

РГБ ОД

7 4 1111 11111  
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
им. Н.С.КУРНАКОВА

---

на правах рукописи

ПЕТРЕНКО  
Сергей Витальевич

РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ МЕТОД  
ИССЛЕДОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАВНОВЕСИЙ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

02.00.04 - физическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

МОСКВА - 1993

Работа выполнена в лаборатории химии растворов и водно-солевых систем в ордене Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН

Научный руководитель:

доктор химических наук,  
заведующий лабораторией В.М.Валяшко

Официальные оппоненты:

доктор химических наук Б.Р.Чурагулов  
доктор химических наук В.П.Данилов

ведущая организация - Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет

Защита состоится "1" "июня" 1993 г.  
в 10 час. \_\_\_ мин. на заседании специализированного совета К.002.37.02 по защите кандидатских диссертаций в Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН по адресу: 117907, ГСП-I, г. Москва, Ленинский проспект, 31

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИОНХ РАН

Автореферат разослан "31" "июня" 1993 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета  
кандидат химических наук

 Э.Г.Жуков

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Равновесия растворимости в многокомпонентных водно-солевых системах являются традиционным предметом изучения физической и неорганической химии, поскольку многие важные природные и технологические процессы протекают в гетерогенных системах сложного состава.

Общепринятым способом изучения водно-солевых равновесий является экспериментальное построение диаграмм растворимости. Такой подход требует значительных затрат времени и труда, резко возрастающих с увеличением числа компонентов, и становится практически неприменимым для описания большинства реальных равновесий. В то же время существуют расчетные методы построения диаграмм растворимости систем любой сложности, основанные на использовании термодинамических характеристик сосуществующих фаз. При этом основные проблемы возникают при описании свойств фаз переменного состава, в частности концентрированных растворов электролитов. Среди предложенных в последнее время методов описания термодинамических свойств водных растворов в широком интервале концентраций наибольшее распространение получил подход К. Питцера, разработавшего на базе полуэмпирической ион-ионной модели уравнения, описывающие поведение термодинамических функций растворов любой компонентности на основе опытных данных по бинарным и тройным системам.

Эти уравнения уже используются для расчета равновесий растворимости в водно-солевых системах, но актуальной проблемой остается создание расчетно-экспериментального метода, позволяющего получать диаграммы растворимости многокомпонентных систем, выбирая оптимальные пути исследования применительно к конкретным ситуациям. Для этого все многообразие способов расчета необходимых термодинамических функций должно быть сведено в единую схему, объединенную общей логикой и позволяющую формулировать требования к исходной экспериментальной информации, способам ее обработки и вариантам проверки расчетных результатов. Создание такого метода позволит не только существенно сократить объем необходимых экспериментальных исследований, но и получать более достоверные и обширные результаты, чем отдельные экспериментальные измерения в многокомпонентных системах.

Целью работы являлась разработка общей схемы исследования диаграмм растворимости водно-солевых систем с использованием уравнений Питцера для термодинамических расчетов равновесий и минимального

объема экспериментальных определений, демонстрация различных вариантов применения расчетно-экспериментального метода для исследования диаграмм растворимости конкретных трех-, четырех- и пятикомпонентных систем, а также для получения термодинамических характеристик водных растворов электролитов и твердых фаз, включая двойные соли и твердые растворы.

Научная новизна Разработан расчетно-экспериментальный метод изучения диаграмм растворимости водно-электролитных систем с различным числом компонентов, включающий набор схем нахождения параметров модели и критерии для выбора оптимальной схемы в конкретных случаях, а также обратную связь между расчетными и экспериментальными исследованиями, позволяющий существенно сократить объем последних и повысить надежность получаемых данных.

Предложенным методом впервые изучены изотермы растворимости тройных и четверных систем с участием броматов натрия, калия и кадмия, нитратов и ацетатов иттрия, бария и меди при 25<sup>0</sup>С, полная изотерма растворимости пятикомпонентной системы Na, K, Mg//Cl, SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O при 90<sup>0</sup>С и получено количественное политермическое описание растворимости в этой системе при температурах 50-140<sup>0</sup>С.

Получены данные по свободной энергии образования двойных солей типа  $mX \cdot MgX_2 \cdot 6H_2O$ , где  $m - NH_4, K, Rb, Cs$ ,  $X - Cl, Br$ . Показано, что свободная энергия хлоркарналитов выше, чем соответствующих бромкарналитов, и эта величина возрастает в указанном ряду катионов.

Установлены корреляции между тройными параметрами Питцера и ионными радиусами.

Практическая ценность Разработаны алгоритмы и программы для нахождения параметров Питцера из экспериментальных данных и расчета фазовых равновесий и характеристик ненасыщенных и насыщенных многокомпонентных растворов электролитов при любом соотношении солевых компонентов, обеспечивающие использование методики расчетно-экспериментального исследования диаграмм растворимости водно-солевых систем.

Получены данные по свободной энергии образования двойных солей типа  $mX \cdot MgX_2 \cdot 6H_2O$ , где  $m - NH_4, K, Rb, Cs$ ,  $X - Cl, Br$  и твердых растворов между семигидратами сульфатов двухвалентных металлов (в системах  $MgSO_4 - NiSO_4 - H_2O$ ,  $MgSO_4 - ZnSO_4 - H_2O$ ,  $NiSO_4 - ZnSO_4 - H_2O$ ) и между безводными солями щелочных галогенидов (в системах  $KCl - RbCl - H_2O$ ,  $KBr - RbBr - H_2O$ ,  $KI - RbI - H_2O$ ,  $NH_4Cl - NH_4Br - H_2O$ ,  $RbCl - RbBr - H_2O$ ,

$\text{CaCl}_2\text{-CaBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ ), а также  $\text{MgCl}_2\text{-MgBr}_2\text{-H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$

Получен согласованный набор параметров Питцера и характеристик твердых фаз, для системы  $\text{Na, K, Mg//Cl, SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  в интервале температур  $50\text{-}140^\circ\text{C}$ . Это дает возможность моделирования природных рассолов морского генезиса, что необходимо при разработке и совершенствовании технологий их переработки.

#### **На защиту выносятся:**

- алгоритмы и программы расчетно-экспериментального метода исследования.

- Набор термодинамических характеристик жидкой и твердых фаз для расчета равновесий в "морской" пятикомпонентной системе  $\text{Na, K, Mg//Cl, SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  при температурах  $50\text{-}140^\circ\text{C}$

- изомеры растворимости

- пятикомпонентной системы, содержащей хлориды и сульфаты натрия, калия и магния при  $90^\circ\text{C}$ , ее четверных и тройных подсистем.

- четверных систем, состоящих из нитратов иттрия, бария и меди при  $25^\circ\text{C}$ ; броматов натрия, калия и кадмия при  $25^\circ\text{C}$ ; и их тройных подсистем.

- тройных систем, состоящих из хлоридов и сульфатов аммония, калия, рубидия и цезия при  $25^\circ\text{C}$

- тройных систем, состоящих из хлоридов и бромидов аммония, калия, рубидия или цезия с магнием при  $25^\circ\text{C}$

- термодинамические характеристики двойных солей карналлитового типа  $\text{mX.mgX}_2.6\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{m} - \text{NH}_4, \text{K, Rb, Cs}$ ,  $\text{X} - \text{Cl, Br}$ .

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 18 печатных работ, среди них 9 статей и 9 тезисов докладов на Всесоюзных и международных конференциях.

**Апробация работы** Основные результаты работы докладывались на V Всесоюзной школе "Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий" (Новосибирск, 1985), VII Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу (Фрунзе, 1988), научной конференции ИОНХ РАН (1990), Менделеевской дискуссии (Ленинград, 1991), Международной конференции по химии моря (Варна, 1991), Международном симпозиуме по калориметрии и химической термодинамике (Москва, 1991), V Международном симпозиуме по явлениям растворимости (Москва, 1992). По теме диссертации прочитаны две лекции в ИОНХ Болгарской академии наук (София, 1989 и 1992 гг.).

Объем работы Диссертация объемом 165 страниц состоит из введения, 8 глав, выводов и включает 42 рисунков и 34 таблиц. Список литературы включает 119 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы, определена цель исследований и дана краткая характеристика работы.

##### Литературный обзор

Первая глава посвящена проблемам термодинамических расчетов равновесий растворимости. Известно, что для этого необходимо иметь возможность описания химических потенциалов твердой и жидкой фазы во всей области их существования. Потенциал твердой фазы постоянного состава – величина, зависящая только от температуры, и может быть выражена через произведения растворимости ( $SP$ ). Потенциал жидкой фазы зависит от концентрации и состава раствора и может быть выражен через коэффициенты активности компонентов.

Первый раздел главы рассматривает существующие методы расчета коэффициентов активности электролитов в водных растворах. Анализируются концентрационные ограничения и точность описания экспериментальных данных различными моделями. В результате проведенного анализа делается вывод, что модель Питцера является оптимальной для количественного описания термодинамических свойств широкого круга водно-электролитных растворов до высоких концентраций.

Во втором разделе подробно рассматривается эта модель, ее параметры и способы их нахождения из экспериментальных данных, а также ее применение для описания различных систем. Описываются ограничения, присущие модели и возможности ее использования для расчета равновесий.

##### Расчетно-экспериментальный метод

Вторая глава посвящена описанию расчетно-экспериментального метода исследования диаграмм растворимости.

Принципиальная возможность расчета растворимости хорошо растворимых солей появилась сравнительно недавно, когда были предложены достаточно сложные полуэмпирические зависимости, описывающие поведение растворов в широком интервале концентраций.

Наиболее удачным уравнением такого рода, как было отмечено в гл. I, является модель Питцера, которая опробована для широкого круга

систем при описании различных термодинамических свойств. Особо необходимо отметить работы В.К.Филиппова с сотрудниками и американских ученых - Харви, Вира, Мюллер и др., выполнивших специальные исследования по проверке применимости уравнений Питцера для описания диаграмм растворимости и сопоставлению расчетных данных с результатами экспериментальных измерений. По сути, именно эти работы определили основы расчетно-экспериментального метода. В статьях ленинградской школы намечены также некоторые пути реализации этого метода, хотя их пионерские работы завершались не небольшим проверочным опытом, а полным экспериментальным изучением системы.

Отличительной чертой предлагаемого метода является многообразие вариантов получения конечных результатов и итеративное компьютерное моделирование при проведении экспериментальной работы с целью минимизации последней. Общий алгоритм метода содержит различные пути определения параметров модели и критерии для использования тех или иных путей. При этом расчет и эксперимент выступают как равноправные и взаимодополняющие способы получения достоверной информации.

#### Алгоритм расчетно-экспериментального метода

Для моделирования водно-солевой системы необходимо иметь: -бинарные параметры Питцера для всех бинарных подсистем; -тройные параметры Питцера для всех тройных подсистем; -химические потенциалы всех твердых фаз, выраженные в виде  $\ln a^s$ . Если эти три составляющие найдены и получен согласованный набор их значений, то может быть проведен количественный расчет диаграммы растворимости и определены термодинамические характеристики растворов любого состава. Способы расчета и взаимопроверки указанных величин и составляют суть предлагаемого алгоритма расчетно-экспериментального метода.

На рис. I приведена схема получения и согласования термодинамических характеристик системы, необходимых для расчета диаграммы растворимости.

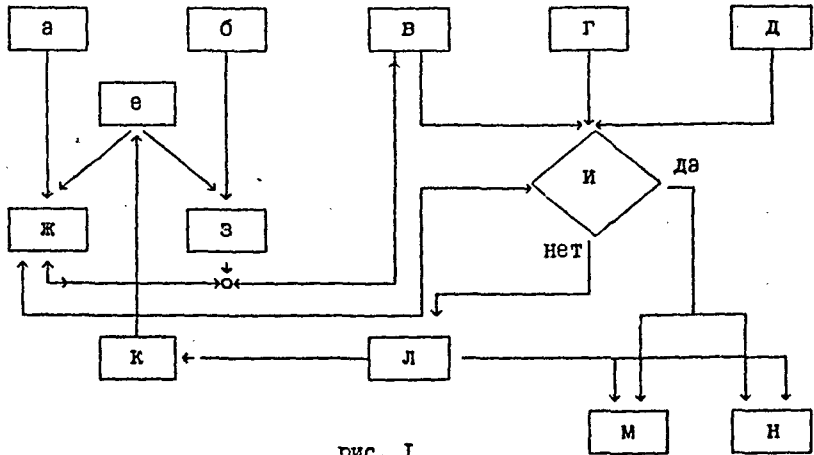


рис. I

### Описание схемы общего алгоритма

Схема общего алгоритма одинакова по внутренней структуре для бинарных и тройных систем. Исходными данными являются экспериментальные данные по термодинамическим свойствам жидких и твердых фаз, либо литературные данные по параметрам Питцера и  $\ln SP$  твердых фаз. Выходными данными являются соответствующие (бинарные или тройные) параметры Питцера и  $\ln SP$  твердых фаз.

### Бинарные системы

Возможными исходными данными в этом случае являются: а) - стандартные термодинамические функции твердой фазы и ионов в водном растворе; б) - термодинамические функции ненасыщенных растворов (осмотический коэффициент, коэффициент активности компонента, давление пара воды над раствором и т.д.); в) растворимость твердой фазы; г) - литературные данные по параметрам Питцера и д) - литературные данные по  $\ln SP$  твердой фазы. Эти данные могут присутствовать как в полном объеме, так и частично.

В первом случае из-за информационной избыточности данных возможно их согласование, проверка и отбраковка.

Если набор данных информационно достаточен, но не избыточен, возможен только один вариант расчета параметров. Этот случай реализуется при наличии двух типов исходных данных из пяти возможных, а имен-



но:  $a+b$ ,  $a+g$ ,  $b+d$ ,  $b+v$ ,  $v+g$ ,  $g+d$ . В случае информационной недостаточности приходится прибегать к приближенным оценкам недостающих данных (пункт е) или к экспериментальным определениям (л).

Исходная информация ( $a, b, v, g, d$ ) может обрабатываться и сравниваться различными путями, в зависимости от набора имеющихся данных. Положения, обозначенные "ж" и "з" - промежуточные значения  $\ln sP$  и бинарных параметров соответственно, которые рассчитываются различными способами, сравниваются и переопределяются, пока не будут найдены их окончательные величины ("м" и "н").

Наиболее частый случай - недостаток данных.

Бинарные параметры можно оценить различными способами:

1) Если есть данные по растворимости в двойных и тройной системе, бинарные параметры могут быть найдены из этих данных.

2) Для расчетов можно использовать параметры Питцера для близкого химического соединения.

3) Предварительно оценить параметры уравнения Питцера можно с помощью известных параметров уравнения Бромли для отдельных ионов, по которому рассчитываются значения коэффициента активности электролита при различных концентрациях. Эти данные используют как экспериментальные для нахождения параметров Питцера.

4) Возможна также грубая оценка параметров Питцера для однозарядных ионов по ионным радиусам катиона и аниона.

На основе этих оценок вычисляются бинарные параметры Питцера "ж". Если известна также растворимость твердой фазы ( $v$ ) или  $\Delta G$  образования твердой фазы ( $a$ ), то может быть найдена величина  $\ln sP(z)$ . Если данные ( $v$ ) или ( $a$ ) отсутствуют, то проведение эксперимента для получения их является обязательным.

Для проверки может быть получено ограниченное число экспериментальных данных "л", как по растворимости, так и по свойствам жидкой фазы, например изопиестические измерения. По результатам экспериментальной проверки либо производится уточнение ( $к$ ) предположений и допущений, легших в основу приближенных оценок, и повторяется весь цикл, либо промежуточные значения параметров принимаются за окончательные. Схематично это может быть выражено:  $e-z+v-j-i-l-k-e-z+v-j-i-m-n$ . После установления выходных величин может быть проведен расчет отсутствующих исходных данных:  $m+n-a, b, v$ .

### Тройные системы

При работе с тройными системами используются бинарные параметры и  $\ln SP$  простых солей, найденные на предыдущем этапе. На схеме они не показаны.

Обозначения на схеме общего алгоритма те же, но в приложении к тройной системе. Так, исходные данные а) - стандартные термодинамические функции двойных солей, возникающих в тройной системе; б) - свойства ненасыщенных тройных растворов, в) - растворимости в тройной системе, причем могут быть известны как полные изотермы, так и их отдельные точки, г) - тройные параметры Питцера и д) - произведения растворимости двойных солей, образующихся в тройной системе. Пути использования исходной информация (а, б, в, г, д) сходны с таковыми для бинарных систем. В случае недостаточности данных для расчета тройных систем используются приближенные оценки тройных параметров (ж) или  $\ln SP$  двойных солей (з).

Тройные параметры могут быть найдены: - из данных по растворимости; - рассчитаны в предположении, что система подчиняется правилу Эдановского; - приняты нулевыми; - оценены по аналогии с другими системами.

Произведения растворимости двойных солей могут быть найдены из данных по растворимости, в том числе и одновременно с тройными параметрами. Если двойные соли не образуются, пункт в общей схеме формально остается, но является "пустым". При отсутствии данных по растворимости или  $\Delta G$  образования двойных солей (если известно, что в данной системе они образуются), так же как и в бинарных системах, необходимо проведение экспериментальных определений.

После нахождения выходных значений тройных параметров и  $\ln SP$  двойных солей, проводится расчет диаграммы растворимости и экспериментальная проверка. Вариантов экспериментальной проверки растворимости в тройной системе значительно больше, чем в бинарной. Возможна проверка неинвариантных точек, точек на линиях моновариантного равновесия или растворимости двойных солей в воде. Наиболее информативными являются неинвариантные точки на диаграмме растворимости, поскольку они позволяют проверять (или получать)  $\ln SP$  сразу двух солей. В случае несоответствия расчета и эксперимента уточняются исходные данные и проводится новый цикл расчет-эксперимент.

### Многокомпонентные системы

Расчет многокомпонентных систем производится, когда найдены бинарные и тройные параметры и не требует дополнительных данных, если в исследуемой системе не возникает новых твердых фаз. В общем случае целесообразен априорный расчет диаграммы растворимости с экспериментальной проверкой полученных результатов в отдельных узловых точках. При этом следует иметь в виду, что расчет многокомпонентных систем базируется на данных, аккумулирующих обширную экспериментальную информацию по разнообразным свойствам систем низших размерностей, причем эти сведения согласованы в рамках одной теоретической модели. В то же время экспериментальные данные по многокомпонентным системам могут содержать как случайные погрешности, так и ошибки, связанные с проблемой достижения равновесия и установления стабильных ассоциаций. Поэтому при несовпадении расчетной и экспериментальной величины возможны следующие варианты оценки ситуации:

а) - несоответствие фазовых ассоциаций - принятой при расчете и полученной экспериментально. Тогда нужно пересчитать диаграмму для нового набора твердых фаз. Таких случаев можно избежать, если пользоваться алгоритмом расчета диаграмм растворимости многокомпонентных систем, приведенным ниже. Если и при применении этого алгоритма расчетные и экспериментальные фазовые ассоциации различаются, а бинарные и тройные системы хорошо согласуются с экспериментом, то полученные опытные данные могут относиться к метастабильным равновесиям или быть неточными.

б) - появление новой твердой фазы, которая не была учтена при расчете - двойной (тройной) соли или твердых растворов. В таком случае нужно найти  $\ln SP$  новой соли из растворимости и повторить расчет. Для твердых растворов построение диаграммы растворимости становится проблематичным, поскольку химический потенциал твердой фазы из постоянной величины превращается в переменную, что требует применения специальных методик оценки химического потенциала твердой фазы в зависимости от ее состава.

в) - несовпадение рассчитанных и экспериментальных концентраций компонентов. При хорошем согласии расчета и эксперимента в двойных и тройных подсистемах и отсутствии новых твердых фаз такое несовпадение может указывать на неточности в эксперименте.

### Нахождение стабильной диаграммы

При расчете изотермы растворимости выбор парагенезиса производится до начала расчетов. В случае трех-четырех компонентных систем сделать это сравнительно легко, но с ростом размерности системы количество вариантов увеличивается и зачастую невозможно априори предпочесть один вариант другому. Тогда можно предложить следующий способ расчета диаграммы растворимости  $n$ -компонентной системы с одновременным нахождением парагенезиса:

- из неинвариантной точки одной из диаграмм растворимости размерности  $n-1$  (для случая трехкомпонентной системы - из бинарной), для которой известны сосуществующие фазы (предполагается, что диаграммы растворимости всех подсистем уже исследованы), делается шаг по  $n$ -му компоненту (отсутствовавшему в системе низшей размерности) и вычисляется точка на моновариантной кривой.

- проверяется условие насыщения для каждой из твердых фаз, существующих в этой системе.

- если это условие выполняется - неинвариантное равновесие найдено и сосуществующие твердые фазы определены; если не выполняется, то вычисляется следующая точка на кривой моновариантного равновесия, до тех пор, пока насыщение не будет достигнуто.

Найдя таким образом все моно- и неинвариантные равновесия, мы определим диаграмму растворимости системы, не задаваясь предварительно парагенезисом. По сути, этот способ аналогичен нахождению сосуществующих твердых фаз прямой минимизацией энергии Гиббса в системе, с тем отличием, что к минимуму энергии мы приближаемся последовательно, в процессе построения диаграммы и не нуждаемся в рассмотрении системы уравнений материального баланса.

### Программное обеспечение

В третьей главе рассматривается программное обеспечение, созданное автором для реализации расчетно-экспериментального метода. Универсальный программный комплекс "ПИТЦЕР" включает в себя следующие программные единицы:

- PI T2 - программа расчета бинарных параметров Питцера из исходных данных. Реализует путь (0-3-и-n) в общем алгоритме метода. В качестве исходных могут быть использованы данные как по коэффициентам активности электролитов, так и по осмотическому коэффициенту раствора

(активности воды). Допускается обработка нескольких массивов данных одновременно, производится расчет среднеквадратичной ошибки  $\sigma$ , предусмотрено удаление "выпадающих" точек и повторная обработка. Коэффициенты уравнений Питцера находятся при помощи линейного МНК.

РІТЗ - программа нахождения тройных параметров Питцера как из экспериментальных данных (б-з-и-н), так и с использованием правила Здановского (е-з-и-н). Тройные параметры находятся линейным МНК. РІТ - Программа для работы с n-компонентными системами. позволяет производить расчет диаграмм растворимости (г-д-и-м-н-р), нон- и моновариантных равновесий, коэффициентов активности электролитов и осмотического коэффициента раствора (г-д-и-м-н-п) при любых соотношения компонентов. Процедура поиска основана на итерационной формуле Ньютона-Рафсона с нормированием величины шага в окрестностях решения.

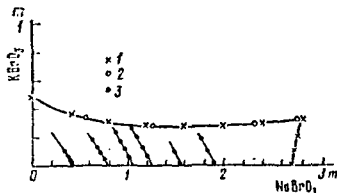
В главе приведено детальное описание программных единиц.

#### Изотермы растворимости водно-солевых систем

В четвертой главе приводится подробное описание применения различных путей в общем алгоритме предлагаемого метода на примерах исследования изотерм растворимости тройных и четверных систем. Экспериментальные исследования выполнялись высококвалифицированными химиками, сотрудничавшими с автором - к.х.н. И.М.Каратаевой, к.х.н. Т.А.Носовой, к.х.н. Н.А.Буйневич, к.х.н. И.М.Свищевым, к.х.н. Е.В.Коробковой, к.х.н. С.Тепавичаровой, н.с. Хр.Христовым. Поэтому использованные экспериментальные методики не описываются. Мы не будем также останавливаться на подробном описании полученных фазовых диаграмм и анализе их строения с точки зрения химического состава. Основное внимание представляется целесообразным обратить на методические вопросы, связанные с использованием расчетно-экспериментального метода применительно к разнообразным системам.

Случай достаточного набора исходных данных для моделирования (б-ж-з-е-в-и-л-м-н) показан на примере системы  $\text{Na}_2\text{K}/\text{BrO}_3\text{-H}_2\text{O}$  [1]. На основании имевшихся бинарных параметров и данных о ненасыщенных тройных растворах рассчитана диаграмма растворимости; единственным допущением являлось отсутствие новых твердых фаз в тройной системе. Ограниченная экспериментальная проверка (4 точки) показала правильность наших допущений и согласованность исходных данных.

Несмотря на то, что экспериментально определенные изоактиваты воды прямолинейны, параметры, оцененные с помощью правила Здановского,

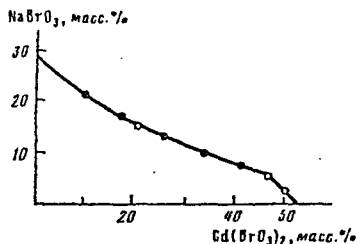


Изотерма растворимости в системе  $\text{NaBrO}_3 - \text{KBrO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ : 1 — расчетные данные; 2 — экспериментальные; 3 — изоактиват

не позволяли правильно рассчитать диаграмму растворимости. Это связано с большой разницей в растворимости компонентов в системе, в связи с чем изоактиваты, проведенные по правилу Здановского, охватывают лишь область малых концентраций. Поэтому один из критериев возможности применения этого правила к оценке тройных параметров — растворимость компонентов должна быть одного порядка.

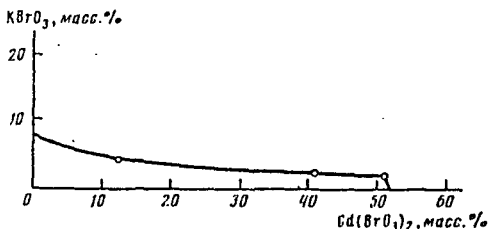
В системе  $\text{Na, Cd} // \text{BrO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  набор исходной информации был неполным. Имелись лишь бинарные параметры и никаких данных по тройной системе. Для оценки тройных параметров мы использовали правило Здановского.

В данной системе растворимость компонентов одного порядка. Ограниченная экспериментальная проверка (3 точки) показала корректность наших допущений (отсутствие новых твердых фаз; прямолинейность изоактиват) и полученных параметров. Этот путь можно представить как (е-ж-з-в-и-л-м-н).



Изотерма растворимости  $25^\circ\text{C}$  системы  $\text{NaBrO}_3 - \text{Cd}(\text{BrO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$

Система  $\text{K, Cd} // \text{BrO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  обладала тем же набором исходной информации, но растворимость ее компонентов в воде различается на порядок. Поэтому было испробовано два различных способа приближенной оценки тройных параметров — нулевые приближения и

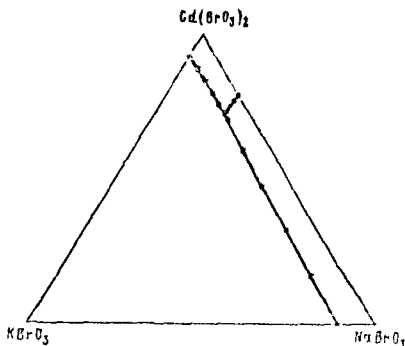


Изотермы растворимости  $25^\circ\text{C}$  системы  $\text{KBrO}_3 - \text{Cd}(\text{BrO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$

правило Здановского (е-ж-з-в-и-л-к-е-ж-з-в-и-м-н). Экспериментальная проверка невариантной точки показало применимость параметров, найденных по правилу Здановского. Таким образом этот пример показывает, что и в системах с сильно различающимися растворимостями компонентов правило Здановского также может быть применено для приближенной оценки тройных параметров.

Диаграмма растворимости четырехкомпонентной системы  $\text{Na}, \text{K}, \text{Cd} // \text{BrO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ , рассчитанная с использованием термодинамических характеристик, полученных при анализе данных по тройным системам, не потребовал применения приближений, поскольку все параметры модели Питцера и характеристики твердых фаз для тройных систем были найдены. Достоверности рассчитанной диаграммы растворимости четырехкомпонентной системы получены в результате экспериментального подтверждения растворимости компонентов в невариантной точке. Результаты приведены на рис.5.

четырехкомпонентной системы



Изотерма растворимости 25°С системы  $\text{KBrO}_3 - \text{NaBrO}_3 - \text{Cd}(\text{BrO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$

Исследование тройных и четверных систем, состоящих из нитратов и ацетатов иттрия, Гафия и меди при 25°С, преследовало ту же цель - проверка и отработка различных путей в схеме общего алгоритма расчетно-экспериментального метода и способов приближенных оценок для разных систем. Изученные системы используются для криохимического метода синтеза ВТСН-материалов.

Для системы  $\text{Y}, \text{Cu} // \text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  (рис.6) имелись бинарные параметры и

некоторые экспериментальные данные по растворимости в тройной системе. Тройные параметры были получены из данных о бинарных системах с использованием правила Здановского. Мы проверили состав равновесной твердой фазы, так как известно, что при температуре ниже  $24,5^{\circ}\text{C}$  кристаллизуется трехводный нитрат меди, а при более высокой температуре – шестиводный. Для этого рассчитали ветви кристаллизации трех- и шестиводного нитрата меди. Оказалось,

что имеющиеся экспериментальные данные соответствуют шестиводному кристаллогидрату. Полученная экспериментально твердая фаза была изучена способом ДТА, который подтвердил расчетные результаты.

Показанный способ уточнения состава твердой фазы может быть полезен при анализе возможных вариантов фазовых ассоциаций в сложных системах, а также для различения стабильных и метастабильных твердых фаз.

В системах  $\text{Y, Ba} // \text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cu, Ba} // \text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  (рис.7) тройные параметры были найдены из имеющихся данных по растворимости (использовался путь: В-з-ж-и-л-м-н) в двойных и тройных системах.

Полученные параметры позволили построить диаграмму растворимости четырехкомпонентной системы, которая оказалась простого эвтонического типа. Таким образом, при использовании минимального объема экспериментальных

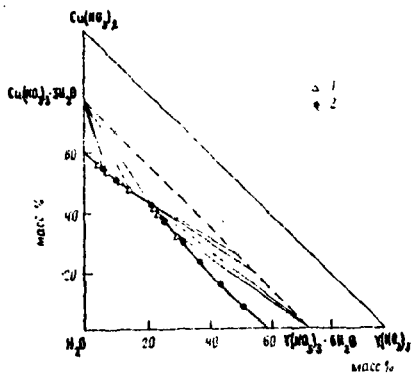
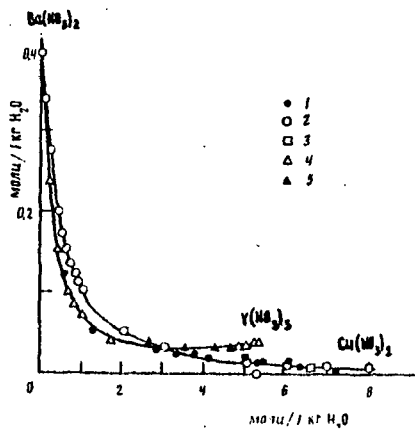


Диаграмма растворимости в системе  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^{\circ}\text{C}$ . 1 - эксперимент; 2 - расчет

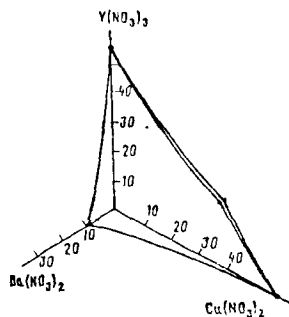


Высолование нитрата бария нитрата иттрия и меди. Система  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ : 1 - экспериментальные данные; 2 - расчет; 3 - эксперимент. Система  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 - \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ : 4 - расчет; 5 - эксперимент



данных по растворимости в двойных и тройных системах удалось определить концентрации компонентов насыщенных растворов при заданном соотношении катионов (1:2:3), соответствующих составу шихты для криохимического синтеза ВТСП-материалов.

Диаграмма растворимости системы  $Y(NO_3)_3 - Ba(NO_3)_2 - Cu(NO_3)_2 - H_2O$  при  $25^\circ C$



Для оценки изменения растворимости солей при замене аниона в этой системе мы провели приближенный расчет для пятикомпонентной системы  $Y, Ba, Cu//NO_3, CH_3COO - H_2O$  при  $25^\circ C$ . Поскольку требовалась грубая предварительная оценка, мы использовали лишь бинарные параметры, без учета тройных и в предположении, что новые твердые фазы не образуются.

Расчет показал, что при замене половины нитрат-ионов на ацетат-ионы суммарное содержание компонентов в насыщенном растворе при заданном соотношении катионов (1:2:3) возрастает почти вдвое, что делает перспективным применение этой системы в синтезе ВТСП. Поэтому мы стали изучать системы, включающие ацетаты иттрия, бария и меди.

Применение различных приближенных оценок и разумное планирование эксперимента позволили обойтись минимальным количеством опытных измерений, что было весьма актуально из-за сложности экспериментальной работы в этих системах. Так, для нахождения бинарных параметров ацетата иттрия, оказалось достаточным измерить активность воды при четырех концентрациях.

Были найдены бинарные и тройные параметры и рассчитаны диаграммы растворимости тройных систем. Одна из них ( $Cu, Ba/CH_3COO - H_2O$ ) была подтверждена экспериментально. Для двух остальных экспериментальной проверки не проводилось.

Таким образом, изучение упомянутых тройных и четверных систем позволило проверить различные схемы моделирования диаграмм растворимости в общем алгоритме расчетно-экспериментального метода. Полученные данные имеют практическую ценность для разработки и оптимизации технологий получения ВТСП-материалов.

#### Система $Na, K, Mg//Cl, SO_4 - H_2O$ при температуре $50-140^\circ C$

В отличие от предыдущих систем, где было недостаточно исходных

данных для построения модели системы, в пятой главе описывается применение расчетно-экспериментального метода в случае избыточности имеющейся информации, что позволяет ее взаимопроверку и согласование.

Большой объем данных как по свойствам бинарных и тройных систем, так и по параметрам жидкой и твердой фаз имеется в литературе для пятикомпонентной "морской" системы  $\text{Na, K, Mg} // \text{Cl, SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при температурах 50–140°C. Эта система служит основой при разработке технологий переработки океанической воды и природных солей морского генезиса. Однако, несмотря на значительное количество экспериментальных данных, их все же далеко не достаточно для построения полной диаграммы растворимости этой системы в широком интервале температур. Эта задача была решена с использованием расчетно-экспериментального метода.

Информационная переопределенность системы в общей схеме алгоритма расчетно-экспериментального метода позволила осуществить согласование имеющихся данных. Последовательность действий при обработке имеющихся данных можно схематически записать (а-б-в-г-д-и-ж-з-и-м-н).

В настоящее время существует аналитическое описание всех изотермических равновесий в этой системе при температурах 25 (Харви и Вир), 30 (Н.Е. Шестаков) и 50°C (Е.В. Коробкова), а также некоторых равновесий при более высоких температурах (Питцер, Пабалан). Нашей задачей являлось получение набора параметров и характеристик твердых фаз, с использованием которых можно рассчитывать все существующие равновесия в пятикомпонентной системе и ее подсистемах при любой температуре от 50 до 140°C.

Данные по двойным и тройным параметрам Питцера, необходимые для расчета равновесий в системе  $\text{Na, K, Mg} // \text{Cl, SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при различных температурах, опубликованы разными авторами (Мюллер, Питцер, Холмс и Месмер). Однако в ряде случаев значения параметров одних и тех же систем, рекомендуемые в разных статьях, различны.

Выбор оптимальных значений параметров осуществлялся нами путем сопоставления рассчитанных величин растворимости со справочными экспериментальными значениями (что соответствует пути г-а-ж-в-и-м-н в общем алгоритме расчетно-экспериментального метода). При таком сопоставлении одновременно проверялось качество и согласованность описания как избыточных термодинамических функций раствора, так и характеристик твердых фаз.

Тройные параметры Питцера для хлоридных и хлоридно-сульфатных систем, входящих в морскую систему, приведены Питцером. Данные для соответствующих сульфатных систем в литературе отсутствуют. Они были получены нами при применении расчетно-экспериментального метода.

Нахождение тройных параметров ( $\psi$ ) сульфатных систем усложнялось отсутствием данных по термодинамическим характеристикам двойных солей, кристаллизующихся в них. Поэтому значения  $\psi$  и  $\ln SP$ , определялись одновременно методом итераций (е-в-ж-з-и-в-ж-з-...м-н).

Полученные данные в сочетании с проверенными и отобранными литературными, образуют согласованный набор термодинамических характеристик жидких и твердых фаз, предоставляющий исчерпывающую информацию для расчета растворимости любых солей в системе  $Na, K, Mg // Cl, SO_4 - H_2O$  при температурах 50-140°C. Примером такого расчета может служить

полная диаграмма растворимости  
системы  $Na, K, Mg // Cl, SO_4 - H_2O$  при 90°C.

Диаграммы растворимости всех пограничных четырехкомпонентных систем, образующих пятикомпонентную систему, показаны на рис. 9, где можно видеть согласие расчетных моновариантных кривых и их пересечений (инвариантные точки) с имеющимися экспериментальными данными.

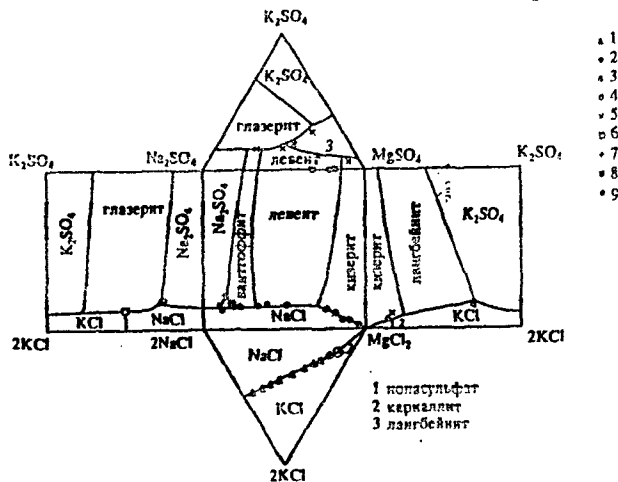
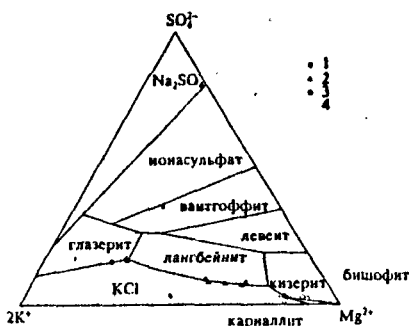


Рис. 9 Диаграммы растворимости четырехкомпонентных систем, образующих пятикомпонентную систему  $Na, K, Mg // Cl, SO_4 - H_2O$  при 90°C в проекции Иенкса. Ленин - расчет; точки - экспериментальные данные: W. Feit, K. Przibyllo, 1909 (1); Autenrieth, 1960 (2); Лукьямова, Полюзов, 1960 (3); Precht, 1881 (4); D'Ans, 1915 (5); Serowy, 1923 (6); Соловьев, 1956-1958 (7); Archibald, Oale, 1924 (8); W. Blandale, 1924 (9).

Наибольшие расхождения в результатах самих экспериментальных исследований при повышенных температурах наблюдаются для системы  $\text{Na, K, Mg} // \text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ . При  $90^\circ\text{C}$  Д'Ансом были установлены эвтонические равновесия со следующими ассоциациями твердых фаз: глазерит - левеит - вантгофит и глазерит - левеит - лангбейнит. В более поздней статье Солиева и Горощенко для той же системы при  $100^\circ\text{C}$  в невариантных эвтонических равновесиях обнаружены иные ассоциации солей: левеит - вантгофит - лангбейнит и глазерит - вантгофит - лангбейнит.

Целью нашего расчета было установление термодинамически стабильного парагенезиса, поскольку экспериментальные данные противоречивы. Использовался метод определения стабильных равновесий, описанный во второй главе. Рассчитанная таким образом диаграмма растворимости оказалась согласующейся с парагенезисом, установленным Д'Ансом.

Проекция поверхностей сокристаллизации галита с другими солями на плоский треугольник составов  $2\text{K}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$  (рис.10) дает



Проекция диаграммы растворимости системы  $\text{Na, K, Mg} // \text{Cl, SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при  $90^\circ\text{C}$  в области насыщения галитом на треугольник составов  $2\text{K}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$ . Линии - расчет; точки - экспериментальные данные: Aulenrieth, 1971 (1); Aulenrieth, 1955 (2); Serow, 1923 (3); Коробкова Е. В.

возможность сравнить результаты расчетов пятикомпонентных равновесий с литературными и новыми экспериментальными данными для  $90^\circ\text{C}$ , полученными к.х.н. Е.В.Коробковой (Институт Галургии, г. Санкт-Петербург). Видно хорошее согласие опытных и расчетных величин.

Изотерма  $90^\circ\text{C}$  не относится к числу "опорных" температур, которые изучены наиболее подробно и данные по которым использовались нами для расчета и корректировки термодинамических характеристик. Поэтому

построение изотермы растворимости при 90°C и нанесение на нее экспериментальных точек является проверкой качества рекомендуемых нами данных и политермических зависимостей.

### Расчет свободной энергии образования двойных солей

Расчетно-экспериментальный метод может быть применен не только для построения диаграмм растворимости, но и для нахождения термодинамических характеристик отдельных фаз с использованием данных по гетерогенным равновесиям. Особенно актуальным такое применение метода представляется для нахождения энергий образования двойных солей из данных по растворимости в тройных системах. Такое применение метода описывается в шестой главе.

Эта величина важна как характеристика твердой фазы. Ее экспериментальное определение достаточно трудоемко и такие данные существуют лишь для небольшого количества солей. В то же время в литературе приведены данные по растворимости для большого количества систем, в которых образуются двойные соли. Из этих данных без дополнительных экспериментальных исследований могут быть найдены термодинамические характеристики двойных солей.

Рассчитав параметры модели Питцера и характеристики твердых фаз, с использованием экспериментальных данных по растворимости в тройных системах, находится  $\ln SP$  двойных солей. Используя эту величину, можно найти изменение избыточной энергии Гиббса системы в реакции образования двойной соли из простых:  $\Delta_r G^{ex} = -RT (\ln SP^D - \sum_i \ln SP_i^S)$ , где  $\ln SP^D$  - логарифм произведения растворимости двойной соли,  $\ln SP_i^S$  - простых солей. В общем алгоритме (рис. I) такой путь имеет обозначение (в-е-ж-з-в-и-м-н-а).

Мы применили этот способ к ряду бром- и хлоркарналлитов в системах  $Me, Mg/X - H_2O$ , где  $Me - NH_4, K, Rb, Cs$ ,  $X - Cl, Br$ . Оказалось, что энергия образования хлоркарналлитов выше, чем соответствующих бромкарналлитов, и ее величина повышается по мере увеличения размера катиона. Сравнительная простота такого определения позволяет включить его в качестве естественной процедуры в общую схему расчетно-экспериментального метода и проводить параллельное определение термодинамических характеристик двойных солей и построение диаграмм растворимости.

## Расчет свободной энергии образования твердых растворов

Расчетно-экспериментальный метод может быть использован не только для систем с твердыми фазами постоянного состава, но и для твердых растворов. В седьмой главе описывается расчет энергий образования твердых растворов в тройных водно-солевых системах.

Объем имеющихся в литературе данных по энергии образования твердых растворов весьма ограничен. Экспериментальное измерение термодинамических характеристик, необходимых для вычисления  $G_{mix}$ , достаточно трудоемко и не дает надежных результатов из-за малости наблюдаемой величины. Способы ее нахождения из данных по растворимости и изопиестических измерений насыщенных растворов, находящихся в равновесии с твердой фазой, исследовали еще в начале 50-х годов Маккой и Вайлас. Они применяли соотношения Маккея и Перринга для нахождения коэффициентов активности компонентов твердого раствора. Предложенная позже методика Сторонкина-Шульца также требует трудоемкого изопиестирования растворов, находящихся в равновесии с твердой фазой, что может привести к большой погрешности. За счет большого времени установления равновесия в твердом растворе, зачастую измерения относятся к метастабильным составам твердой фазы. Как показывает анализ имеющихся данных, разброс величины  $G_{mix}$ , определенной этими способами, достигает 15%.

Методика, предложенная Филипповым с сотр., использует модель Питцера для описания активности компонентов в насыщенных растворах. Поэтому для нахождения  $G_{mix}$  достаточно данных по растворимости.

Для проверки этих соотношений мы провели расчет  $G_{mix}$  для ряда систем, для которых имеются литературные данные по определению энергии образования традиционными методами.

Мы исследовали системы с образованием непрерывного ряда твердых растворов между семигидратами сульфатов двухвалентных металлов ( $MgSO_4 \cdot nH_2O$ ,  $MgSO_4 \cdot ZnSO_4 \cdot nH_2O$ ,  $nH_2O$ ) и между безводными солями щелочных галогенидов ( $KCl \cdot RbCl \cdot nH_2O$ ,  $KBr \cdot RbBr \cdot nH_2O$ ,  $KI \cdot RbI \cdot nH_2O$ ,  $nH_2O$ ,  $NI_4Cl \cdot nH_2O$ ,  $NI_4Br \cdot nH_2O$ ,  $RbCl \cdot RbBr \cdot nH_2O$ ,  $CsCl \cdot CsBr \cdot nH_2O$ )

В схеме общего алгоритма расчетно-экспериментального метода использованный путь обозначен (в-е-ж-з-в-и-м-н-а). Найдено, что сульфатные системы обнаруживают отрицательное отклонение от идеальности, тогда как для систем типа  $MeX \cdot Me'X \cdot nH_2O$  и  $MeX \cdot Me'X' \cdot nH_2O$  отклонение положительное. Полученные величины хорошо согласуются с литературными данными.

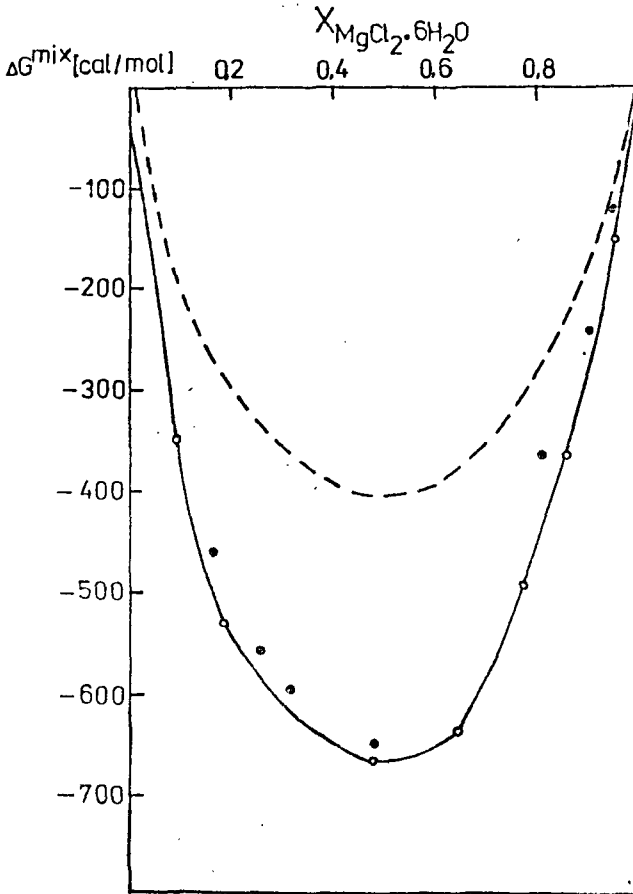
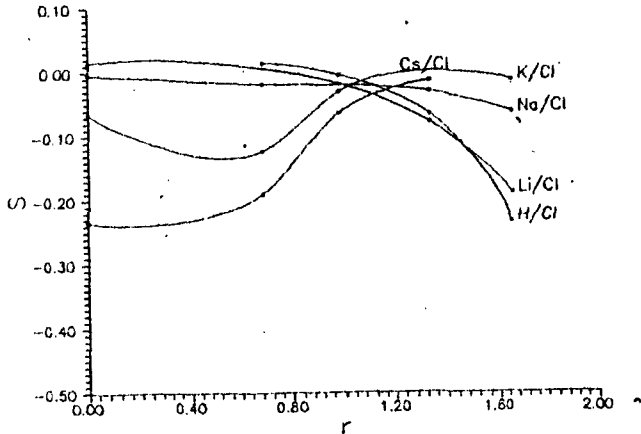


рис. II

После того, как этот способ расчета был проверен на изученных ранее системах, мы применили его к системе  $MgCl_2-MgBr_2-N_2O$ , в которой также образуется непрерывный ряд смешанных кристаллов. Для этой системы существовали экспериментальные данные по растворимости, но энергия образования смешанных кристаллов ранее не изучалась. Рассчитанные значения  $\sigma_{mix}$  приведены на рис. II.

### Рассмотрение тройных параметров

В восьмой главе проводится рассмотрение тройных параметров в зависимости от радиусов ионов, составляющих тройную систему. По отдельности тройные параметры не дают корреляций с этими величинами. Однако, если рассматривать их суммарный вклад  $s = (\epsilon_{MN} + m_X \psi_{MNX})$  в уравнение Питцера для тройных систем  $mX-nX-n_2O$ , нормированный на определенную концентрацию общего иона  $m_X$ , то прослеживаются некоторые закономерности. Так, если зафиксировать два иона и откладывать величину  $s$  в зависимости от радиуса третьего иона, то она будет закономерно изменяться. На рис.12 приведено образующееся семейство кривых. Можно выделить зону инверсии, после



которой порядок изменения величины  $s$  в ряду ионов становится обратным. Подобные графики построены для нескольких наборов других систем ((Li, Na, K), H/(Cl, Br, NO<sub>3</sub>); (H, Li, Na, K), (Ba, Sr, Mg)/Cl и др.). В системах с двухзарядными катионами инверсия отсутствует. На наш взгляд, эти зависимости отражают закономерные изменения межмолекулярных взаимодействий в растворах. (в первую очередь гидратации) при за-



мене одного катиона на другой. Однако детальная интерпретация наблюдаемого поведения этих сложных термодинамических функций представляется затруднительной как из-за отсутствия четкого физического смысла этих характеристик, так и из-за малого объема информации для построения такого рода рядов.

### Основные результаты работы и выводы

1) Предложен расчетно-экспериментальный метод исследования диаграмм растворимости, связывающий в едином алгоритме возможные пути нахождения параметров системы и критерии для их применения. Отличительной чертой алгоритма является наличие обратной связи между расчетом и экспериментом, выступающими как равноправные и взаимодополняющие части процесса получения диаграммы. Показано, что применение итеративной процедуры, связывающей расчет с экспериментом, позволяет оптимизировать исследование диаграмм растворимости водно-солевых систем и свести к минимуму объем экспериментальных измерений.

2) На примерах тройных и четверных систем показано применение различных схем расчета изотерм растворимости при полных и неполных наборах исходных данных. Показана возможность расчетной проверки состава и стабильности (метастабильности) равновесной твердой фазы.

3) Предложен способ установления термодинамически стабильной ассоциации твердых фаз в четырех- и более компонентных системах одновременно с построением изотермы растворимости.

4) Найдены согласованные наборы параметров модели Питцера и характеристик твердых фаз, позволяющие рассчитывать диаграммы растворимости пятикомпонентной "морской" системы при температурах 50-140°C.

5) На основании найденных параметров рассчитана полная изотерма растворимости "морской" системы при 90°C. Установлен вид стабильной диаграммы четверной системы Na, K, Mg//SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, для которой существовали противоречивые экспериментальные данные.

6) Получены данные по энергии образования твердых растворов, возникающих между семигидратами сульфатов двухвалентных металлов в системах MgSO<sub>4</sub>-NiSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, MgSO<sub>4</sub>-ZnSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, NiSO<sub>4</sub>-ZnSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O и между безводными солями щелочных галогенидов в системах KCl-RbCl-H<sub>2</sub>O, KBr-RbBr-H<sub>2</sub>O, KI-RbI-H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>Cl-NH<sub>4</sub>Br-H<sub>2</sub>O, RbCl-RbBr-H<sub>2</sub>O, CsCl-CsBr-H<sub>2</sub>O, а также между шестиводными хлоридом и бромидом магния в системе MgCl<sub>2</sub>-MgBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 25°C

7) Получены данные по энергии образования двойных солей типа

$m \cdot \text{MgX}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , где  $m - \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ,  $x - \text{Cl}, \text{Br}$ . Показано, что свободная энергия хлоркарналлитов выше, чем соответствующих бромкарналлитов, и эти величины возрастают в указанном ряду катионов.

8) Найдены корреляции между изменением обобщенных тройных параметров модели Питцера и радиусами ионов в тройных системах. Так, в литиевых растворах увеличение размера добавляемого катиона ведет к уменьшению обобщенного тройного параметра, а в цезиевых - к его увеличению.

Основное содержание работы отражено в следующих публикациях:

1) Петренко С.В., Зельвенский М.Я., Каратаева И.М. "Комплекс программ для расчета коэффициентов активностей многокомпонентных водно-солевых системах по методу Питцера" / в сб. тезисов V Всесоюзной школы "Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий, Новосибирск, 1985

2) Петренко С.В., Филиппов В.К., Каратаева И.М., Зельвенский М.Я. "Алгоритмы и программы расчета коэффициентов активности и осмотических коэффициентов в многокомпонентных водно-солевых системах по методу Питцера" / Депонент ВИНТИ \* 3951-В87, 1987

3) Каратаева И.М., Виноградов Е.Е., Петренко С.В. "Система  $\text{NaBrO}_3\text{-KBrO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ " / Журнал неорганической химии, т.32, вып.5, с.1230-1233, 1987

4) Каратаева И.М., Виноградов Е.Е., Петренко С.В. "Система  $\text{NaBrO}_3\text{-KBrO}_3\text{-CdBrO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ " / Журнал неорганической химии, т.33, вып.3, с.786-790, 1988

5) Петренко С.В., Валяшко В.М., Каратаева И.М., Виноградов Е.Е. "Расчет термодинамических функций и фазовых равновесий в многокомпонентных водно-солевых системах" / В сб. тезисов докладов VII Всесоюзного совещания по физико-химическому анализу. г. Фрунзе, 1988 г.

6) Коробкова Е.В., Филиппов В.К., Петренко С.В. "Расчет фазовых равновесий в системе  $\text{Na, K, Mg//Cl, SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ " / Журнал прикладной химии, т.62, № 2, с.241-245, 1989

7) Петренко С.В., Лященко А.К., Каратаева И.М., Можаяев А.П. "Диаграммы растворимости в тройных водно-солевых системах с нитратами иттрия, бария и меди при  $25^\circ\text{C}$ " / Журнал неорганической химии, т.35, вып.6, с.1575-1580

8) Петренко С.В., Лященко А.К., Каратаева И.М., Можаяев А.П. "Диаграмма растворимости системы  $\text{Y(NO}_3)_3\text{-Ba(NO}_3)_2\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ ,

построенная на основе расчетно-экспериментального метода" / Журнал неорганической химии, т.35, вып.7, с.1857-1859

9) Петренко С.В., Цигенбалг Г., Валяшко В.М. "Система Na, K, Mg / Cl, SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O при температурах до 140°C (Согласованные термодинамические данные, рассчитанные диаграммы растворимости)" / в сб. тезисов научно-технической конференции "Экология и химия Черного моря", Варна, 1991

10) Баларев Хр., Христов Хр., Валяшко В.М., Петренко С.В. "Термодинамика на образване на двойни соли от карналитов тип" / в сб. тезисов научно-технической конференции "Экология и химия Черного моря", Варна, 1991

11) Баларев Хр., Христов Хр., Валяшко В.М., Петренко С.В. "Пресмятане енергията на образване на смесени кристали" / в сб. тезисов научно-технической конференции "Экология и химия Черного моря", Варна, 1991

13) Petrenko S.V., Valyashko V.M., Ziegenbalg G. "The prediction of solubility in the system Na, K, Mg / Cl, SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O at elevated temperatures based on the Pitzer model" / В сб. ТЕЗИСОВ International Symposium on Calorimetry and Chemical Thermodynamic. Москва, 1991

14) Chr. Christov, S.V. Petrenko, V.M. Valyashko, Chr. Balarew "Calculation of the formation energy of mixed crystals" / В сб. ТЕЗИСОВ V International Symposium on Solubility Phenomena, Москва, 1992

15) Petrenko S.V., Lyaschenko A.K., Urusova M.A. "Phase equilibria in aqueous electrolyte systems containing Y<sup>3+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>" / В сб. ТЕЗИСОВ V International Symposium on Solubility Phenomena, Москва, 1992

16) Petrenko S.V. "Calculation & Experimental method for investigation of aqueous solutions solubility diagrams" / В сб. ТЕЗИСОВ V International Symposium on Solubility Phenomena, Москва, 1992

17) Петренко С.В., Валяшко В.М., Цигенбалг Г. "Система Na, K, Mg / Cl, SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O при температурах до 140°C" / Журнал неорганической химии, т.37, вып.9, с.2111-2120, 1992

18) Chr. Balarew, Chr. Christov, V.M. Valyashko, S.V. Petrenko "Thermodynamics of Carnallite Type Double Salts Formation" / Journal of Solution Chemistry, Vol.22, No.2, 1993

