

ТРОЙНЫЕ ВОДНО-СОЛЕВЫЕ СИСТЕМЫ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ – ГЕТЕРОГЕНИЗАЦИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ И ОСОБЕННОСТИ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ.

Докладчик С.В.Макаев (аспирант),
М.А.Урусова, Н.С.Иванова, В.М.Валяшко

ИОНХ РАН (г.Москва)

Особенности фазовых равновесий в тройных водно-солевых системах при сверхкритических (СК) температурах были исследованы на примере систем с пограничными двойными подсистемами разных типов (**1-го** и **2-го**), таких как K_2SO_4 - $KCl-H_2O$, $K_2SO_4-K_2HPO_4-H_2O$, $K_2SO_4-K_2CO_3-H_2O$, $Na_2CO_3-Na_2WO_4-H_2O$, $BaCl_2-NaCl-H_2O$ и с двумя подсистемами **2-го** типа, таких как $K_2SO_4-KLiSO_4-H_2O$, $Li_2SO_4-KLiSO_4-H_2O$.

Трехкомпонентные водно-солевые системы, имеющие в качестве пограничных бинарных подсистем хотя бы одну, относящуюся к **2-му** типу, характеризуются наличием флюидной области, где никакое давление не может привести к разделению сверхкритического (СК) флюида на две равновесные фазы ($ж_1$ - $ж_2$ или г-ж). СК флюидные области существуют в двойных системах **2-го** типа при температурах между T_p и T_Q - температурами в конечных критических точках p (г=ж-тв) и Q ($ж_1=ж_2$ -тв). Если параметры точек p близки к параметрам критической точки чистой воды, то параметры точек Q отличаются существенно более высокими значениями температуры, давления и концентрации раствора.

В трехкомпонентных системах СК флюидные равновесия распространяются от двойной подсистемы **2-го** типа (если вторая - **1-го** типа) или от двух пограничных систем (если обе - **2-го** типа) в область тройных составов, где заканчиваются в результате возникновения моновариантных критических явлений г=ж-тв или $ж_1=ж_2$ -тв. Во всех тройных системах при увеличении температуры наблюдается уменьшение областей составов, где существуют СК флюидные равновесия. При этом могут возникнуть два варианта их завершения:

1 - Гомогенные флюидные растворы исчезают по достижении T_Q , что возможно при наличии в тройной системе равновесий $ж_1=ж_2$ -тв и отсутствии г=ж-тв при этой температуре, как в системах $K_2SO_4-K_2HPO_4-H_2O$, $K_2SO_4-K_2CO_3-H_2O$ и $Li_2SO_4-KLiSO_4-H_2O$.

2 - Флюидные равновесия сохраняются до некоторой температуры выше T_Q . При T_Q в двойной системе **2-го** типа появляются двух- и трехфазные равновесия, которые при повышении температуры распространяются в область тройных составов, где происходит объединение их с ранее существовавшей областью трехфазного равновесия любой природы, как $ж_1$ - $ж_2$ -тв (в системах $Na_2CO_3-Na_2WO_4-H_2O$ и $K_2SO_4-KLiSO_4-H_2O$), так и г-ж-тв (в системе $K_2SO_4-KCl-H_2O$ и $BaCl_2-NaCl-H_2O$).

Спецификой сверхкритических гетерогенных растворов является возможность непрерывного фазового перехода от газовой-жидких (например, г-ж) к жидкофазным (например, $ж_1$ - $ж_2$) растворам без возникновения более сложных равновесий (например, г- $ж_1$ - $ж_2$) при плавном изменении параметров состояния.

Все исследованные трехкомпонентные водно-солевые системы характеризуются наличием двух типов критических кривых в насыщенных растворах, имеющих различную природу (г=ж-тв и $ж_1=ж_2$ -тв), которые исходят из конечных критических точек двойных систем, p и Q , соответственно. При наличии в тройной системе пограничных подсистем разного типа (**1-го** и **2-го**) такие критические явления наблюдаются в исследованных системах только в растворах, насыщенных солью **2-го**

типа. В тройных системах с двумя подсистемами **2-го** типа существует по две критические кривые разной природы, где твердыми фазами являются разные соли. Критические кривые, начинающиеся в точках Q и завершающиеся в точках расслаивания тройной системы ($ж_1=ж_2-г-тв$), могут иметь температурный максимум, как в системах с различными типами пограничных подсистем (**1-го** и **2-го**), так и с одинаковым (**2-го**). При температурах выше этого максимума или выше T_Q (при отсутствии максимума) критические явления имеют место только в ненасыщенных растворах, и область существования двух равновесных растворов ($ж_1-ж_2$ или $г-ж$) является непрерывной, распространяясь от одной бинарной подсистемы до другой. Критические кривые, начинающиеся в точках p, направлены в сторону более высоких температур и либо завершаются равновесием $г=ж_1-ж_2-тв$ в тройной системе, либо объединяются с критическими кривыми $ж_1=ж_2-тв$ при максимальной температуре.

Особенностью критических явлений в тройных системах являются два типа нонвариантных критических равновесий

1. критические нонвариантные точки ($ж_1=ж_2=г$, $ж_1=ж_2-г-тв$ и $ж_1=г-ж_2-тв$), возникающие при пересечении моновариантных критических и некритических кривых,
2. двойные конечные (**Double critical end-points**) ($ж_1=ж_2-тв$, $г=ж-тв$, $ж_1=ж_2-г$) и двойные гомогенные (**Double homogeneous critical points**) ($ж_1=ж_2-тв \leftrightarrow г=ж-тв$) критические точки, которые возникают при экстремальными параметрах (температура, состав) непрерывных моновариантных критических кривых.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-03-00239 и гранта Президиума РАН № 7П2.

Литература:

1. Урусова М.А., Валяшко В.М., Григорьев И.М. Журн.неорган.химии, т.52, стр.456-470 (2007).
2. Урусова М.А., Валяшко В.М. Журн.неорган.химии, т.53, стр.660-672 (2008).
3. Урусова М.А., Валяшко В.М. Журн.неорган.химии, т.54, стр.818-830 (2009).
4. V.M.Valyashko, Fluid Phase Equil. v.290, №1-2, pp.80-87 (2010).
5. В.М.Валяшко, М.А.Урусова, Сверхкрит. флюиды: теория и практ., т.5, № 2, стр.28-44 (2010)
6. С.В.Макаев, Е.В.Малеева, Н.С.Иванова, М.А.Урусова, В.М.Валяшко, Тезисы докладов, IX Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу, Пермь, стр.211 (2010)