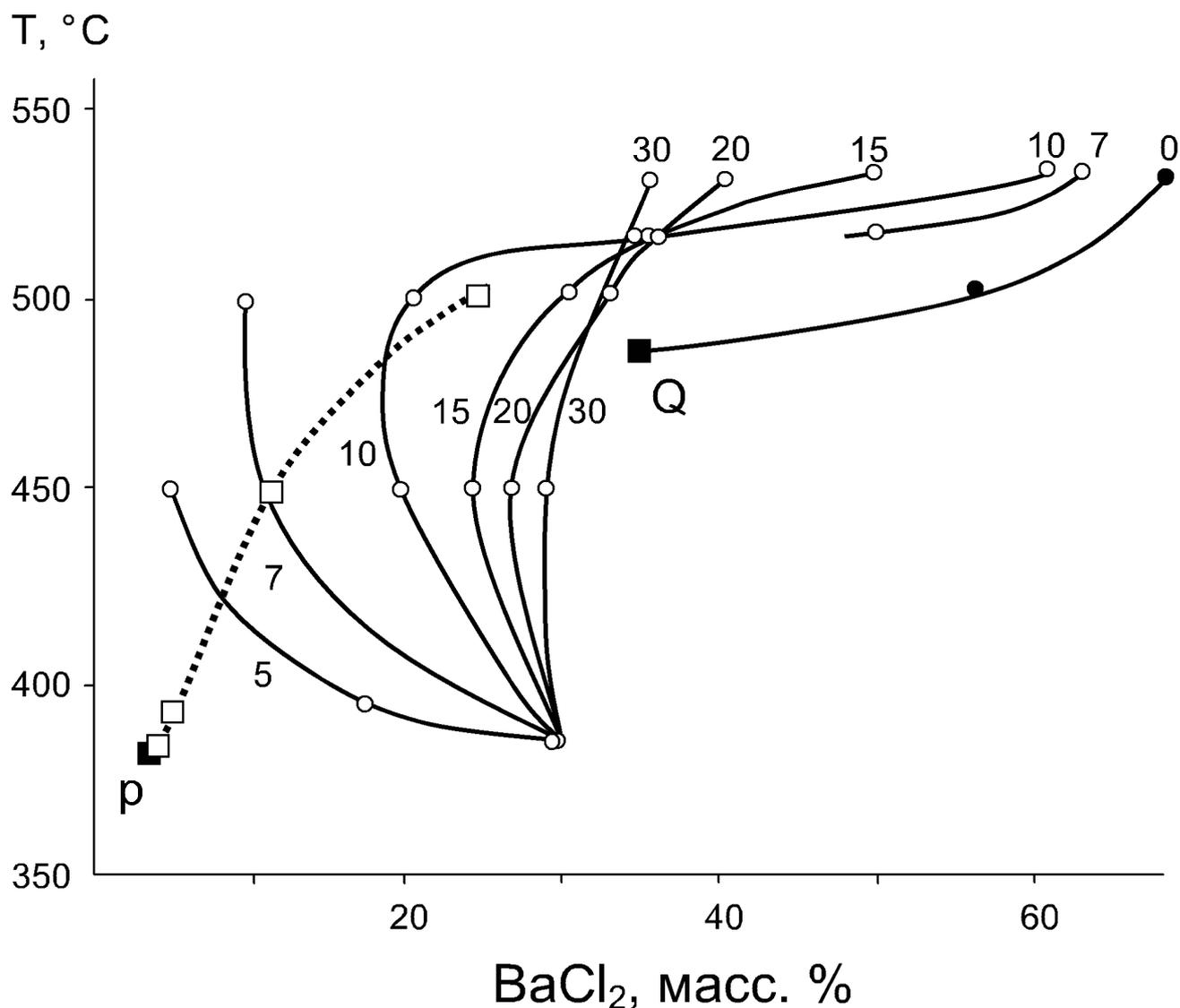


Рис. 3.6. Температурная зависимость растворимости  $BaCl_2$  в «изоконцентрационных» растворах  $NaCl$  (сплошные линии) и моновариантная критическая кривая ( $\alpha$ -ж-тв $_{BaCl_2}$ ) (точечная линия) в тройной системе  $BaCl_2 - NaCl - H_2O$ .

Растворимость солей 2-го типа ( $K_2SO_4$  и  $Na_2CO_3$ ) в растворах солей 1-го типа ( $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $K_2CO_3$ ,  $K_2HPO_4$  и  $Na_2WO_4$ ) исследовалась в работах [59, 60, 106-108]. При сравнении полученных данных с литературными можно заметить, что гетерогенизация насыщенного флюидного раствора  $BaCl_2$  начинается при относительно низком содержании соли 1-го типа. Другой особенностью системы  $BaCl_2 - NaCl - H_2O$  является то, что при увеличении температуры до  $500^\circ C$  концентрация соли 1-го типа ( $NaCl$ ), необходимая для гетерогенизации СК флюида, увеличивается (рис. 3.6). Во всех других системах класса 1-2-1

гетерогенизация флюида с ростом температуры происходит во все более разбавленных растворах солей 1-го типа.

### **3.1.2. Критические явления в растворах тройной системы**

Критические явления между жидкостью и газом ( $\Gamma=ж$ ) присутствуют в обеих водно-солевых подсистемах, начиная с критической температуры воды ( $K_{H_2O}$ ). В бинарных смесях  $NaCl - H_2O$  существуют только критические явления ( $\Gamma=ж$ ), а в водных растворах  $BaCl_2$  установлены не только критические равновесия между газом и жидкостью ( $\Gamma=ж$ ), но и между двумя жидкими фазами ( $ж_1=ж_2$ ). Выше было сказано о существовании в тройных растворах моновариантной критической кривой с равновесием ( $\Gamma=ж-тв_{BaCl_2}$ ), которая начинается как инвариантное равновесие (точка «р») в бинарной подсистеме  $BaCl_2 - H_2O$  и продолжается по крайней мере до  $500\text{ }^\circ C$ . Очевидно, что во всем этом диапазон температур между критической кривой ( $\Gamma=ж$ ) в пограничной системе  $NaCl - H_2O$  и моновариантной критической кривой ( $\Gamma=ж-тв_{BaCl_2}$ ) тройной системы существует дивариантная критическая поверхность ( $\Gamma=ж$ ), изотермическими сечениями которых являются критические кривые  $pk_{1-4}$  с равновесиями ( $\Gamma=ж$ ) (рис. 3.4, 3.5). Аналогично, моновариантные критические кривые ( $ж_1=ж_2$ ) пограничной бинарной подсистемы  $BaCl_2 - H_2O$  при добавлении  $NaCl$  превратятся в дивариантные критические поверхности тройной системы с тем же фазовым равновесием.

На рис. 3.7 показана  $p$ - $T$  проекция участка фазовой диаграммы тройной системы  $BaCl_2 - NaCl - H_2O$  и пограничных двойных систем  $BaCl_2 - H_2O$  и  $NaCl - H_2O$ . Для подсистемы  $BaCl_2 - H_2O$  тонкими линиями показаны моновариантные кривые  $pk_{H_2O}$  ( $\Gamma=ж$ ),  $NM$  ( $ж_1=ж_2$ ),  $NL$  ( $\Gamma-ж_1-ж_2$ ),  $LM$  ( $ж_1-ж_2-тв$ ),  $Lp$  ( $\Gamma-ж-тв_{BaCl_2}$ ) в окрестности конечной критической точки «р» и участки моновариантных кривых ( $ж_1=ж_2$ ) и ( $ж_1-ж_2-тв$ ) в окрестности конечной критической точки  $Q$ . Тонкой штрих-пунктирной линией показана критическая кривая ( $\Gamma=ж$ ) в подсистеме  $NaCl - H_2O$ . Жирными линиями обозначены моновариантные критические кривые тройной системы.

Согласно визуальным наблюдениям в кварцевых ампулах, при концентрации  $\sim 2\%$  мас. NaCl и  $p$ - $T$  параметрах, близким к точке L, должно возникнуть невариантное критическое равновесие, в котором завершатся все моновариантные равновесия, распространяющиеся из области расщепления NLM пограничной двойной системы. Оно обозначено на рис. 3.7 точкой ML с равновесием  $(\Gamma\text{-}\mathcal{J}_1=\mathcal{J}_2\text{-}T\text{V}_{\text{BaCl}_2})$ .

При температурах выше  $485^\circ\text{C}$  (температура точки Q двойной системы 2-го типа) осуществляются более сложные фазовые превращения в результате взаимодействия двух трехфазных равновесий разной природы  $(\mathcal{J}_1\text{-}\mathcal{J}_2\text{-}T\text{V}_{\text{BaCl}_2})$  и  $(\Gamma\text{-}\mathcal{J}\text{-}T\text{V}_{\text{BaCl}_2})$ . В работе [60] было предложено два варианта объединения областей с таким набором фазовых равновесий.

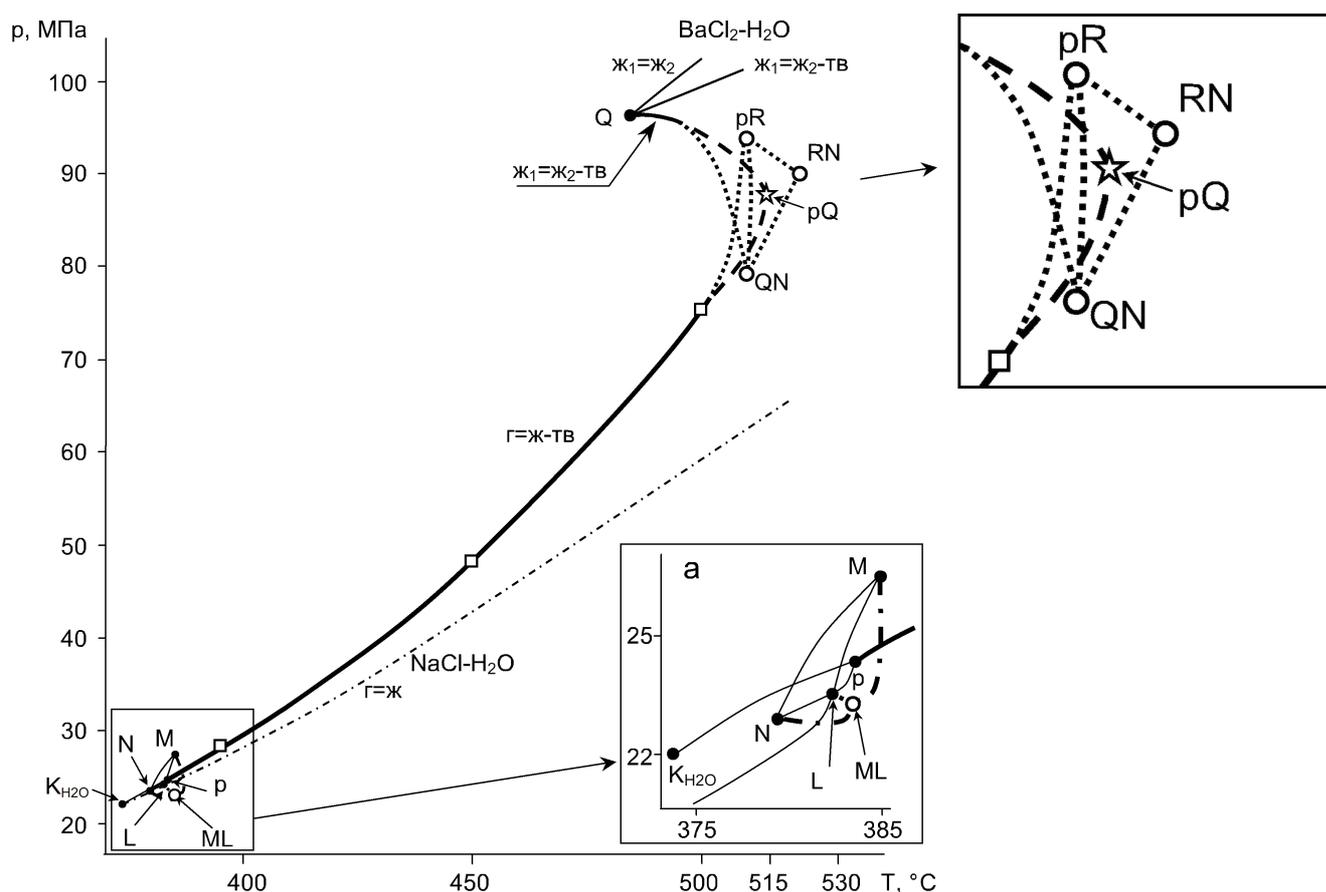


Рис. 3.7. Участок  $p$ - $T$  проекции фазовой диаграммы тройной системы  $\text{BaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ , демонстрирующий исчезновение расщепления вблизи критической точки воды и два возможных варианта завершения тройных моновариантных кривых  $(\mathcal{J}=\mathcal{J}\text{-}T\text{V}_{\text{BaCl}_2})$  и  $(\mathcal{J}_1=\mathcal{J}_2\text{-}T\text{V}_{\text{BaCl}_2})$ .

Первый вариант показан штриховой линией на рис. 3.7. Он представляет собой соприкосновение двух критических кривых разной природы, т.е. непрерывный и плавный переход критических равновесий от  $(\Gamma=\text{Ж}-\text{ТВ}_{\text{BaCl}_2})$  к  $(\text{Ж}_1=\text{Ж}_2-\text{ТВ}_{\text{BaCl}_2})$ , а также некритических равновесий от  $(\Gamma-\text{Ж}-\text{ТВ}_{\text{BaCl}_2})$  к  $(\text{Ж}_1-\text{Ж}_2-\text{ТВ}_{\text{BaCl}_2})$ . Это приводит к тому, что в такой системе существует единая моновариантная критическая кривая с непрерывным и плавным фазовым превращением  $(\Gamma=\text{Ж}-\text{ТВ}_{\text{BaCl}_2}) \Leftrightarrow (\text{Ж}_1=\text{Ж}_2-\text{ТВ}_{\text{BaCl}_2})$  и температурным максимумом. Согласно терминологии [2, 6, 48], температурный экстремум на критической кривой может быть назван «двойной гомогенной критической точкой»  $pQ$ , которая обозначена звездой на рис 3.7. В литературе термин «двойная гомогенная критическая точка» применялся для обозначения температурного экстремума на моновариантной критической кривой двойной системы, где происходит непрерывное плавное фазовое превращение  $(\Gamma=\text{Ж}) \Leftrightarrow (\Gamma_1=\Gamma_2)$ .

Второй вариант показан точечной линией на рис. 3.7. Этот вариант возникает, если моновариантная критическая кривая точек « $p$ » не переходит в кривую точек  $Q$ , а касается куполообразной области расслаивания в тройной системе в насыщенных растворах. Нонвариантная точка пересечения области насыщенного расслаивания  $(\text{Ж}_1-\text{Ж}_2-\text{ТВ}_{\text{BaCl}_2})$  и критической кривой « $p$ » обозначена буквами  $pR$  на рис. 3.7 и характеризуется равновесием  $(\Gamma=\text{Ж}_1-\text{Ж}_2-\text{ТВ}_{\text{BaCl}_2})$ , т.е. помимо сверхкритического флюида с низкими концентрациями солей в равновесии возникает тяжелая жидкость состава  $\text{Ж}_2$ . Возникают четырехфазные моновариантные равновесия, которые завершаются пересечением с критической кривой точек  $Q$  в нонвариантной точке  $QN$  с равновесием  $(\Gamma-\text{Ж}_1=\text{Ж}_2-\text{ТВ}_{\text{BaCl}_2})$ , т.е. в равновесии с насыщенным концентрированным сверхкритическим флюидом появляется легкая газовая фаза. При повышении температуры из тройных критических точек  $pR$  и  $QN$  исходят моновариантные критические кривые  $pR$   $(\Gamma=\text{Ж}_1-\text{Ж}_2)$  и  $QN$   $(\text{Ж}_1=\text{Ж}_2-\Gamma)$ , которые соединяются в нонвариантной трикритической точке  $RN$   $(\Gamma=\text{Ж}_1=\text{Ж}_2)$ .

Анализ экспериментальных данных показывает, что моновариантные критические кривые ( $\Gamma=Ж-ТВ_{BaCl_2}$ ) и ( $Ж_1=Ж_2-ТВ_{BaCl_2}$ ) должны завершиться одним из двух вариантов в области составов  $\sim 25-35$  % мас.  $BaCl_2$ ,  $\sim 5-10$  % мас.  $NaCl$ . Проведенные методом кривых  $p-V$  эксперименты в этой области составов показывают малое плавное изменение угла наклона кривых при гетерогенизации СК флюида, что не позволяет достоверно фиксировать фазовые превращения. Поэтому экспериментальные данные только подтверждают, что фазовая диаграмма изученной системы относится к одному из рассмотренных выше вариантов, но к какому именно – данным методом определить не представляется возможным.

Экспериментально показано, что завершение моновариантных критических кривых ( $\Gamma=Ж-ТВ_{BaCl_2}$  и  $Ж_1=Ж_2-ТВ_{BaCl_2}$ ) тройной системы  $BaCl_2-NaCl-H_2O$  происходит при температурах выше  $T_Q$  ( $485$  °C). Температурный диапазон существования гомогенных СК флюидов в тройной системе на  $\sim 20$  °C больше, чем в пограничной бинарной подсистеме 2-го типа ( $485$  °C), что подтверждается наличием насыщенного сверхкритического флюида при  $500$  °C (рис. 3.5). Но уже при  $515$  °C установлен непрерывный переход от явлений расслаивания жидких фаз, насыщенных  $BaCl_2$ , к насыщенным газовой-жидким равновесиям. Отсутствие критических явлений в насыщенных растворах ( $\Gamma=Ж-ТВ_{BaCl_2}$  или  $Ж_1=Ж_2-ТВ_{BaCl_2}$ ) при данной температуре позволяет утверждать что невариантные критические равновесия  $pQ$ ,  $pR$ ,  $QN$  и моновариантное равновесие  $pR-QN$  ( $\Gamma-Ж_1-Ж_2-ТВ_{BaCl_2}$ ) могут осуществляться лишь в интервале температур  $500-515$  °C.

При температурах выше  $515$  °C в трехкомпонентных растворах осуществляется непрерывный переход не только между трехфазными равновесиями ( $Ж_1-Ж_2-ТВ_{BaCl_2} \rightleftharpoons \Gamma-Ж-ТВ_{BaCl_2}$ ), но и двухфазными ( $\Gamma-Ж \rightleftharpoons Ж_1-Ж_2$ ), и между критическими явлениями ( $\Gamma=Ж \rightleftharpoons Ж_1=Ж_2$ ).

Сравнивая фазовое поведение тройной системы  $BaCl_2 - NaCl - H_2O$  с фазовым поведением систем  $K_2SO_4 - KCl - H_2O$  и  $Li_2SO_4 - LiCl - H_2O$  [60, 61], можно отметить ряд схожих черт. Тройные системы класса 1-2-1 с одним летучим

компонентом (подсистема 2-го типа с расслаиванием, 1-го типа без расслаивания) характеризуются распространением СК флюидных равновесий в область температур выше  $T_Q$  двойной подсистемы 2-го типа, а также непрерывным объединением ненасыщенных и насыщенных гетерогенных растворов разной природы при еще более высоких температурах. Это подтверждает возможность использования метода топологической трансформации для предсказания фазовых равновесий в системах одного типа или класса. В то же время, исследованная система обладает рядом особенностей, отсутствующих во всех ранее изученных системах – наличие области расслаивания вблизи критической точки, которая быстро исчезла при добавлении соли 1-го типа, а также существование насыщенных газовой-жидких равновесий до температур не менее чем на  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  выше температуры точки «р».

## **3.2. Результаты исследования тройных систем класса 1-2-1 в проточных условиях**

### **3.2.1. Предварительные эксперименты на проточной установке**

Согласно литературным данным, одной из важных особенностей фазового поведения систем класса 1-2-1 является то, что увеличение содержания соли 1-го типа в растворе вблизи критической точки воды вызывает повышение растворимости соли 2-го типа. Т.е. водный раствор соли 1-го типа может быть рассмотрен как гидротермальный растворитель для солей 2-го типа, растворимость которых в диапазоне 390-430 °С, как правило, заметно ниже, чем 0.5 % мол. Такое поведение является общим свойством тройных водно-солевых систем с подсистемами разных типов.

Исследования фазовых равновесий в тройной системе  $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  в статических условиях подтверждают это для относительно высоких концентраций солей, т.к. в проведенных экспериментах минимальная концентрация солей составила 2.5 % мол., а большая часть экспериментов проводилась при суммарной концентрации солей 8-10 % мол. Метод кривых  $p-V$  плохо применим для растворов с низкой концентрацией солей из-за того, что не обнаруживается четкого излома на этих кривых при фазовом переходе. Поэтому поведение растворимости в тройных системах класса 1-2-1 при низких концентрациях солей изучалось на разработанной и самостоятельно изготовленной проточной установке.

Знание строения и характерных особенностей фазовых диаграмм, где одна из двойных систем принадлежит к 1-му типу, а вторая – ко 2-му, оказывается применимым на практике, т.к. увеличение растворимости солей 2-го типа может иметь прямое промышленное применение в водно-солевых системах, например, для проточных установок, в которых происходят реакции сверхкритического водного окисления.

Эксперименты выполнялись на сконструированной и изготовленной во время выполнения работы проточной установке. Проточная установка многократно модифицировалась, первоначальная схема приведена на рис. 3.8.

Принципиальными отличиями конечной версии, изображенной на рис. 2.4, являются наличие второго дозирующего насоса и отсутствие не являющихся необходимыми термопары  $T_3$  и жидкостного холодильника.

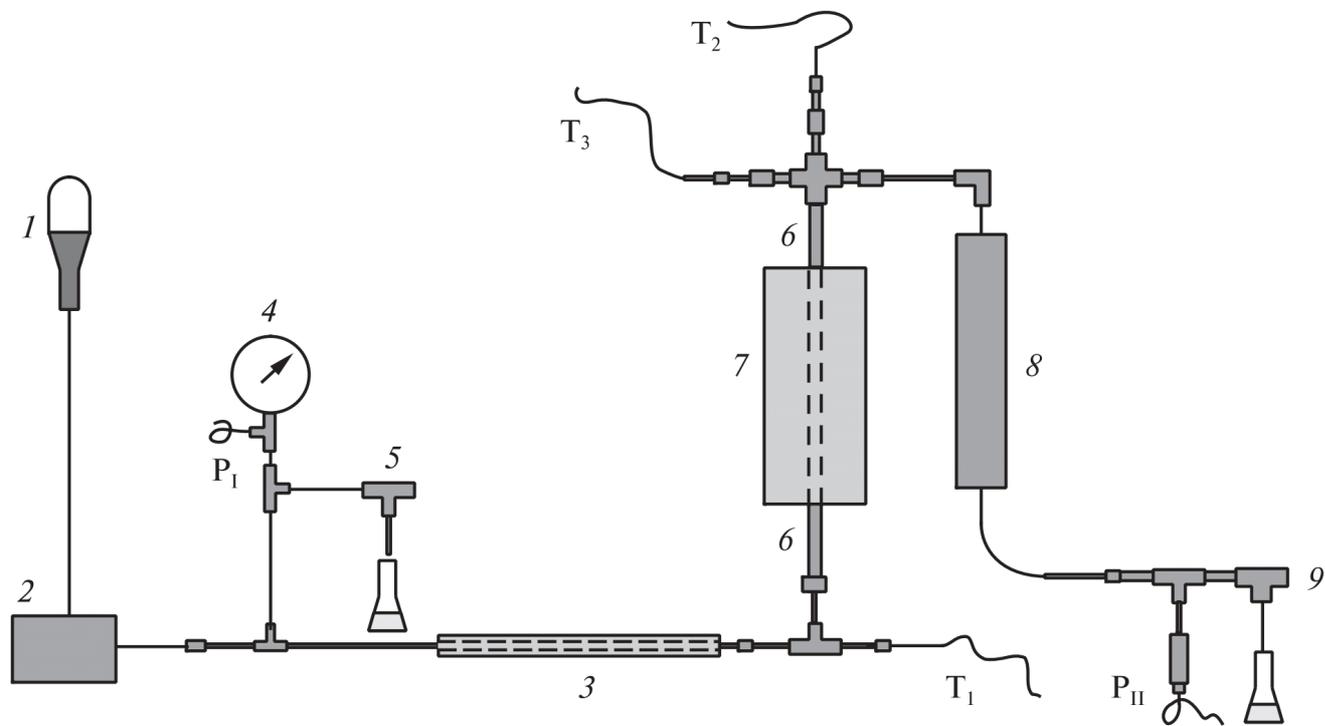


Рис. 3.8. Первоначальная схема проточной установки для исследования фазовых превращений в системах с летучим компонентом. 1 – колба с солевым раствором; 2 – плунжерный насос; 3 – предварительный нагреватель; 4 – манометр; 5, 9 – клапаны сброса давления; 6 – реактор; 7 – электрическая печь; 8 – холодильник;  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  – термопары;  $P_I$ ,  $P_{II}$  – датчики давления.

Прежде, чем начинать эксперименты с различными солевыми растворами, необходимо было провести проверочные калибровочные эксперименты на проточной установке. Для воды существуют надежные справочные данные по давлению пара при различных температурах [109], поэтому первые эксперименты в проточной установке проводились на проточной установке более старой конструкции с дистиллированной водой без добавления солей для сопоставления параметров пароотделения, измеряемых в проточной ячейке, с литературными данными для равновесия жидкость-пар в чистой воде.

Для наблюдения за температурой использовались три термопары: на выходе из предварительного нагревателя ( $T_1$ ), в зоне максимального нагрева потока внутри реактора ( $T_2$ ) и на выходе из реактора, перед холодильником ( $T_3$ ). На рис.

3.9 и 3.10 показано, как изменяются давление и температура в ходе опытов с водой при разных скоростях потока. Уменьшение скорости потока с 5 до 2,5 мл/мин не приводит к существенным изменениям на графиках (за исключением более медленного нагрева потока до тех же температур).

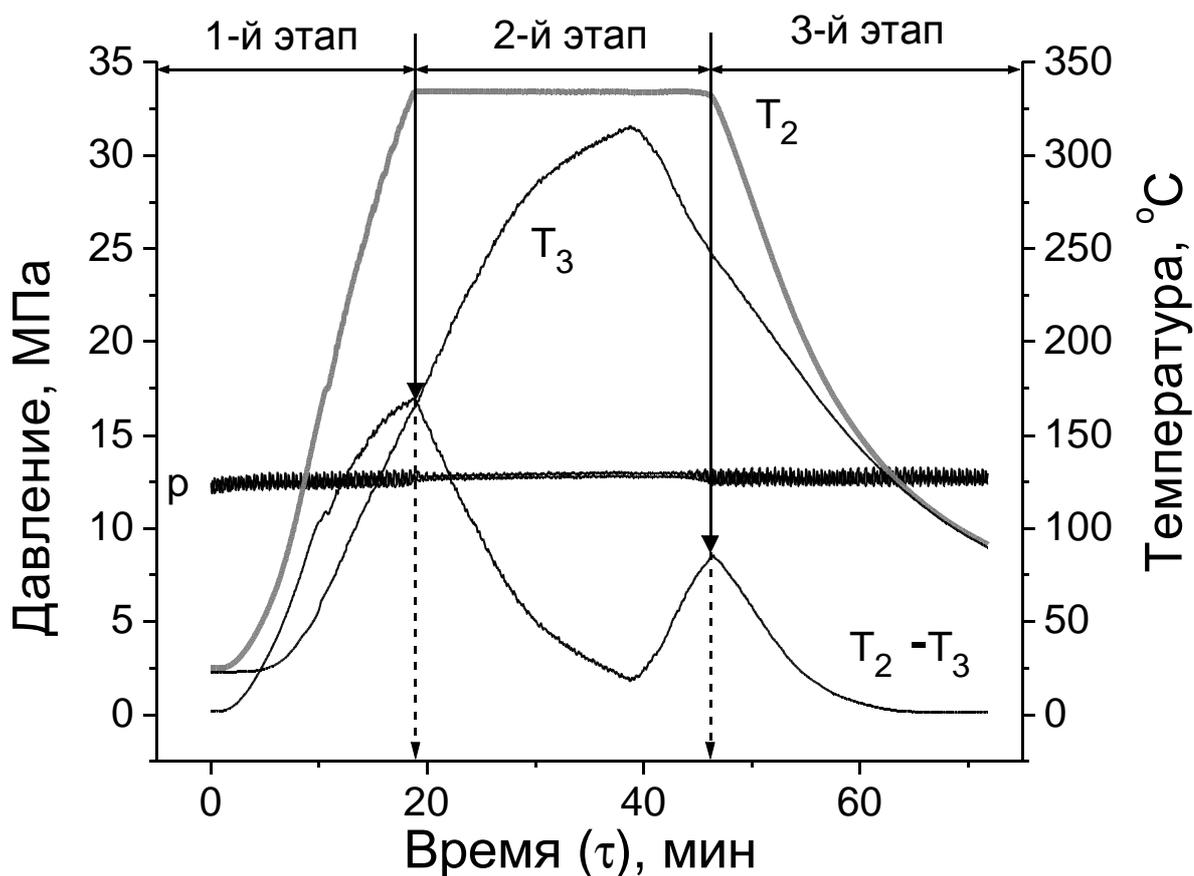


Рис. 3.9. Изменение давления ( $p$ ) и температуры ( $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_2-T_3$ ) системы в ходе эксперимента с чистой  $H_2O$  при скорости потока 5 мл/мин. Обозначены границы трех этапов: 1-й этап – нагрев гомогенной жидкости до появления пара; 2-й этап – существование двухфазной смеси; 3-й этап – охлаждение гомогенной жидкости после конденсации пара.

Максимальная температура потока, как уже отмечалось выше, достигается и измеряется внутри реактора (кривая  $T_2$ - $\tau$ ). В случае чистой воды, начиная с некоторого момента (20 мин. на рис. 3.9), температура внутри реактора перестает расти, что свидетельствует о фазовом переходе и появлении паровой фазы. В тот же момент резко уменьшается амплитуда колебаний на кривой давления  $p$ - $\tau$ , что также свидетельствует о появлении фазы с низкой плотностью – пара.

Погрешности при измерениях температуры и давления определены описанным ниже способом. По рис. 3.9 (и табл. 3.1) видно, что измеряемая температура  $T_2$  в реакторе (плато на кривой  $T_2$ - $\tau$ ) составляет  $334.1 \pm 0.25$  °С при скорости потока 5 мл/мин. Давление, соответствующее данной температуре по табличным данным [109], – 13.4-13.6 МПа. Давление пара в системе задавалось клапанами 5 и 9 (рис. 3.8) и поддерживалось насосом. Измеряемое значение составило  $13 \pm 0.07$  МПа, а соответствующая этому давлению температура по справочным таблицам [109] – 330.8-331.0°С. Пересчет отклонений от табличных данных позволяет определить погрешность определения параметров фазовых превращений, полученных на данной проточной установке. Для температуры погрешность составила ~1 %, для давления ~4.5 %.

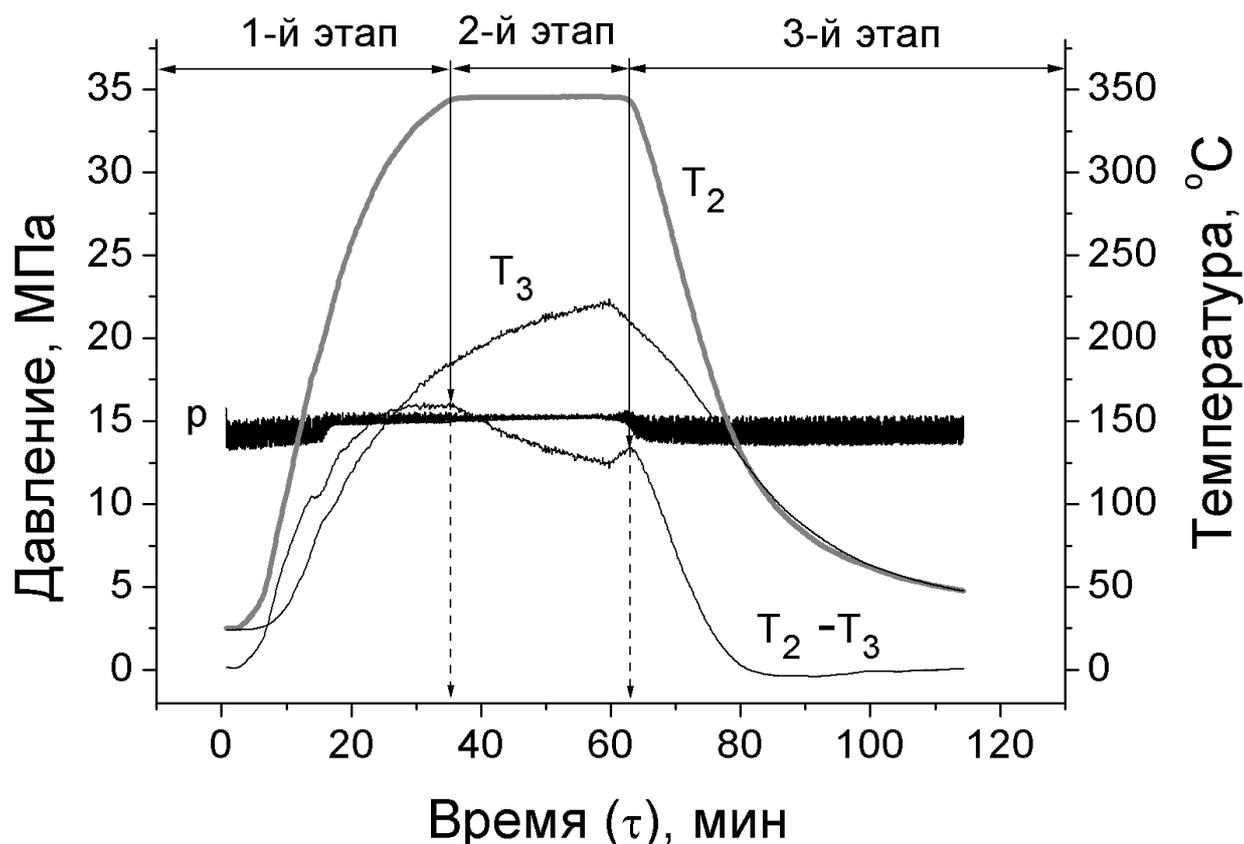


Рис. 3.10. Изменение давления ( $p$ ) и температуры ( $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_2 - T_3$ ) системы в ходе эксперимента с чистой  $H_2O$  при скорости потока 2.5 мл/мин. Обозначения как на рис. 3.9

При уменьшении скорости потока до 2.5 мл/мин (рис. 3.10) система оказывается ближе к равновесным условиям, а измеряемые значения температуры

( $T_{\text{пар}} = 346 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и давления ( $p = 15.3 \text{ МПа}$ ) при отделении пара (табл. 3.1, рис. 3.10) оказываются ближе к табличным данным ( $p_{\text{табл}} = 15.74 \text{ МПа}$ ,  $T_{\text{табл}} = 343.7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Расчет показывает несколько меньшие погрешности определения параметров фазового превращения в данных условиях, которые составляют  $<1 \%$  для температуры и  $<3 \%$  для давления.

Эти погрешности связаны не только с общей неравновесностью проточной системы, температуры в разных частях которой могут существенно различаться, но и с тем, что в реакторе (где измеряется температура) при наличии двухфазного равновесия происходит интенсивное парообразование, которое является мощным эндотермическим процессом и вызывает локальное охлаждение смеси.

На рис. 3.9 и 3.10, помимо кривых  $T_2$ - $\tau$  и  $p$ - $\tau$ , приведены кривые  $T_3$ - $\tau$  и  $(T_2 - T_3)$ - $\tau$ , демонстрирующие температуру раствора, выходящего из реактора ( $T_3$ ) и разницу температур внутри и вне реактора ( $T_2 - T_3$ ). В моменты начала и окончания парообразования внутри реактора на кривой  $T_2$ - $\tau$  наблюдаются изломы, а температура выходящей из реактора воды ( $T_3$ ) меняется плавно и не зависит от фазового превращения в горячей зоне реактора. Как видно по рис. 3.9 и 3.10, разница этих температур ( $T_2 - T_3$ ) дает максимумы в момент появления и исчезновения пара.

В случае водных растворов солей появление паровой фазы вызывает изменение температуры потока в реакторе, но не сопровождается появлением плато на кривой  $T_2$ - $\tau$ , как это происходит в случае чистой воды. Это связано с возможностью изменения газовой и жидкой фазы. Поэтому на кривых  $T_2$ - $\tau$  водно-солевых растворов наблюдаются лишь изломы, свидетельствующие об изменении скорости нагрева потока (рис. 2.5, 1-й и 2-й этапы). На кривых  $(T_2 - T_3)$ - $\tau$  для солевых растворов при появлении паровой фазы в ряде случаев также, как и в случае чистой воды, видны максимумы (рис. 3.11), но, как правило, их положение определить затруднительно. Более определенно появление паровой фазы отслеживается по уменьшению амплитуды колебаний давления. В дальнейшем измерение температуры на выходе из реактора стало нецелесообразным, и при

построении графиков кривые  $T_3$ - $\tau$  и  $(T_2-T_3)$ - $\tau$  не использовались. Поэтому при модификации проточной установки было принято решение убрать термопару, измеряющую температуру раствора на выходе из реактора, что в результате привело к схеме установки, изображенной на рис. 2.4.

Тройные системы  $K_2SO_4 - KCl - H_2O$ ,  $K_2SO_4 - K_2CO_3 - H_2O$ ,  $Na_2SO_4 - NaCl - H_2O$  и  $NaF - NaCl - H_2O$  были выбраны в качестве моделирующих водно-солевых растворов, которые могут находиться в проточных установках СКВО и кристаллизоваться при нагревании до 450 – 600 °С, вызывая закупоривание.

Неравновесность процессов солеобразования в проточных условиях наглядно демонстрируется результатами экспериментов в двойных системах с различными концентрациями солей 2-го типа.

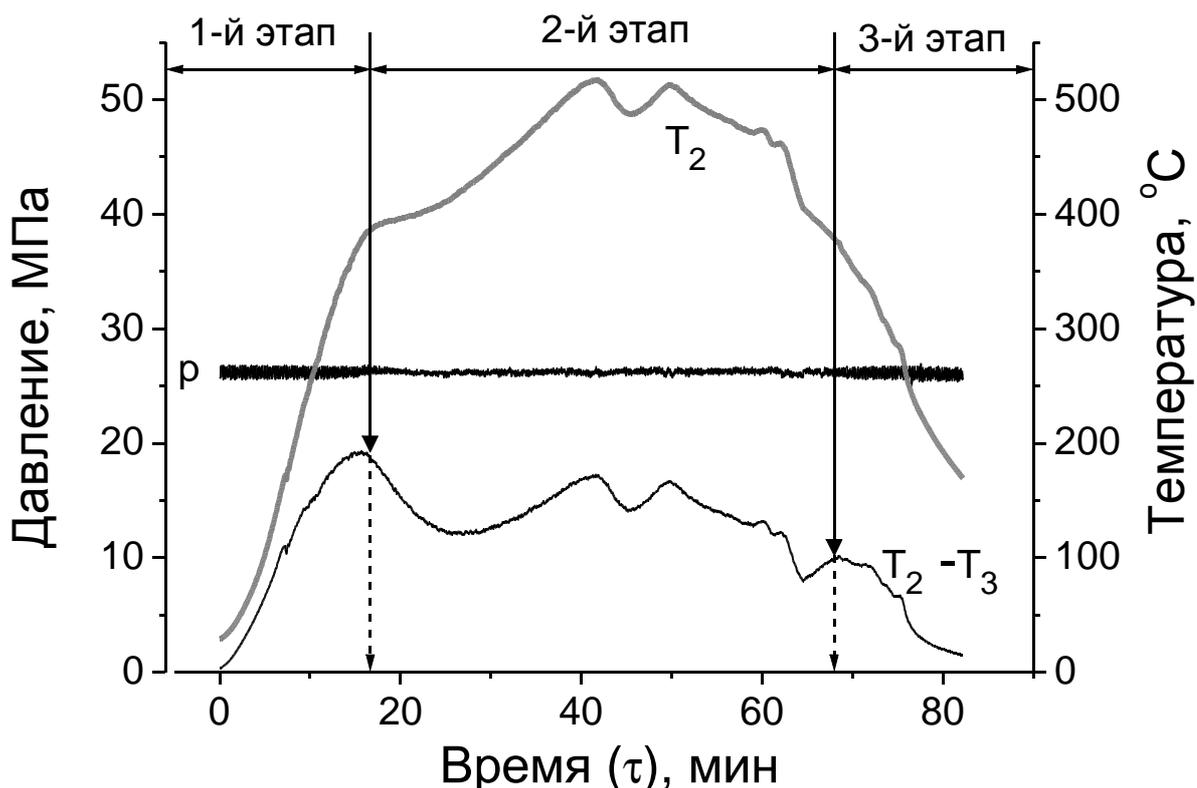


Рис. 3.11. Изменение давления (p) и температуры (T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>, T<sub>2</sub>-T<sub>3</sub>) системы в ходе эксперимента с водным раствором, содержащим 0.13 % мол. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при скорости потока 5 мл/мин

Согласно литературным данным, концентрация насыщенных растворов K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [22] в равновесных условиях при докритических параметрах воды

существенно ниже, чем 0.1-0.13 % мол. Исходя из особенностей фазового поведения систем 2-го типа, можно предположить, что при сверхкритических параметрах растворимость солей должна быть еще ниже. Но эксперименты показывают, что при таких концентрациях растворов не образуется солевых пробок в течение 40 и более мин при скорости потока 5 мл/мин и температурах 400-500 °С (табл. 3.1, рис. 3.11).

В то же время, в растворе того же состава (0.13 % мол.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) при уменьшенной с 5 до 2.5 мл/мин скорости потока раствора солевая пробка возникает при 395 °С (табл. 3.1, рис. 3.12). На рис. 3.11 и 3.12 показаны границы трех этапов в ходе эксперимента: 1-й этап - нагрев гомогенного раствора до появления пара; 2-й этап – существование газовой-жидкой смеси и солевой пробки; 3-й этап – охлаждение гомогенной жидкости после конденсации пара.

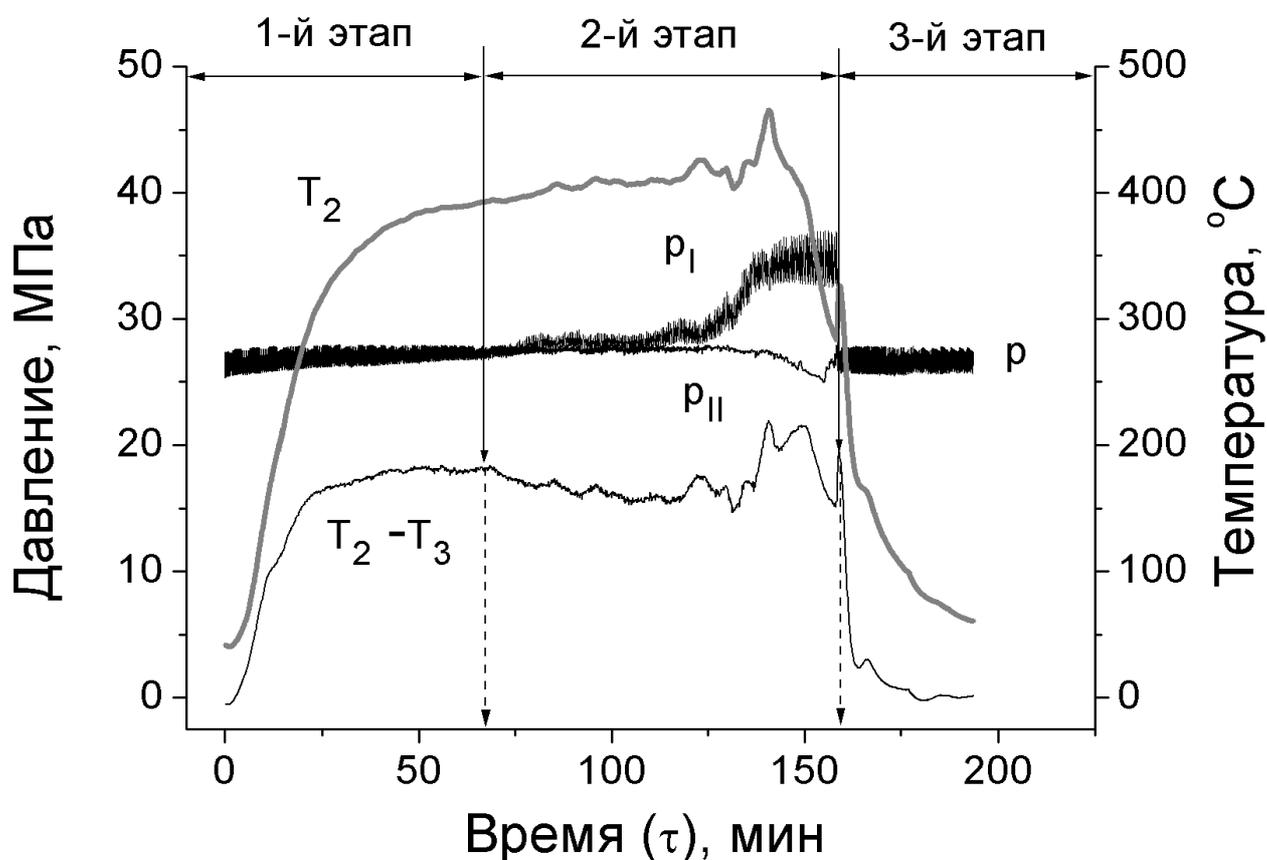


Рис. 3.12. Изменение давления ( $p$ ,  $p_I$ ,  $p_{II}$ ) и температуры ( $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_2 - T_3$ ) системы в ходе эксперимента с водным раствором, содержащим 0.13 % мол.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при скорости потока 2.5 мл/мин

В дальнейших экспериментах концентрация раствора была повышена – раствор содержал 0.25-0.27 % мол соли 2-го типа ( $K_2SO_4$  или  $Na_2SO_4$ ). При этом солевая пробка образовывалась через 15-20 мин после отделения паровой фазы при скорости потока 5 мл/мин и нагревании до сверхкритических температур (400 °С) и давлении 27-30 МПа. Изменение скорости потока с 5 на 2.5 мл/мин замедляет скорость нагрева раствора. В этом случае образование соляной пробки наблюдается почти одновременно с появлением пара (табл. 3.1).

В процессе эксперимента фиксировались следующие характеристики:  $T_{пар}$  – температура появления паровой фазы,  $T_{пробка}$  – температура закупорки (появления солевой пробки),  $T_{макс}$  – максимальная температура в эксперименте,  $p$  – давление в проточной системе в начале эксперимента и после растворения солевой пробки,  $p_1$  – давление в первой части проточной системы до солевой пробки;  $p_{II}$  – давление во второй части проточной системы и в верхней части ректора после солевой пробки;  $\tau_1$  – время появления паровой фазы от начала нагрева,  $\tau_2$  – время закупорки реактора,  $\tau_3$  – время между пароотделением (при  $T \sim 400^\circ C$ ) и закупоркой реактора ( $\tau_3 = \tau_2 - \tau_1$ ). В табл. 3.1 приведены эти характеристики совместно с составами исходной смеси и скоростями потока. Многие эксперименты неоднократно повторялись, и данные по ним указаны усредненные. Кроме того, в табл. 3.1 приведены данные не по всем растворам, которые использовались в ходе выполнения работы, а только по наиболее важным.

Табл. 3.1. Результаты (температура, давление и время) экспериментов, скорость потока и закупорка в системах  $K_2SO_4 - KCl - H_2O$ ,  $K_2SO_4 - K_2CO_3 - H_2O$ ,  $Na_2SO_4 - NaCl - H_2O$  и  $NaF - NaCl - H_2O$

Концентрация (% мол./ % мас.)		$T_{пар}$ (°С)	$p$ [ $p_1$ ] [ $p_{II}$ ] (кг/см <sup>2</sup> )	$T_{пробка}$ (°С)	$T_{макс}$ (°С)	$\tau_1$ (мин)	$\tau_2$ (мин)	$\tau_3 =$ $\tau_2 - \tau_1$ (мин.)	Солевая пробка
Соль 2-го типа	Соль 1-го типа								
<b><math>K_2SO_4</math></b>	<b>KCl</b>	<b>Система <math>K_2SO_4 - KCl - H_2O</math> Скорость потока – 5 мл/мин</b>							
0.1/1	0/0	398	271	-	520	18	-	-	Нет
0.26/2.5	0/0	400	269 [269-134] [324]	500	580	18	32	14	Есть
0.27/2.5	0.25/1	400	278 [278-172]	440	570	16	41	25	Есть

			[337]						
0.27/2.5	0.30/1.2	401	280 [280-172] [340]	468	577	15	42	27	Есть
0.27/2.5	0.37/1.5	400	275 [275-176] [341]	433	531	18	71	53	Есть
0.27/2.5	0.63/2.5	400	278 [278] [342]	395	400	18	50 115	32 97	Есть
0.27/2.5	0.76/3	400	286 [286-230] [342]	520	580	16	96	80	Есть
0.27/2.5	1.02/4	407	290	-	530	15	-	-	Нет
<b>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	<b>Система K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O Скорость потока – 5 мл/мин</b>							
0.27/2.5	0.48/3.5	408	270 [270-196] [329]	447	725	18	53	35	Есть
0.28/2.5	0.70/5	396	276	-	570	15	-	-	Нет
0.28/2.5	0.99/7	400	276	-	460	17	-	-	Нет
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>NaCl</b>	<b>Система Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – NaCl – H<sub>2</sub>O Скорость потока – 5 мл/мин</b>							
0	0	334	132	-	-	18	-	-	вода
0.13/1	0	385	268	-	450	19	-	-	Нет
0.26/2	0	392	267 [267-186] [298]	493	580	15	34	19	Есть
0.26/2	0.48/1.5	402	298 [298-269] [312]	402	402	32	37	5	Есть
0.26/2	0.96/3	404	282 [282-65] [327]	423	472	100	85 135	-15 35	Есть
0.27/2	1.29/4	408	285	-	487	27	-	-	Нет
0.28/2	3.37/10	397	255	-	410	14	-	-	Нет
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>NaCl</b>	<b>Система Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – NaCl – H<sub>2</sub>O Скорость потока – 2.5 мл/мин</b>							
0	0	346	156	-	-	35	-	-	вода
0.13/1	0	395	277 [277-254] 357	395	450	65	75	10	Есть
0.13	0.95			408	445				Есть
0.13	1.11			425	475				Короткие
0.13	1.18			423	457				Короткие
0.13	1.28			-	452				Нет
0.26/2	0	395	281 [281-255] [330]	395	430	47	47	0	Есть
0.26/2	0.32/1	400	315	420	550	57	62	5	Есть

			[310-253] [345]						
0.26/2	0.96/3	407	313 [313-255] [345]	407 500 463	520	42	42 68 143	0 26 101	Есть
0.27/2	1.29/4	403	282 [283-273] [322]	405	467	32	35	3	Есть
0.27/2	1.62/5	403	289 [289-267] [319]	432	473	34	98	64	Есть
0.27/2	1.96/6	406	284	-	539	38	-	-	Нет
<b>NaF</b>	<b>NaCl</b>	<b>Система NaF – NaCl – H<sub>2</sub>O</b> <i>Скорость потока – 2.5 мл/мин</i>							
0.13	-			490	511				Есть
0.13	1.28			-	502				Нет

### 3.2.2. Системы K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – KCl – H<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O

Система K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – KCl – H<sub>2</sub>O была исследована наиболее подробно при скорости потока 5 мл/мин. Для каждого эксперимента готовился раствор определенного состава, в котором концентрация соли 2-го типа K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> оставалась постоянной – 0.27 % мол, а количество 1-1 электролита KCl (соль 1-го типа) варьировалось.

Было обнаружено, что изменение состава смеси практически не сказывается на температуре и времени, при которых начинается парообразование (~400 °С, 15-18 мин). Но температура и время (длительность) формирования солевой пробки ( $\tau_3 = \tau_2 - \tau_1$ ) зависит от состава исходной смеси. Солевая пробка K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> быстрее всего возникает в растворе без KCl (14 мин), а по мере увеличения концентрации KCl (до 0.63-0.76 % мол.) это время возрастает до 97-80 мин, что подтверждает тот факт, что раствор KCl является гидротермальным растворителем, затрудняющим кристаллизацию K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Температура закупоривания по мере увеличения содержания KCl проходит через минимум при промежуточных концентрациях (0.4-0.6 % мол. KCl). При концентрации 1.02 % мол. KCl и температуре выше 400 °С ожидание более 100 мин не привело к образованию солевой пробки в растворе, содержащем 0.27 % мол. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Следовательно, для подавления образования пробки в растворе, содержащем 0.27 % мол. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при

температурах до 600 °С требуется гидротермальный растворитель, содержащий приблизительно четырехкратное превышение (% мол.) соли 1-го типа KCl.

Для сравнения влияния различных солей 1-го типа на кристаллизацию одной и той же соли 2-го типа была проведена серия экспериментов с растворами, содержащими 0.27-0.28 % мол.  $K_2SO_4$ , но другую соль 1-го типа –  $K_2CO_3$ . Бинарная система  $K_2CO_3 - H_2O$  примечательна тем, что в ней вблизи критической точки воды (начиная с 370 °С) наблюдаются явления расслаивания – сначала в присутствии пара, а затем насыщенные твердой фазой. Скорость потока была сохранена прежней – 5 мл/мин, и остальные условия мало отличались от предыдущей серии эксперимента, что подтверждается близкими характеристиками этапа парообразования (~400 °С, 15-18 мин).

Образование солевой пробки наблюдалось лишь при минимальном содержании 2-1 электролита (0.48 % мол.  $K_2CO_3$ ). В растворах, содержащих 0.7 и 0.99 % мол.  $K_2CO_3$ , закупорка не наблюдалась, несмотря на нагрев до 725 °С. Для подавления солеотложения в растворе, содержащем 0.27 % мол.  $K_2SO_4$  достаточно 0.7 % мол.  $K_2CO_3$ , что соответствует трехкратному превышению концентрации соли 1-го типа над солью 2-го типа. Раствор 2-1 электролита  $K_2CO_3$  является более эффективным гидротермальным растворителем, чем KCl, так как в случае использования KCl требуется четырехкратное превышение содержания 1-1 электролита. Такое поведение раствора  $K_2CO_3$ , по-видимому, может быть связано с увеличением числа ионов в водном растворе, что приводит к более сильным искажениям сетки водородных связей и увеличению растворимости соли 2-го типа. Наличие явлений расслаивания, по-видимому, не сказывается на подавлении закупоривания капилляров, т. к. эти равновесие ( $\gamma$ - $\beta_1$ - $\beta_2$ ) заканчивается при 415 °С критической точкой R ( $\gamma$ = $\beta_1$ - $\beta_2$ ), 0.68 % мол.  $K_2CO_3$  [107], что ниже используемых в экспериментах температур.

### 3.2.3. Влияние скорости потока на пробкообразование

Закупорка реактора не всегда является равновесным физико-химическим процессом, т.к. помимо кристаллизации соли, вызывающей образование пробки,

здесь параллельно имеет место другой процесс – физическое вымывание кристаллизующейся твердой соли из горячей зоны потоком жидкой фазы.

Исследования этой системы проводились при скоростях потока 5 и 2.5 мл/мин. В первом случае (скорость потока 5 мл/мин) подавление образования пробки в растворе 0.26 % мол.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  обнаружено лишь при добавлении 1.29 % мол.  $\text{NaCl}$ . Для преодоления закупоривания реактора солью 2-го типа в растворе той же концентрации потребовалась более высокая концентрация соли 1-го типа (пятикратное превышение над концентрацией соли 2-го типа), чем в системе  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$  при той же скорости потока (табл. 3.1).

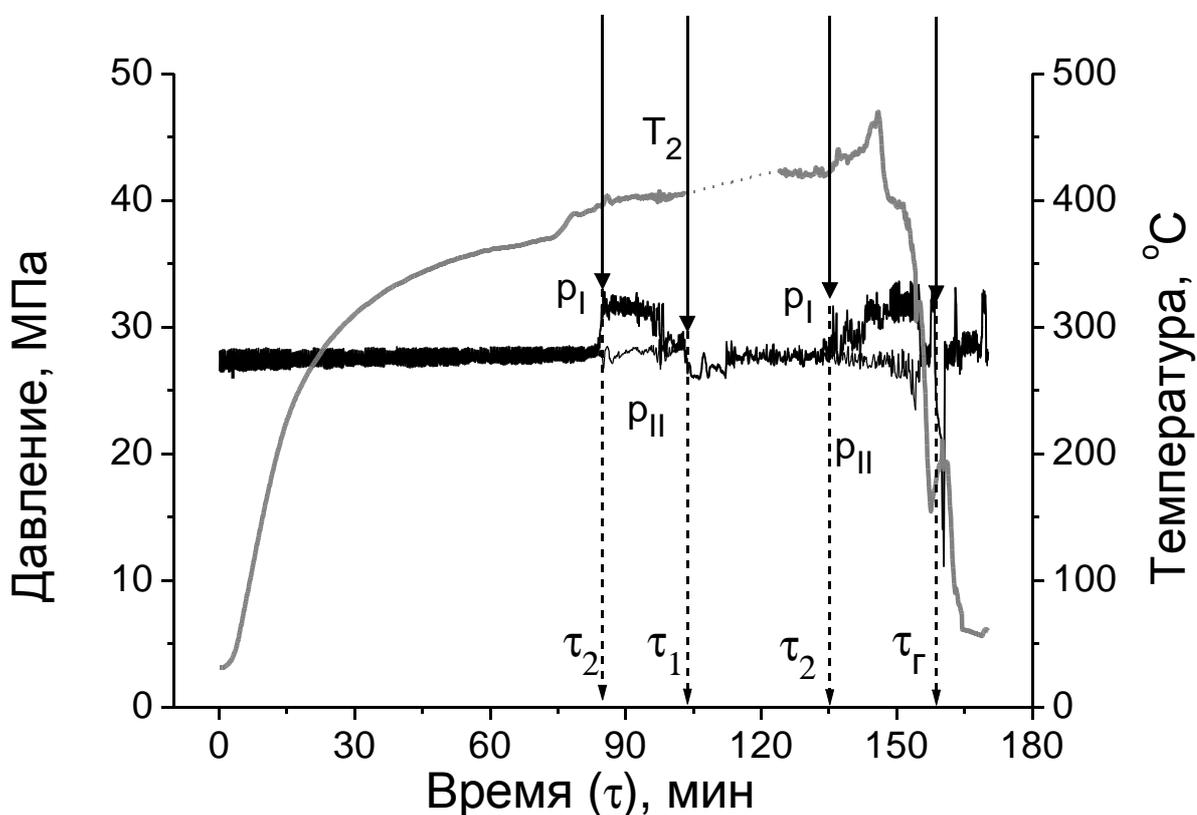


Рис. 3.13. Изменение давления ( $p$ ,  $p_I$ ,  $p_{II}$ ) и температуры ( $T_2$ ) системы в ходе эксперимента с водным раствором, содержащим 0.26 % мол.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 0.96 % мол.  $\text{NaCl}$  при скорости потока 5 мл/мин.  $\tau_1$  – время отделения паровой фазы,  $\tau_2$  – время закупорки реактора (дважды)

В ряде экспериментов закупоривание проточной установки наблюдалось многократно. Например, при содержании 0.96 % мол.  $\text{NaCl}$  в ходе эксперимента образование солевой пробки наблюдалось дважды (рис. 3.13). Сначала пробка,

возникшая при 398 °С через 85 мин после начала опыта, растворилась или смылась потоком жидкости через 15 мин при 404 °С, но через 35 мин началось вторичное закупоривание ( $\tau_2=135$  мин) при 423 °С. Окончательно солевая пробка была ликвидирована лишь через 40 мин в результате охлаждения раствора до 300 °С.

В данном эксперименте заметно, что образование первой солевой пробки произошло до отделения паровой фазы, что, по-видимому, связано с более медленным нагревом реактора проточной системы. Сходные явления (многократное закупоривание и одновременное образование пара и первой солевой пробки) наблюдались в таком же растворе (0.26 % мол.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 0.96 % мол.  $\text{NaCl}$ ) при скорости потока 2.5 мл/мин (табл. 3.1).

Как говорилось ранее, понижение скорости потока (до 2.5 мл/мин) сопровождается более медленным нагревом раствора и приближает состояние исследуемой гидротермальной системы к равновесному. При этом оказывается, что при меньшей скорости потока для подавления закупоривания реактора требуется большее количество соли 1-го типа ( $\text{NaCl}$ ). При скорости потока 5 мл/мин было достаточно пятикратного превышения концентрации  $\text{NaCl}$  (1.29 % мол.) для того, чтобы в растворе, содержащем 0.27 % мол.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  солевая пробка не образовалась. А при понижении скорости потока до 2.5 мл/мин образование пробки в растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  той же концентрации прекращается лишь при 1.96 % мол.  $\text{NaCl}$  (табл. 3.1), что соответствует семикратному превышению содержания соли 1-го типа.

#### **3.2.4. Системы $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$**

Исследования образования пробки в реакторе проводились при постоянной концентрации соли 2-го типа 0.13 % мол. и при скорости потока 2.5 мл/мин. Согласно литературным данным, система  $\text{NaF}-\text{H}_2\text{O}$  отличается от подавляющего большинства других изученных водно-солевых систем 2-го типа тем, что в ней не наблюдаются явления расслаивания [110], поэтому была проведена серия экспериментов с заменой соли 2-го типа  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на  $\text{NaF}$ .

Водный раствор, содержащий 0.13 % мол.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , является пересыщенным при температурах, близких к критической температуре воды [22], поэтому при низких содержаниях  $\text{NaCl}$  (как и в его отсутствии) наблюдается практически одновременное появление паровой фазы и образование солевой пробки при 395-400 °С. При содержании 1.11 % мол.  $\text{NaCl}$  образование соляной пробки происходит не во всех экспериментах – в некоторых случаях наблюдается серия коротких закупорок (продолжительностью меньше минуты). Эту концентрацию  $\text{NaCl}$  можно рассматривать как граничную для водно-солевой смеси  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  при содержании  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.13 % мол. При дальнейшем повышении концентрации соли 1-го типа до 1.28 % мол. закупорка в данной системе не наблюдалась при нагреве до 500 °С и длительных временах выдержки (до 100 мин). Таким образом, результаты показывают, что для данной системы требуется девятикратное мольное превышение содержания соли 1-го типа в гидротермальном растворе для надежного растворения соли 2-го типа.

Замена  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на  $\text{NaF}$  с сохранением концентрации соли 2-го типа 0.13 % мол. приводит к образованию солевой пробки в проточном реакторе в случае бинарной системы (без добавления соли 1-го типа) только при достаточно высокой температуре ~490 °С. Закупорка реактора гарантировано не возникает в растворе, содержащем 1.28 % мол.  $\text{NaCl}$ , так же, как и в системе  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ . То есть превышение концентрации соли 1-го типа в гидротермальном растворителе требуется таким же, как и в случае водных растворов  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

В табл. 3.2 собраны сведения о требуемых соотношениях между солями 1-го и 2-го типа в растворе, который не вызывает закупорку проточного реактора при температурах до 450-500 °С и давлении до 30 МПа. Можно заметить, что скорость потока является важным фактором, определяющим концентрацию соли 1-го типа, требуемую для устранения закупорки в растворах с заданным содержанием соли 2-го типа. Например, для раствора с концентрацией 0.13 % мол.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  возрастание скорости в 2 раза приводит к устранению закупорки даже без соли 1-го типа, что обозначено в таблице нулем в соответствующей ячейке. Природа

солей как 1-го, так и 2-го типа также влияют на появление закупорки. Отсутствие расслаивания в системе 2-го типа, по-видимому, не сказывается на требуемой концентрации соли 1-го типа, но в настоящее время известно только 2 системы 2-го типа без расслаивания, и они не являются водно-солевыми, поэтому экспериментальных данных для достоверного утверждения недостаточно.

*Таблица 3.4. Сводные данные о концентрации гидротермального растворителя, требуемого для предотвращения закупорки проточного реактора.*

Система	Концентрация соли 2-го типа, % мол.	Скорость потока, мл/мин	Превышение концентрации соли 1-го типа, требуемое для предотвращения закупорки
$K_2SO_4 - KCl - H_2O$	0.27	5	4
$K_2SO_4 - K_2CO_3 - H_2O$	0.27	5	3
$Na_2SO_4 - NaCl - H_2O$	0.27	5	5
$Na_2SO_4 - NaCl - H_2O$	0.13	5	0
$Na_2SO_4 - NaCl - H_2O$	0.27	2.5	8
$Na_2SO_4 - NaCl - H_2O$	0.13	2.5	9
$NaF - NaCl - H_2O$	0.13	2.5	9

## ВЫВОДЫ

1. Выявлены основные закономерности фазового поведения ряда тройных водно-солевых систем при сверхкритических параметрах в статических и проточных условиях; показано, что фундаментальные принципы топологической трансформации применимы для данных систем.

2. Впервые исследована тройная система  $\text{BaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$  при температурах 380-530 °С и давлениях до 150 МПа и построена фазовая диаграмма нового типа, в которой подсистема ( $\text{BaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ) осложнена двумя областями расслаивания.

3. Более детальные экспериментальные исследования этой тройной системы показали существование двух моновариантных критических кривых ( $\Gamma\text{-ж-тв}$ ) и ( $\text{ж}_1\text{=ж}_2\text{-тв}$ ), начинающихся в одноименных инвариантных точках «р» и Q, соответственно. Подтверждено, что эти моновариантные кривые завершаются одним из двух известных способов: а) плавным переходом кривой ( $\Gamma\text{-ж-тв}$ ) в кривую ( $\text{ж}_1\text{=ж}_2\text{-тв}$ ) с появлением в температурном максимуме двойной гомогенной критической точки pQ ( $\Gamma\text{-ж-тв} \Leftrightarrow \text{ж}_1\text{=ж}_2\text{-тв}$ ); либо б) появлением области расслаивания с насыщенными ( $\Gamma\text{-ж}_1\text{-ж}_2\text{-тв}$ ) и ненасыщенными ( $\Gamma\text{-ж}_1\text{-ж}_2$ ) равновесиями, заканчивающейся трикритической точкой ( $\Gamma\text{=ж}_1\text{=ж}_2$ ).

4. Изучение трехфазных кривых растворимости  $\text{BaCl}_2$  в водных растворах NaCl при температурах 385-500 °С и давлении пара показало, что отрицательный температурный коэффициент растворимости становится положительным при содержаниях 2.4-3.9 % мол.  $\text{BaCl}_2$  и 3.3-4.2 % мол. NaCl.

5. Создана лабораторная проточная установка, позволяющая работать с гетерогенными системами при сверхкритических параметрах воды. Экспериментально подтверждена возможность

устранения закупоривания проточных реакторов СКВО труднорастворимыми солями 2-го типа путем введения в исходный раствор солей 1-го типа.

6. Для двух скоростей потока экспериментально получены значения концентраций различных солей 1-го типа, достаточные для подавления образования закупорки в реакторах СКВО в установке такого типа; найдено, что добавка электролита повышает растворимость солей 2-го типа, при этом неравновесность условий позволяет прокачивать через установку явно пересыщенные растворы. На основании проделанных экспериментов могут быть даны рекомендации по устранению закупоривания в проточных системах СКВО.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Büchner, E.H. Systeme mit zwei flüssigen Phasen / E.H. Büchner – Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1918. – 226 s. – (Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre, in 3 H. / E.H. Büchner; H.2. T.2)
2. Ван-дер-Ваальс, И.Д. Курс термостатики. В 2 ч. Ч. 2 Бинарные смеси / И.Д. Ван-дер-Ваальс, Ф. Констамм. – М.: ОНТИ, 1936. – 440 с.
3. Курнаков, Н.С. Введение в физико-химический анализ / Н.С. Курнаков. – М.-Л.: Издательство АН СССР, 1940. – 562 с.
4. Горощенко, Я.Г. Физико-химический анализ гомогенных и гетерогенных систем / Я.Г. Горощенко. – Киев: Наукова думка, 1978. – 490 с.
5. Валяшко, В.М. Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем / В.М. Валяшко. – М.: Наука, 1990. – 270 с.
6. Циклис, Д.С. Расслоение газовых смесей / Д.С. Циклис. – М.: Химия, 1969. – 160 с.
7. Scott, R.L. Static properties of solutions. Van der Waals and related models for hydrocarbon mixtures / R.L. Scott, P.H. Van Konynenburg // Discuss. Faraday Soc. – 1970. – V. 49. – P. 87-97
8. Van Konynenburg, P.H. Critical Lines and Phase Equilibria in Binary Van Der Waals Mixtures / P.H. Van Konynenburg, R.L. Scott // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. – 1980. – V. 298. – P. 495-540
9. Rowlinson, J.S. Molecular Theory of Liquids and Liquid Mixtures / J.S. Rowlinson // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1981. – Bd. 85. – S. 970-974
10. Бошков, Л.З. Об описании фазовых диаграмм двухкомпонентных растворов с замкнутой областью расслаивания на основе одножидкостной модели уравнения состояния / Л.З. Бошков // Докл. АН СССР. – 1987. – Т. 294. – N. 4. – С. 901-905
11. Harvey, A.H. Phase equilibria and critical lines in model water/salt mixtures / A.H. Harvey // J. Chem. Phys. – 1991. – V. 95. – P. 479

- 12.** Thiéry, R. A global phase diagram for the ion-dipole model in the mean spherical approximation / R. Thiéry, S.N. Lvov, J. Dubessy // *J. Chem. Phys.* – 1998. – V. 109. – P. 214
- 13.** Bluma, M. A classification of phase diagrams of ternary fluid systems / M. Bluma, U.K. Deiters // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 1999. – V. 1. – P. 4307-4313
- 14.** Hodes, M. Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation - Part A: fundamentals and research / M. Hodes, P.A. Marrone, G.T. Hong, K.A. Smith, J.W. Tester // *J. Supercrit. Fluids.* – 2004. – V. 29. – P. 265-288
- 15.** Marrone, P.A. Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation—part B: commercial/full-scale applications / P.A. Marrone, M. Hodes, K.A. Smith, J.W. Tester // *J. Supercrit. Fluids.* – 2004. – V. 29. – P. 289-312
- 16.** Sengers, J.V. *Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures* / J.V. Sengers, R.F. Kayser, C.J. Peters, H.J. White – Elsevier, 2000. – 896 p. – (Experimental Thermodynamics, in 7 V. / J.V. Sengers; V. 5.) – ISBN: 978-0-444-50384-8
- 17.** Schubert, M. Continuous salt precipitation and separation from supercritical water. Part 1: Type 1 salts / M. Schubert, J.W. Regler, F. Vogel // *J. Supercrit. Fluids.* – 2010. – V. 52. – P. 99-113
- 18.** Schubert, M. Continuous salt precipitation and separation from supercritical water. Part 2. Type 2 salts and mixtures of two salts / M. Schubert, J.W. Regler, F. Vogel // *J. Supercrit. Fluids.* – 2010. – V. 52. – P. 113-124
- 19.** Schubert, M. Continuous salt precipitation and separation from supercritical water. Part 3. Interesting effects in processing type 2 salt mixtures / M. Schubert, J. Aubert, J.B. Müller, F. Vogel // *J. Supercrit. Fluids.* – 2012. – V. 61. – P. 44-54
- 20.** Reimer, J. Influence of anions and cations on the phase behavior of ternary salt solutions studied by high pressure differential scanning calorimetry / J. Reimer, F. Vogel // *J. Supercrit. Fluids.* – 2016. – V. 109. – P. 141-147

- 21.** Valyashko, V.M. Solubilities of Salt–Water Systems at High Temperatures and Pressures / V.M. Valyashko, B.R. Churagulov // The Experimental Determination of Solubilities / G.T. Hefter, R.P.T. Tomkins – Wiley, 2004. –Chapter 4.3. – p. 359-436. – ISBN: 9780471497080
- 22.** Valyashko, V.M. Hydrothermal Experimental Data / V.M. Valyashko – Wiley, 2008. – 291 p. – ISBN: 9780470094655
- 23.** Bakhuis Roozeboom, H.W. Systeme aus Zwei Komponenten / H.W. Bakhuis Roozeboom. – Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1904. – 467 s. – (Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre, in 3 H. / H.W. Bakhuis Roozeboom; H.2 T.1)
- 24.** Smits, A. Die P, T, x-Raumdarstellung vom System Äther-Anthrachinon / A. Smits // Z. Phys. Chem. – 1911. – H. 76. – S. 445-449
- 25.** Smits, A. Über die Erscheinungen, welche auftreten, wenn bei binären Gemischen die Faltenpunktskurve der Löslichkeitskurve begegnet / A. Smits // Z. Phys. Chem. – 1905. – H. 52. – S. 587-601
- 26.** Smits, A. The course of the solubility curve in the region of critical temperatures of binary mixtures / A. Smits // Pros. Sec. Sci. Koninkl. Akad. v. Wetenschappen. Amsterdam. – 1903. – V. 6. – N. 1. – P. 171-181
- 27.** Smits, A. The course of the solubility curve in the region of critical temperatures of binary mixtures / A. Smits // Pros. Sec. Sci. Koninkl. Akad. v. Wetenschappen. Amsterdam. – 1903. – V. 6. – N. 2. – P. 484-497
- 28.** Smits, A. On critical endpoints in ternary systems I / A. Smits // Pros. Sec. Sci. Koninkl. Akad. v. Wetenschappen. Amsterdam. – 1910. – V. 13. – N. 2. – P. 342-352
- 29.** Smits, A. On critical endpoints in ternary systems II / A. Smits // Pros. Sec. Sci. Koninkl. Akad. v. Wetenschappen. Amsterdam. – 1912. – V. 15. – N. 2. – P. 184-192

- 30.** Smits, A. On critical endpoints in ternary systems III / A. Smits // *Pros. Sec. Sci. Koninkl. Akad. v. Wetenschappen. Amsterdam.* – 1915. – V. 18. – N. 1. – P. 793-807
- 31.** Büchner, E. H. Die beschränkte Mischbarkeit von Flüssigkeiten das System Diphenylamin und Kohlensäure / B.H. Büchner // *Z. Phys. Chem.* – 1906. – H. 56. – S. 257-318
- 32.** Büchner, E. H. Flüssige Kohlensäure als Lösungsmittel / B.H. Büchner // *Z. Phys. Chem.* – 1906. – H. 54. – S. 665-688
- 33.** Niggli, P. Die Gasmineralisatoren im Magma. I. Mitteilung / P. Niggli // *Z. Anorg. Chem.* – 1912. – H. 75. – S. 161-188
- 34.** Niggli, P. Die Gasmineralisatoren im Magma. Theoretischer Teil. II. Mitteilung / P. Niggli // *Z. Anorg. Chem.* – 1912. – H. 77. – S. 321-334
- 35.** Ниггли, П. Магма и её продукты: Часть 1 / П. Ниггли. – М.-Л.: Госгеолтехиздат, 1946. – 436 с. (в пер.)
- 36.** Николаев, А.В. О схеме генезиса Индерского борного месторождения / А.В. Николаев // *Докл. АН СССР.* – 1946. – Т. 51. – N. 4. – С. 285-286
- 37.** Николаев, В.А. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма / В.А. Николаев, В.В. Доливо-Добровольский. – М.: Госгеолтехиздат, 1961. – 338 с.
- 38.** Островский, И. А. Исследования по минералообразованию в некоторых силикатных расплавах под давлением водяного пара и водорода / И. А. Островский. – М.: АН СССР, 1956. – 202 с. – (Труды Ин-та геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии; вып. 1)
- 39.** Morey, G.W. The pneumatolytic and hydrothermal alteration and synthesis of silicates / G.W. Morey, F.E. Ingerson // *Econ. Geol.* – 1937. – V. 32. – I. 5 (sup.) – P. 607-761
- 40.** Smith, F.G. The solubility of solids in gases; discussion / F.G. Smith, R.E. Jones // *Econ. Geol.* – 1958. – V. 5. – I. 3 – P. 340-348

- 41.** Diepen, G.A.M. On Critical Phenomena of Saturated Solutions in Binary Systems / G.A.M. Diepen, F.E.C. Scheffer // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1948. – V. 70. – P. 4081-4085
- 42.** Van Gunst, C.A. On Critical Phenomena of Saturated Solutions in Binary Systems. II / C.A. Van Gunst, F.E.C. Scheffer, G.A.M. Diepen // *J. Phys. Chem.* – 1953. – V. 57. – N. 6. – P. 578-581
- 43.** Van Gunst, C.A. On Critical Phenomena of Saturated Solutions in Ternary Systems / C.A. Van Gunst, F.E.C. Scheffer, G.A.M. Diepen // *J. Phys. Chem.* – 1953. – V. 57. – N. 6. – P. 581-583
- 44.** Равич, М.И. Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях / М.И. Равич – М.: Наука, 1974. – 151 с.
- 45.** Van der Waals, J. D. Lehrbuch der Thermodynamik / J. D. van der Waals, Ph. Kohnstamm – Leipzig, 1912 – 668 s.
- 46.** Bakhuis Roozeboom, H.W. Erstarrungspunkte der Mischkrystalle zweier Stoffe / H.W. Bakhuis Roozeboom // *Z. Phys. Chem.* – 1899. – H. 30. – S. 385-412
- 47.** Clancy, P. Thermodynamics of polar liquid mixtures / P. Clancy, K.E. Gubbins, C.G. Gary // *Faraday Discuss. Chem. Soc.* – 1978. – V. 66. – P. 116-129
- 48.** Кричевский, И.Р. Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях / И.Р. Кричевский – М.-Л.: Госхимиздат, 1952. – 170 с.
- 49.** Здановский, А.Б. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем: в 4 т. / А.Б. Здановский (сост.) – М.-Л.: Госхимиздат, 1953-1963
- 50.** Poot, W. High-pressure phase behaviour of the binary systems (propane + adamantane) and (ethane + adamantane) / W. Poot, Th.W. de Loos // *Fluid Phase Equil.* – 2004. – V. 221. – P. 165-174
- 51.** Gregorowicz, J. Three-phase equilibria in the binary system ethylene + eicosane and the ternary system propane + ethylene + eicosane / J. Gregorowicz, Th.W. de Loos, J. de Swaan Arons // *J. Chem. Eng. Data.* – 1993. – V. 38. – P. 417-421

- 52.** Валяшко, В.М. Новый тип полной фазовой диаграммы двойных систем с компонентами различной летучести / В.М. Валяшко, М.А. Урусова, К.Г. Кравчук // Докл. АН СССР. – 1983. – Т. 272. – С. 390-394
- 53.** Marshall, W.L. Phase Equilibria of Uranium Trioxide and Aqueous Hydrofluoric Acid in Stoichiometric Concentrations / W.L. Marshall, J.S. Gill, C.H. Secoy // J. Amer. Chem. Soc. – 1954. – V. 76. – P. 4279-4281
- 54.** Урусова, М.А. Трикритические явления в системе  $\text{NaCl-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$  и закономерности трансформации полных фазовых диаграмм / М.А. Урусова, В.М. Валяшко // Журн. неорганической химии. – 1998. – Т. 43. – N. 6. – С. 1034-1041
- 55.** Peters, C.J. Occurrence of Holes in Ternary Fluid Multiphase Systems of Near-Critical Carbon Dioxide and Certain Solutes / C.J. Peters, K. Gauter // Chem. Rev. – 1999. – V. 99. – P. 419-431
- 56.** Валяшко, В.М. Фазовые диаграммы с критическими явлениями высшего порядка и высокотемпературные равновесия в системе  $\text{H}_2\text{O-HgI-PbI}_2$  / В.М. Валяшко, М.А. Урусова // Журн. неорганической химии. – 1996. – Т. 41. – N. 8. – С. 1355-1369
- 57.** Стромберг, А. Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко – М.: Высшая школа, 1999. – 527 с.
- 58.** Урусова, М.А. Фазовые равновесия и критические явления в системе  $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при 380-400 °С. Особенности диаграмм состояния тройных систем с пограничными подсистемами 2-го (p-q) типа / М.А. Урусова, В.М. Валяшко // Журн. неорганической химии. – 2012. – Т. 57. – N. 4. – С. 643-657
- 59.** Урусова, М.А. Сверхкритические фазовые равновесия в тройной водно-солевой системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$  / М.А. Урусова, В.М. Валяшко // Журн. неорганической химии. – 2005. – Т. 50. – N. 11. – С. 1873-1887
- 60.** Урусова, М.А. Фазовая диаграмма системы  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-KCl-H}_2\text{O}$  в области гетерогенизации гомогенных сверхкритических флюидов / М.А. Урусова, В.М. Валяшко, И.М. Григорьев // Журн. неорганической химии. – 2007. – Т. 52. – N. 3. – С. 456-470

- 61.** Урусова, М.А. Фазовая диаграмма системы  $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-LiCl-H}_2\text{O}$  при 490-520 °С / М.А. Урусова, В.М. Валяшко // Журн. неорган. химии. – 2015. – Т. 60. – N. 10. – С. 1394-1404
- 62.** Самойлов, О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов / О.Я. Самойлов – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 179 с.
- 63.** Мищенко, К.П. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов / К.П. Мищенко, Г.М. Полторацкий – Л.: Химия, 1976. – 328 с.
- 64.** Крестов, Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах / Г.А. Крестов – Л.: Химия, 1984. – 304 с.
- 65.** Лященко, А.К. / А.К. Лященко // Термодинамика и строение растворов (сборник). – Иваново:ИХТИ – 1976. – Вып. 4. – С. 54-75
- 66.** Franck, E.U. Concentrated electrolyte solutions at high temperatures and pressures / E.U. Franck // J. Solut. Chem. – 1973. – V. 2. – I 2-3. – P. 339-356
- 67.** Valyashko, V.M. Infrared Absorption of Concentrated Aqueous LiCl Solutions to High Pressures and Temperatures / V.M. Valyashko, M. Buback, E.U. Franck // Z Naturforsch A. – 1980. – Bd. 35. – S. 549-555
- 68.** Valyashko, V. M. Infrared Absorption of Concentrated Aqueous  $\text{NaClO}_4$  Solutions to High Pressures and Temperatures / V.M. Valyashko, M. Buback, E.U. Franck // Z. Naturforsch. A. – 1981. – Bd. 36. – S. 1169-1176
- 69.** Урусова, М.А. Объемные свойства водных растворов хлорида натрия при повышенных температурах и давлениях / М.А. Урусова // Журн. неорган. химии. – 1975. – Т. 20. – С. 3103-3110
- 70.** Дибров, И.А. Плотность и сжимаемость водных растворов гидроокиси натрия при высоких температурах / И.А. Дибров, В.П. Машовец, Р.П. Матвеева // Журн. прикл. химии. – 1964. – Т. 37. – С. 38-44
- 71.** Scholz, B. Spectra of Cu(II)-Complexes in Aqueous Solutions at High Temperatures and Pressures / B. Scholz, H.-D. Lüdemann, E.U. Franck // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1972. – Bd. 76. – S. 406-409

- 72.** Hwang, J.U. Die elektrische Leitfähigkeit konzentrierter wässriger Alkalihalogenidlösungen bei hohen Drucken und Temperaturen / J.U. Hwang, H.-D. Lüdemann, D. Hartmann // High Temp.-High Press. – 1970. – V. 2. – P. 651-669
- 73.** Taylor, L.T. Supercritical Fluid Extraction / L.T. Taylor. – John Wiley and Sons, 1996. – 181 p.
- 74.** Ключев, Н.А. Вода в субкритических условиях – эффективный экстрагент для извлечения диоксинов из почв / Н.А. Ключев, В.С. Сойфер, А.А. Шелепчиков, Б.А. Руденко // Экологическая химия. – 1999. - Т. 8. – N 4. – С. 246-252
- 75.** Hawthorne, S.B. Comparisons of Soxhlet extraction, pressurized liquid extraction, supercritical fluid extraction and subcritical water extraction for environmental solids: recovery, selectivity and effects on sample matrix / S.B. Hawthorne, C.B. Grabanski, E. Martin, D.J Miller // J. Chromatogr. A. – 2000. – V. 892. – P. 421-433
- 76.** Bakker, G.L. Surface Cleaning and Carbonaceous Film Removal Using High Pressure, High Temperature Water, and Water/CO<sub>2</sub> Mixtures / G.L. Bakker, D.W. Hess // J. Electrochem. Soc. – 1998. – V. 145. – P. 284-291
- 77.** Salvador, F. A new method for regenerating activated carbon by thermal desorption with liquid water under subcritical conditions / F. Salvador, C. Sánchez Jiménez // Carbon – 1996. – V. 34. – P. 511-516
- 78.** Murthy, A.K.S. Deposition of thin films using supercritical fluids. Pat. US4737384 A / A.K.S. Murthy, A.Y. Bekker, and K.M. Patel (USA). - N 3360585/25-08; Filing date: 1985-11-01; Publication date: 1988-04-12
- 79.** Siegel, R.W. Nanophase Materials Assembled from Atomic Clusters / R.W. Sigel // MRS Bulletin. – 1990. – V. 15. – I. 10. – P. 60-67
- 80.** Cansell, F. Supercritical fluid processing: a new route for materials synthesis / F. Cansell, B. Chevalier, A. Demourgues, J. Etourneau, C. Even, V. Pessey, S. Petit, A. Tressaud, F. Weill // J. Mater. Chem. – 1999. – V. 9. – I. 1. – P. 67-75

- 81.** Adschiri, T. Rapid and Continuous Hydrothermal Crystallization of Metal Oxide Particles in Supercritical Water / T. Adschiri, K. Kanazawa, K. Arai // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1992. – V. 75. – P. 1019-1022
- 82.** Singh, A. Process optimization of biodiesel production using alkaline catalysts / A. Singh, B. He, J. Thompson, J. Van Gerpen // *Appl. Eng. Agric.* – 2006. – V. 22. – I. 4. – P. 597-600
- 83.** Kusdiana, D. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment / D. Kusdian, S. Saka // *Biores. Technol.* – 2004. – V. 91. – P. 289-295
- 84.** Saka, S. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol / S. Saka, D. Kusdiana // *Fuel.* – 2001. – V. 80. – P. 225-231
- 85.** Madras, G. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids / G. Madras, C. Kolluru, R. Kumar // *Fuel.* – 2004. – V. 83. – P. 2029-2033
- 86.** Bunyakiat, K. Continuous Production of Biodiesel via Transesterification from Vegetable Oils in Supercritical Methanol / K. Bunyakiat, S. Makmee, R. Sawangkeaw, S. Ngamprasertsith // *Energy Fuels.* – 2006. – V. 20. – P. 812
- 87.** He, H. Transesterification Kinetics of Soybean Oil for Production of Biodiesel in Supercritical Methanol / H. He, T. Wang, S. Zhu // *J. Am. Oil Chem. Soc.* – 2007. – V. 84. – P. 399-404
- 88.** Warabi, Y. Biodiesel fuel from vegetable oil by various supercritical alcohols / Y. Warabi, D. Kusdiana, S. Saka // *Appl. Biochem. Biotechnol.* – 2004. – V. 115. – P. 793-801
- 89.** Schmieder, H. Hydrothermal gasification of biomass and organic wastes / H. Schmieder, J. Abeln, N. Boukis, E. Dinjus, A. Kruse, M. Kluth, G. Petrich, E. Sadri, M. Schacht // *J. Supercrit. Fluids.* – 2000. – V. 17. – P. 145-153
- 90.** Saka, S. Chemical conversion of various celluloses to glucose and its derivatives in supercritical water / S. Saka, T. Ueno // *Cellulose.* – 1999. – V. 6. – P. 177-191

- 91.** Sasaki, M. Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water / M. Sasaki, B. Kabyemela, R. Malaluan, S. Hirose, N. Takeda, T. Adschiri, K. Arai // *J. Supercrit. Fluids.* – 1998. – V. 13. – P. 261-268
- 92.** Anitescu, G. Methanol as a Cosolvent and Rate-Enhancer for the Oxidation Kinetics of 3,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl Decomposition in Supercritical Water / G. Anitescu, L.L. Tavlarides // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2002. – V. 41. – P. 9-21
- 93.** Ding, Z.Y. Catalytic Supercritical Water Oxidation: Phenol Conversion and Product Selectivity / Z.Y. Ding, S.N.V.K. Aki, M.A. Abraham // *Environ. Sci. Technol.* – 1995. – V. 29. – I. 11. – P. 2748-2753
- 94.** Ding, Z.Y. Catalytic Supercritical Water Oxidation: An Approach for Complete Destruction of Aromatic Compounds / Z.Y. Ding, S.N.V.K. Aki, M.A. Abraham // *ACS Symp. Ser.* – 1995. – V. 608. – P. 232-245
- 95.** Hatakeda, K. Supercritical water oxidation of polychlorinated biphenyls using hydrogen peroxide / K. Hatakeda, Y. Ikushima, O. Sato, T. Aizawa, N. Saito // *Chem. Eng. Sci.* – 1999. – V. 54. – P. 3079
- 96.** Chien, Y.-C. Oxidation of printed circuit board wastes in supercritical water / Y.-C. Chien, H.P. Wang, K.-S. Lin, Y.W. Wang // *Water Res.* – 2000. – V. 34. – P. 4279-4283
- 97.** Галкин, А.А. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях – универсальная среда для осуществления химических реакций / А.А. Галкин, В.В. Лунин // *Успехи химии.* – 2005. – Т. 74. – С. 24-40
- 98.** Jina, F.M. Kinetics of oxidation of food wastes with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in supercritical water / F.M. Jina, A. Kishita, T. Moriya, H Enomoto // *J. Supercrit. Fluids.* – 2001. – V. 19. – P. 251
- 99.** Sako, T. Decomposition of Dioxins in Fly Ash with Supercritical Water Oxidation / T. Sako, T. Sugeta, K. Otake, M. Sato, M. Tsugumi, T. Hiaki, M. Hongo // *J. Chem. Eng. Jpn.* – 1997. – V. 30. – P. 744-747

**100.** Cohen, L.S. Hydrothermal oxidation of Navy excess hazardous materials / L.S. Cohen, D. Jensen, G. Lee, D.W. Ordway // Waste Management. – 1998. – V. 18. – P. 539-546

**101.** Valyashko, V.M. Phase equilibria and solution properties of aqueous systems at high temperatures and pressures. / V.M. Valyashko // Proceedings of the 13th International Conference on the Properties of Water and Steam "Steam, Water, and Hydrothermal Systems: Physics and Chemistry Meeting the Needs of Industry." / eds. P.R. Tremaine, P.G. Hill, D.E. Irish, P.V. Balakrishnan – Ottawa: NRC Research Press, 2000. – P. 727-735

**102.** Урусова, М.А. Исследование фазовой диаграммы системы  $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  при температурах до  $530^\circ\text{C}$  и давлениях до 150 МПа / М.А. Урусова, С.В. Макаев, Е.В. Малеева, Н.С. Иванова, В.М. Валяшко // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2011. – Т. 6. – N 2. – С. 92-113

**103.** Макаев, С.В. Исследование явлений солеотложения из гидротермальных растворов в проточном реакторе / С.В. Макаев, Т.М. Битохов, К.Г. Кравчук, М.А. Урусова, В.М. Валяшко // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2010. – Т. 5. – N 4. – С. 75-89

**104.** Систер, В.Г. Возможность получения биодизеля в сверхкритических условиях / В.Г. Систер, Е.М. Иванникова, А.Е. Гехман, В.М. Валяшко, С.В. Макаев // Альтернативная энергетика и экология. – 2011. – N 11. – С. 46-48

**105.** Воскресенская, Н.К. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей: в 2 т. Т. 1. Двойные системы / Н.К. Воскресенская. – М.-Л.: Изд. АН СССР, 1961. – 846 с.

**106.** Урусова, М.А. Фазовая диаграмма системы  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  в области гетерогенизации / М.А. Урусова, В.М. Валяшко // Журн. неорган. химии. – 2008. – Т. 53. – С. 660-672

**107.** Урусова, М.А. Фазовые равновесия и гетерогенизация сверхкритических флюидов в системе  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  / М.А. Урусова, В.М. Валяшко // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54. – С. 818-830

**108.** Урусова, М.А. Высокотемпературные равновесия и критические явления в системах  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4\text{-H}_2\text{O}$  / М.А. Урусова, В.М. Валяшко // Журн. неорганич. химии. – 2011. – Т. 56. – С. 471-482

**109.** Вукалович, М.П. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. / М.П. Вукалович, С.Л. Ривкин, А.А. Александров. – М: Изд. стандартов, 1969. – 408 с.

**110.** Урусова, М.А. Растворимость солей 2-го типа  $\text{NaF}$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в воде и водных растворах электролитов ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ) при сверхкритических параметрах / М.А. Урусова, В.М. Валяшко // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2013. – Т. 8. – N 2. – С. 77-83

## УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

Гидротермальный растворитель — раствор соли 1-го типа, увеличивающий растворимость солей 2-го типа

$T_A, T_B, T_C$  – тройные точки компонентов А, В, С.

$K_A, K_B, K_C$  – критические точки компонентов А, В, С.

Е – состав жидкой фазы в точке эвтектики в двойной системе либо в точке эвтонии в тройной системе.

N – точка бинарной системы с равновесием ( $\Gamma$ - $ж_1=ж_2$ ).

R – точка бинарной системы с равновесием ( $\Gamma=ж_1-ж_2$ ).

«р» – точка бинарной системы с равновесием ( $\Gamma=ж-тв$ ).

Q – точка бинарной системы с равновесием ( $\Gamma=ж-тв$ ) (в ряде случаев с равновесием ( $ж_1=ж_2-тв$ )).

M – точка бинарной системы с равновесием ( $ж_1=ж_2-тв$ ).

L – точка бинарной системы с равновесием ( $\Gamma-ж_1-ж_2-тв$ ).

NR – точка тройной системы с трикритическим равновесием ( $\Gamma=ж_1=ж_2$ ).

QN и LN – точка тройной системы с равновесием ( $\Gamma-ж_1=ж_2-тв_B$ ).

pR – точка тройной системы с равновесием ( $\Gamma=ж_1-ж_2-тв_B$ ).

pQ – двойная гомогенная критическая точка (DHCP) тройной системы.

Моновариантные кривые обозначаются по названиям конечных инвариантных точек (в случае тройных систем через тире).

## ПРИЛОЖЕНИЕ

**Таблица 1** Давления двухфазных ( $\Gamma$ - $ж$  или  $ж_1-ж_2$ ) и трехфазных ( $\Gamma-ж-тв$  или  $ж_1-ж_2-тв$ ) равновесий в системе  $BaCl_2 - NaCl - H_2O$  при 380 – 530 °С

NaCl в сумме (NaCl+H <sub>2</sub> O), % мас.	BaCl <sub>2</sub> в сумме (BaCl <sub>2</sub> +NaCl+H <sub>2</sub> O), % мас.	Давление, МПа	NaCl в сумме (NaCl+H <sub>2</sub> O), % мас	BaCl <sub>2</sub> в сумме (BaCl <sub>2</sub> +NaCl+H <sub>2</sub> O), % мас.	Давление, МПа
380 °С			500 °С		
-	35.0(насыщ.)	23.2 [52]	7.0	6.5	66.7
2.5	-	23.0		10.8	71.6
	30.7	22.6	10.0	20.1	82.4*; 70.6 <sup>1</sup>
	40.9	26.5*; 22.6 <sup>1</sup>		-	58.0
	45.1	30.0*; 22.6 <sup>1</sup>		10.4	66.2
	48.2	35.3*; 22.6 <sup>1</sup>		15.0	70.1

385 °C				22.4	74.5 <sup>1</sup>	
2.5	-	24.5		33.9	74.5 <sup>1</sup>	
	15.2	24.7 <sup>1</sup>	15.0	-	59.0	
	20.6	26.7*; 24.7 <sup>1</sup>		20.1	67.2	
	23.5	27.6*; 24.7 <sup>1</sup>		28.8	71.6	
	26.3	28.1*; 24.7 <sup>1</sup>		35.0	73.6 <sup>1</sup>	
-	23.7	41.8		74.0 <sup>1</sup>		
5.0	10.2	23.8	24.0	-	55.9	
	22.3	24.0		11.9	58.2	
	30.0	24.0 <sup>1</sup>		21.7	60.3	
	33.9	27.0*; 24.0 <sup>1</sup>		30.1	61.8 <sup>1</sup>	
	36.7	28.7*; 24.0 <sup>1</sup>		40.0	62.8 <sup>1</sup>	
	34**	24.0 <sup>1</sup>		515 °C		
20.0	-	21.2	7.0	20.0	93.2	
	6.9	21.1		30.0	95.6	
	15.5	21.0		40.0	98.1	
	25.7	20.7		50.0	100.5 <sup>1</sup>	
	38.0	20.6 <sup>1</sup>		60.0	100.5 <sup>1</sup>	
35.0	-	18.4	10.0	-	63.5	
	7.4	17.9		20.0	83.4	
	14.8	17.7		26.0	87.8	
	21.1	17.5		30.8	92.2	
	29.1	17.1 <sup>1</sup>		40.0	94.1 <sup>1</sup>	
	37.5	17.0 <sup>1</sup>		50.0	93.2 <sup>1</sup>	
395 °C			15.0	-	63.5	
1.8	-	27.0		20.9	75.5	
	3.2**	27.8 <sup>1</sup>		30.0	80.4	
	5.2	29.2*; 27.8 <sup>1</sup>		41.0	84.3 <sup>1</sup>	
	9.0	30.2*; 27.8 <sup>1</sup>		-	63.0	
	13.5**	31.6	12.1	67.7		
2.5	-	26.8	20.0	20.5	70.6	
	5.0	27.5		29.9	73.6	
	10.4	29.2*; 27.8 <sup>1</sup>		39.9	76.0 <sup>1</sup>	
	21.4	32.8*; 27.8 <sup>1</sup>		530 °C		
5.0	-	26.6	5.0	33.5	113.8;	
	5.2	26.8			97.6***	
	10.4	27.0		39.9	116.7;	
	15.3	27.2			100.0***	
	28.5	32.5*; 27.3 <sup>1</sup>		48.5	117.7;	
450 °C					102.0***	
5.7	-	42.1		5.0	55.0	118.2;
	2.2	43.2				108.4***
	3.0	44.3			60.7	112.3;
	4.3	45.4				107.4***
	7.8	46.2 <sup>1</sup>	65.5		110.8 <sup>2</sup>	
	9.0	46.6 <sup>1</sup>	68.5	109.8 <sup>2</sup>		
	15.5	46.8 <sup>1</sup>	10.0	25.0	97.6	
	19.6	46.6 <sup>1</sup>		33.8	104.0	
	28.5	46.6 <sup>1</sup>		45.1	104.4;	

	39.9	46.4 <sup>1</sup>		57.5	103.0;
	49.9	46.9 <sup>1</sup>			96.6***
7.1	-	42.2	20.0	60.2	103.5;
	5.9	44.6			99.1***
	7.5	45.7		65.6	100.0 <sup>2</sup>
	11.4	47.5 <sup>1</sup>		-	67.7
	16.1	48.0 <sup>1</sup>		20.0	75.5
	21.1	47.7 <sup>1</sup>		25.0	78.5
	31.5	47.1 <sup>1</sup>		30.0	79.4
	39.3	48.0 <sup>1</sup>		34.8	80.4
					35.0
8.6	-	42.2	30.0	40.0	83.8
	8.6	44.1		43.8	84.3 <sup>2</sup>
	14.1	45.6		48.5	84.3 <sup>2</sup>
	22.1	47.1 <sup>1</sup>		54.7	84.3 <sup>2</sup>
	27.6	47.1 <sup>1</sup>		-	63.7
	29.9	47.1 <sup>1</sup>		25.0	68.6
	42.0	47.1 <sup>1</sup>		30.0	69.8
10.1	-	42.1	40.0	40.0	71.6 <sup>2</sup>
	8.4	44.1		45.0	70.9 <sup>2</sup>
	10.7	45.1		-	58.8
	15.5	46.1		16.2	59.3
	21.0	47.1 <sup>1</sup>	28.7	59.8	
	25.1	47.1 <sup>1</sup>	40.0	60.3 <sup>2</sup>	
	31.2	46.6 <sup>1</sup>			
	38.5	47.1 <sup>1</sup>			
15.2	-	41.4	BaCl <sub>2</sub> в сумме (BaCl <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O), % мас.	NaCl в сумме (BaCl <sub>2</sub> +NaCl +H <sub>2</sub> O), % мас.	Давление, МПа
	10.7	42.2	385 °С		
	14.8	42.6	15.0	4.0	23.9
	20.5	44.1		18.0	21.0
	29.9	44.1 <sup>1</sup>		31.5	17.8
	30.6	44.3 <sup>1</sup>		45.5	15.5
	36.9	44.6 <sup>1</sup>		51.1	15.5
	41.1	44.1 <sup>1</sup>			
20.0	-	39.2	30.0	4.0	24.0
	17.3	40.4		15.0	20.7
	25.0	41.2		27.5	17.5
	35.1	41.5 <sup>1</sup>		32.7	16.1
				40.5	14.7

\* – давление, при котором происходит фазовый переход (фл => фл-ТВ<sub>BaCl2</sub>)

\*\* – растворимость BaCl<sub>2</sub>, найденная методом потери массы

\*\*\* – давление, при котором происходит фазовый переход ж<sub>1</sub>(Г)-ж<sub>2</sub>=> ж<sub>1</sub>(Г)-ж<sub>2</sub>-ТВ<sub>BaCl2</sub>

<sup>1</sup> – давление, при котором возникает трехфазное равновесие Г-ж-ТВ<sub>BaCl2</sub>

<sup>2</sup> – давление, при котором возникает трехфазное равновесие ж<sub>1</sub>-ж<sub>2</sub>-ТВ<sub>BaCl2</sub>

**Таблица 2.** Растворимость в трехфазном равновесии  $\text{BaCl}_2$  при 380 – 530 °С и  $\text{NaCl}$  при 385 °С в системе  $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$

Температура, °С	Растворимость $\text{BaCl}_2$ , % мас.	NaCl, % мас.		Давление, МПа
		в сумме ( $\text{BaCl}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ )	в сумме ( $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ )	
380	35	-	-	23.2
	~35	~1.6	2.5	22.6
383.5 [52]	3-3.5*	-	-	24.3*
385	~4*	~1*	-	~25*
	15	2.1	2.5	24.7
	30	3.5	5.0	24.0
	30	14	20	20.6
	29	24.8	35	17.0
	~28 (эвт)	~33(эвт)	-	-
395	3	1.7	1.8	27.8
	~5*	~2*	~2*	~28*
	7	2.3	2.5	27.8
	~18	~4	5	27.3
450	6	5.4	5.7	46.6
	11*	6.3*	7.1*	47.7*
	17	7.1	8.6	47.1
	20	8.1	10.1	47.0
	24	11.5	15.2	44.3
	27	14.6	20	41.3
500	42-43	2.6	4.5	95.4
	10	6.3	7.0	70.6
	21	7.9	10	74.5
	25*	~8*	~11*	~75*
	34	9.9	15	73.8
	33	16.1	24	62.8
515	62 [52]	-	-	107.9 [52]
	50	3.5	7	100.5
	33	6.7	10	93.6
	35	9.8	15	84.3
	36	12.8	20	76.0
530	70 [52]	-	-	117.7 [52]
	65	1.8	5	110.3
	64	3.6	10	100.0
	41	11.8	20	84.3
	36	19.2	30	71.2
	~35	26.0	40	60.3
Температура, °С	Растворимость NaCl, % мас.	BaCl <sub>2</sub> , % мас.		Давление, МПа
		в сумме ( $\text{BaCl}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ )	в сумме ( $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ )	
385	41	8.8	14	15.5
	37	18.9	30	14.7

\* – параметры критической точки «р» (Г=Ж-ТВ)