

## Лекція 2

**Тема.** Фізико-хімічний аналіз сольових систем. Зображення водно-сольових діаграм. Принципи відповідності та неперервності.

**Мета.** Ознайомитися з особливостями фізико-хімічного аналізу сольових систем та зображеннями водно-сольових діаграм.

### План

1. Вступ. Характеристика багатокомпонентних систем на основі правила фаз.
2. Принципи неперервності та відповідності
3. Системи координат, що використовуються у діаграмах сольових систем.
4. Подання чотирьох та п'ятикомпонентних сольових систем.

### 1. Характеристика систем на основі правила фаз

*Правило фаз* – основний закон, що визначає співіснування фаз у гетерогенній системі. На його основі класифікують системи і визначають можливі межі довільного варіювання умов, в яких число і природа фаз не змінюються. Під системою розуміють обмежену від навколишнього середовища уявними або фізичними межами сукупність всіх речовин, між якими відбувається масо- і теплообмін. У середині гомогенної системи відсутні фізичні межі розділу (однофазна система). Гетерогенна система складається з декількох фаз, що мають межі розділу. Кожна фаза характеризується однаковим складом і властивостями в усьому об'ємі. Будь-яка система побудована з компонентів, здатних існувати як в даній системі, так і поза нею. Число компонентів даної системи дорівнює мінімальному числу речовин, достатньому для утворення всіх її фаз. Число незалежних компонентів дорівнює загальній кількості компонентів мінус число зв'язків між ними. З термодинаміки відомо, що гетерогенна система знаходиться в рівновазі, якщо кожен з її компонентів в усіх фазах характеризується одним і тим же хімічним потенціалом і в усіх частинах системи спостерігаються однакові температура та тиск. Беручи до уваги ці умови, термодинамічну рівновагу в системі описують правилом фаз:

$$f = k + 2 - n \quad (2.1)$$

яке для більшості галургійних процесів, враховуючи  $p = \text{const}$ , переходить в

$$f = k + 1 - n \quad (2.2)$$

де  $f$  – число ступенів вільності (число параметрів, чисельні значення яких в відомих межах можна міняти довільно);  $k$  – число незалежних компонентів;  $n$  – число фаз.

Таким чином, розглядаючи утворення різних фаз у водно-сольових системах та використовуючи різні температурні умови, необхідно враховувати обмеженість числа співіснуючих фаз, а також допустиму кількість факторів, які можуть змінювати своє значення.

З позиції правила фаз системи ділять на групи за числом фаз в них (одно-, двофазні і т. д.), за числом компонентів, які необхідні для їх

утворення (одно-, дво-, трикомпонентні і т. д.), за числом ступенів свободи (нон-, моно-, диваріантні і т. д.). Вибір основної класифікації зазвичай пов'язаний з конкретною галуззю науки, в якій використовують правило фаз. У фізичній хімії водно-солевих систем історично склався поділ за кількістю компонентів, а всередині групи – за природою катіонів. За цим принципом написані всі довідники з розчинності водно-солевих систем, а також спеціальні посібники за фізико-хімічним аналізом галургійних систем.

Таблиця 2.1

Число рівноважних фаз в системі із заданим числом незалежних компонентів і ступенів вільності

Число компонент	Число фаз за визначеної варіатності системи					
	0	1	2	3	4	5
	нон-	моно-	ди-	три-	тетра-	пента-
2	3	3	1	-	-	-
3	4	3	2	1	-	-
4	5	4	3	2	1	-
5	6	5	4	3	2	1

Двокомпонентна система, що складається з води і однієї солі, є найбільш простою. Вона цікава тим, що наближена до реальної галургійної системи, в якій кількість солей-домішок настільки мала, що нею можна знехтувати. Характеристика такої системи дає граничні умови за температурою і концентрацією для кристалізації однієї фази (зазвичай інтерес представляють кристали солі), а також температуру і склад рідкої фази в нонваріантній системі. Як відомо, ряд солей утворює кристалогідрати різного складу. У цьому випадку число можливих твердих фаз є більшим за одиницю, але одночасно в нонваріантній системі можуть існувати в рівновазі з рідкою фазою тільки дві тверді. Таким чином, в двохкомпонентній системі такого типу повинно існувати кілька нонваріантних станів з різною комбінацією твердих фаз.

## 2. Принципи неперервності та відповідності

Н.С. Курнаков, розробляючи теоретичні основи фізико-хімічного аналізу, сформулював два фундаментальних закони, настільки ж важливих як і правило фаз. Перший закон (*принцип неперервності*) свідчить, що у разі безперервної зміни параметрів, що визначають систему, властивості окремих фаз, а також всієї системи в цілому, змінюються безперервно і монотонно за умови збереження числа і природи фаз. Якщо кількісне значення якої-небудь властивості  $E$  виразити поліномом, то стрибкоподібна зміна величини  $E$  свідчить про зникнення або появу будь-якої фази, оскільки в цьому випадку в поліномі з'являються або зникають окремі члени:

$$E = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^k a_{ij} x_{ij} \quad (2.3)$$

де  $x_{ij}$  – кількість 1-го компонента в 1-й фазі;

$a_{ij}$  – питоме значення властивості для 1-го компонента в  $j$ -й фазі.

Як властивості системи можна використовувати теплоємність, електропровідність, тиск пари, ентальпію, тимчасову зміну температури, зміну концентрацій або співвідношень концентрацій йонів у рідкій фазі водно-сольової системи. Цей останній параметр виявився найбільш плідним при вивченні галургійних систем і залишається дуже поширеним у даний час. Другий закон (*принцип відповідності*) формулює основне положення, дозволяє застосовувати елементи геометрії багатовимірного простору для відображення властивостей багатокомпонентних систем, у тому числі цікавих для галургійних виробництв. Згідно з цим принципом, кожному комплексу (рідкій фазі, кристалам однієї твердої фази, суміші твердих фаз, які розділяються якимось фізичним способом), що входить у дану рівноважну систему, відповідає певний геометричний вигляд.

Для водно-сольових систем найбільше значення має відображення зміни розчинності окремих компонентів і природи твердих фаз. При цьому необхідно мати геометричний вигляд, який дає не тільки якісну, але і кількісну картину. Принцип відповідності вимагає, щоб геометричне відображення однозначно характеризувало кожен одиничну сольову систему (інакше кажучи, кожний рівноважний стан даної системи).

### **3. Системи координат, що використовуються у діаграмах сольових систем**

Геометричний вигляд розчинності та складу фаз водно-сольової системи – це діаграма, яка пов'язує концентрації компонентів у рідких фазах, температуру і точки складу твердих фаз. У принципі для трьох - і більше компонентних систем діаграма є просторовою фігурою. Мірність простору, необхідна для опису повної системи, визначається числом ступенів вільності цієї системи, що є наслідком правила фаз. Розглянемо конкретні побудови діаграм різних систем. Візьмемо до уваги, що двохкомпонентна система за наявності однієї фази має три ступені вільності, якщо враховувати тиск, або дві, якщо тиск сталий. Відповідно в останньому випадку діаграма має дві координати і може бути представлена на площині. Зображений на рис. 2.1 приклад включає утворення в твердій фазі декількох кристалогідратів, що характеризуються інконгруентним плавленням (плавленням з розкладанням і утворенням двох фаз). У цьому випадку немає необхідності вдаватися до проектування для спрощення геометричного вигляду.

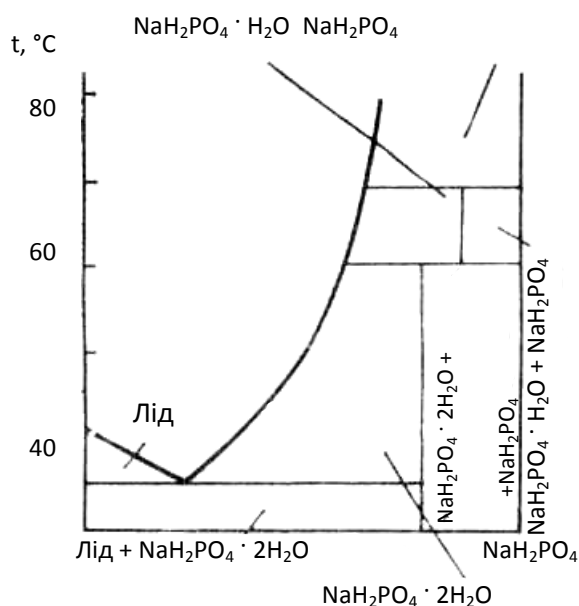


Рис. 1. Діаграма двохкомпонентної системи на площині.

Трикомпонентна система при одній фазі має три ступені вільності. Відповідно просторова фігура повинна мати три координатні осі (температура і концентрації двох компонентів), що може бути виражено побудовою тригранної призми з прямокутною або рівносторонньою основою. Побудови всередині призми дають якісну картину фазових перетворень при зміні температури, але для кількісних розрахунків ці побудови мають ряд незручностей; на практиці це призвело до попередньої побудови ізотермічних проєкцій, які можуть бути представлені рівностороннім або прямокутним трикутником. На рис. 2.2 дана схема відліку координат для цих проєкцій, а на рис. 2.3 – приклад ізотермічної проєкції стану системи  $\text{KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  за  $75^\circ\text{C}$ . Ці проєкції характеризують нормування складу системи, що включає всі компоненти. На проєкції розмежовані поля, що відрізняються складом твердих фаз. Відповідні конноди (прямі, що з'єднують особливі точки) спираються на склади кристалів двох різних фаз або евтонічної фази і склад кристалів однієї фази.

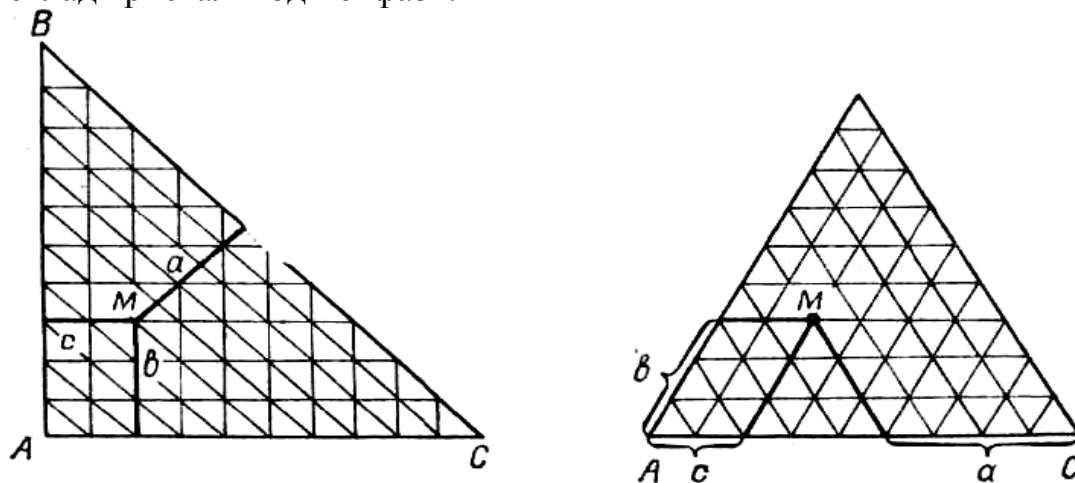


Рис. 2. Схеми відліку координат для відображення стану системи на ізотермічних проєкціях в прямокутному рівнобедреному або в

рівносторонньому трикутнику. (Відлік координат т. М: а, b, с – вміст компонентів А, В, С.

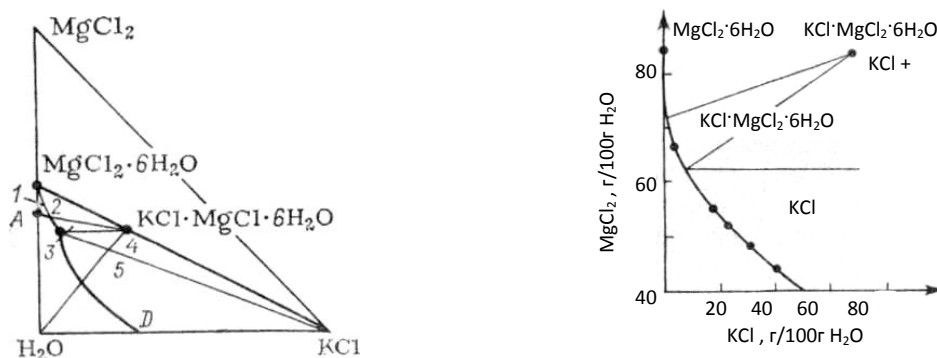


Рис. 3. Ізотермічна проекція діаграми стану системи  $K^+, Mg^{2+} \parallel Cl^-, H_2O$  в нормованих координатах. Насичення розчинів твердими фазами в області: 1 –  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ; 2 –  $MgCl_2 \cdot 6H_2O + KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ; 3 –  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ; 4 –  $KCl + KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ; 5 –  $KCl$ .

#### 4. Подання п'яти- та чотирьохкомпонентних сольових систем

Переробка полімінеральних калійних руд основана на даних взаємної розчинності солей у п'ятикомпонентній системі солей  $K^+, Na^+, Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}, Cl^-, H_2O$ . Найбільші дослідження системи морських солей були проведені Вант-Гоффом в 1897 – 1908 рр. з метою в'яснити умови утворення калійного родовища у Штассфурті [31]. Ним було детально вивчено ізотерми 25 °С і 83 °С розчинів, які насичені хлоридом натрію та містять сульфати і хлориди калію, магнію.

Пізніше дослідження п'ятикомпонентної системи було продовжено учнями Вант-Гоффа Д'Ансом, Коліхеном, Мейергофером та ін., які отримали ізотерми для 0 °С, 55 °С і 110 °С, а також вивчили склад точок в різних областях діаграми при різних температурах.

Ленгауером [33] отримані дані з розчинності солей у п'ятикомпонентній системі в області насичення хлоридами натрію та калію для різних температур. Величезний вклад у вивчення рівноваги у водно-сольових системах зробили роботи Курнакова, Лепешкова і Водолеєвої [5].

Велика робота була проведена Соловйовою [7], яка досліджувала розчинність в системі  $KCl - MgSO_4 - H_2O$  при 15 °С і 25 °С. На основі отриманих даних було уточнено раніше оконтурене поло кристалізації шеніту. Проведені Соловйовою досліди розчинності в системі  $Na^+, K^+, Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}, Cl^-, H_2O$  дозволили уточнити конфігурацію діаграми п'ятикомпонентної системи при 65 °С.

Янат'єва [8] вивчала п'ятикомпонентну систему в області кристалізації глазериту, розглянула умови, які є визначаючими для технології отримання глазериту при 25 °С.

Необхідно відзначити, що вивчення п'ятикомпонентної системи значно ускладнюється метастабільними рівновагами, часто досить стійкими [9]. Недивлячись на те, що існування метастабільних рівноваг стало відомо

давно, досі немає єдиної теорії, яка б пояснювала їх утворення, тривалість існування. Цим пояснюються і значні розходження, що є в різних авторів.

Для проведення аналізу процесів переробки сировини на практиці використовується набір діаграм взаємної розчинності солей у п'ятикомпонентній системі для інтервалу температур від 0 до 100 °С. При цьому використовуються також експериментальні та дослідні дані, які містяться у фондах ВНДІГ. В якості прикладу на рис. 3.1, 3.2 наведені діаграми для 20 і 80 °С.

Умовно всі мінерали, які входять до складу полімінеральних руд можна розбити на три групи:

- 1) легкорозчинні (сильвін; каїніт; епсоміт; шеніт; леоніт; карналіт; астраханіт; глазерит; бішофіт; галіт);
- 2) важкорозчинні (лангбейніт; кізерит);
- 3) практично нерозчинні (полігаліт; ангідрит; сингеніт; гіпс).

При розчиненні полімінеральних калійних руд склад солей рідкої фази буде представляти собою суміш сульфатів і хлоридів калію, магнію та хлориду натрію. Оскільки хлорид натрію у вихідній сировині знаходиться у досить великих кількостях і розчинність його велика, утворені розчини практично завжди насичуються в першу чергу галітом. Вміст інших солей в розчині залежить як від складу вихідної сировини, так і від умов розчинення.

Недивлячись на наявність в даній схемі багато подвійних сульфатних і сульфатно-хлоридних солей і кристалогідратів, а також здатність цих сполук до стійких пересичень, що робить переробку сировини досить складною технологічною задачею, значне зміщення полів кристалізації солей в залежності від температури процесу та інших технологічних факторів дозволяє проводити розділення вихідних компонентів і отримувати необхідні продукти у чистому вигляді.

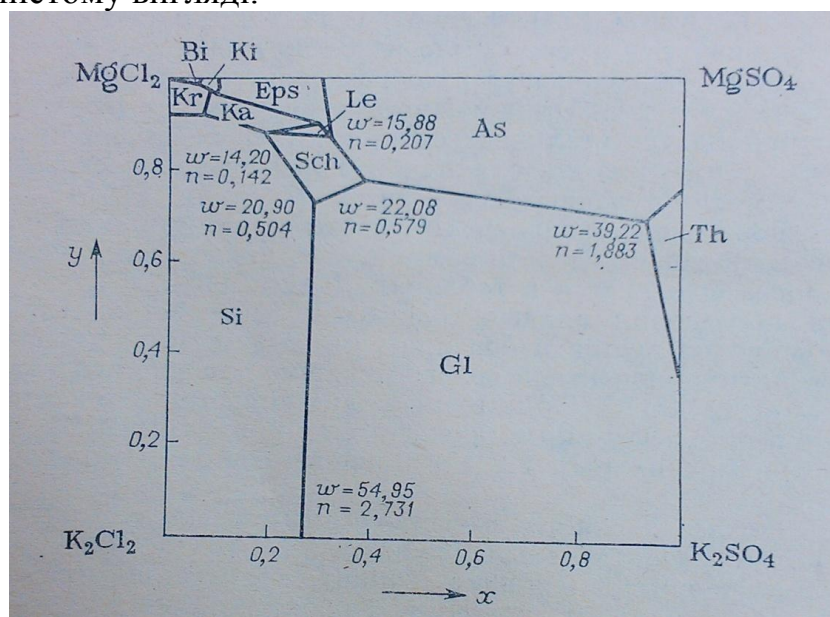


Рис. 4. Система  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  //  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $H_2O$  за 20 °С

Відповідно до правила фаз Гіббса число ступеней вільності, які описують рівноважний стан солей у п'ятикомпонентній системі, дорівнює 6.

Аналіз процесів переробки сировини та інженерні розрахунки здійснюються з використанням площинних діаграм.

Розвиток обчислюваної техніки, дозволив створити багатомірні діаграми взаємної розчинності, бо в машину можна ввести будь яке число ступеней свободи, не особливо турбуючись про фізичний зміст утворюючого при цьому простору. Такі моделі дадуть можливість підвищити точність технологічних розрахунків, так як будь яке проектування об'єму на площину приводить до похибок.

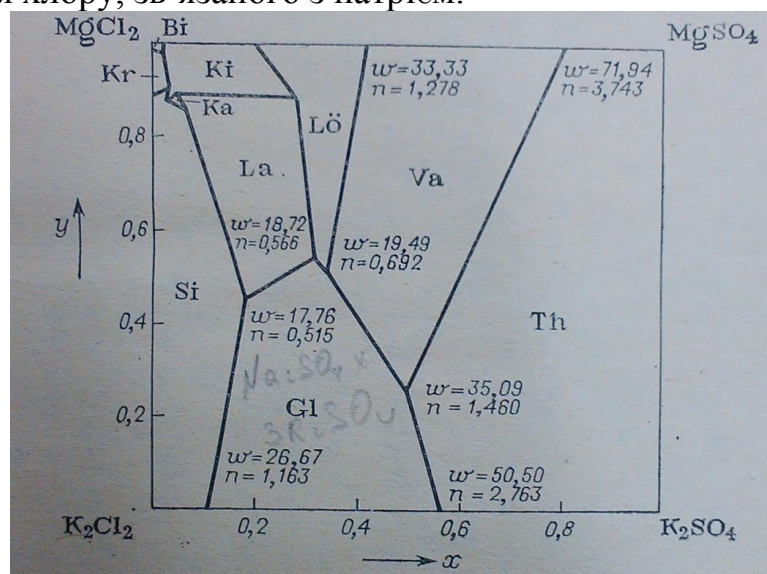
З метою ж отримати площинного зображення рівноважного стану в системі доводиться скорочувати число ступеней свободи, а саме:

- умовно зображати рівноваговий стан в сухому солевому залишку (без врахування вмісту води). Для розрахунку водного балансу до основної діаграми додається водна проекція;
- враховуючи, що система практично на всіх технологічних стадіях насичена галітом, не приймати до уваги вміст хлориду натрію.

Аналогічно щодо вмісту води для одержання оцінки вмісту NaCl в системі до основної проекції додається «натронна» проекція.

Таким чином, закріпивши 4 ступеня свободи, отримуємо можливість прийти до площинного зображення рівновагового стану солей у системі солей  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  //  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $H_2O$ . Оскільки взаємодія складових системи солей супроводжується конверсійним обміном, найзручніше зображати вміст йонів в еквівалент-індексах. При цьому сума катіонів (аніонів) рівна 1 і концентрація будь-якого компонента змінюється від 0 до 1, що є зручним.

Що до полімінеральних руд, то можна ввести деяке полегшення способу вираження концентрації. Як зазначалось вище, система практично на всіх стадіях технологічного перерозподілу насичена за галітом. Хлорид натрію майже не бере участі в процесі конверсійного обміну, тобто можна прийняти, що сума катіонів ( $K^+ + Mg^{2+}$ ) дорівнює сумі аніонів ( $SO_4^{2-} + Cl^-$ ) без врахування хлору, зв'язаного з натрієм.



**Рис. 5** Система  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  //  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $H_2O$  за  $80\text{ }^\circ\text{C}$ .

Lo – левент; Va – вангоффіт; Th – темарид

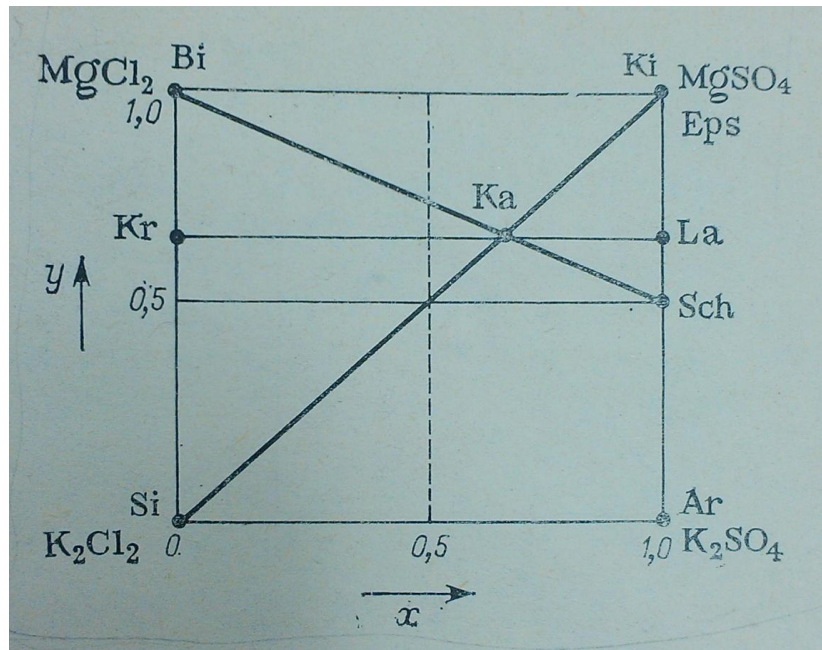


Рис. 6 Чотирикутник складу п'ятикомпонентної солевої системи  $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, // \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}$

Тоді, вміст компонентів, що беруть участь в процесі, будуть виражатись наступним чином:

Компонент	Еквівалент-індекс
$\text{Mg}^{2+}$	$++ \text{Екв. Mg}^{2+}$
	$y = \frac{\text{Екв. K2}}{\text{Екв. Mg}^{2+}}$
$\text{K}^+$	$I - y$
$\text{SO}_4^{2-}$	$++ \text{Екв. Mg}^{2+}$
	$x = \frac{\text{Екв. K2}}{\text{Екв. SO}_4^{2-}}$
$\text{Cl}^-$	$I - x$
$\text{H}_2\text{O}$	$++ \text{Екв. Mg}^{2+}$
	$w = \frac{\text{Екв. K2}}{\text{Екв. H}_2\text{O}}$

Індекси  $y$  та  $x$  змінюються від 0 до 1, що дає можливість отримати на площині чотирикутник складу основних компонентів, що беруть участь в технологічному перерозподілі. Індекси  $n$  та  $w$  змінюються від 0 до  $\infty$ , тобто натронна та водна проекції прилаштовуються до однієї з сторін основного чотирикутного складу.

На номограму (рис. 3.3.) нанесемо точки складу основних мінералів та чистих солей, що входять до складу руди.



Точка складу чистого мінералу визначається, виходячи з його хімічної формули. Наприклад каїніт  $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , в ньому на 1 екв.  $\text{Mg}^{2+}$  припадає 0,5 екв.  $\text{K}_2^+$  і на 1 екв.  $\text{SO}_4^{2-}$  0,5 екв.  $\text{Cl}_2^-$ , тобто:

$$y = \frac{\text{Екв. Mg}^{2+}}{\text{Екв. K}_2^+ + \text{Екв. Mg}^{2+}} = \frac{2}{3}$$

$$x = \frac{\text{Екв. SO}_4^{2-}}{\text{Екв. K}_2^+ + \text{Екв. Mg}^{2+}} = \frac{2}{3}$$

Очевидно, що склад епсоміту та кізериту на мал. 3.3. співпадають, так само, як і склад шеніту та леоніту. Різниця проявляється лише на водяній проекції.

### Література

1. Лунькова Ю.Н., Хабер Н.В. Производство концентрированных калийных удобрений из полиминеральных руд. – К.: Техника, 1980. – 158 с.
2. Кашкаров О.Д., Соколов И.Д. Технология калийных удобрений. – Л.: Химия, 1987. – 248 с.
3. Грабовенко В.А. Производство безхлорных калийных удобрений. – Л.: Химия, 1980. – 256 с.
4. Пеработка природных солей и рассолов: Справочник / И.Д.Соколов, А.В. Муравьев, Ю.С. Сафрыгин и др. / под ред. И.Д. Соколова. – Л.: Химия, 1985. – 208 с.
5. Викторов М.М. Графические расчеты в технологи неорганических веществ.- Л: Химия, 1972.- 462 с.