

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Na^+ , $\text{K}^+//\text{Cl}^-$, $\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУР КИПЕНИЯ. I. МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРЁХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

© 2024 г. М. Н. Мамонтов^{a, *}, С. В. Курдакова^a, И. А. Успенская^a

^aМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

*e-mail: mmn@td.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 16.11.2023 г.

После доработки 16.11.2023 г.

Принята к публикации 29.11.2023 г.

Проведена частичная реоптимизация параметров модели Wang-Gruszkiewicz, позволившая описать фазовые равновесия в граничных тройных системах, образующих взаимную систему Na^+ , $\text{K}^+//\text{Cl}^-$, $\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$, вблизи температур кипения. Определены области устойчивости жидкой фазы, т.е. составы растворов, при кипении которых не происходит выделение твердой фазы. Показано, что в системе $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при определенных соотношениях количеств нитратов натрия и калия давление пара воды над насыщенными растворами будет равно атмосферному при двух различных температурах.

Ключевые слова: модель Wang–Gruszkiewicz, фазовые равновесия, тройные системы, области устойчивости жидкой фазы

DOI: 10.31857/S0044453724090197, EDN: OMMLKI

ВВЕДЕНИЕ

Фазовые равновесия в многокомпонентных водно-солевых системах представляют интерес для разработки многих химико-технологических и гидрометаллургических процессов, в частности, получения индивидуальных солей, разделения и очистки неорганических веществ, переработки рассолов природного и техногенного происхождения, извлечения солей из высокосолевых сточных вод углехимического производства, прогноза устойчивости металлических контейнеров при хранении ядерных отходов и т.п. [1–4]. Экспериментальные исследования таких систем активно проводились в первой половине XX столетия, затем интерес к ним стал немного спадать. В настоящее время они снова становятся объектом многочисленных публикаций, многие из которых ориентированы на решение реальных проблем региональных экономик [5–9].

Российская Федерация является одним из основных производителей и поставщиков удобрений, поэтому разработка новых или модернизация существующих методов производства комплексных удобрений, несомненно, является актуальной задачей. С точки зрения рассматриваемого потенциально возможных способов получения нитрата калия интерес представляют сведения о фазовых равновесиях во взаимных системах K^+ , $\text{Me}^{n+}//\text{Cl}^-$, $\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$

(где Me – щелочной или щелочноземельный металл). Так, в работе [10] для выяснения возможности создания новой технологии изучены условия кристаллизации твердых фаз системы K^+ , $\text{Mg}^{2+}//\text{Cl}^-$, $\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ в интервале температур 5–115°C.

Целью настоящей работы была валидация и реоптимизация (при необходимости) параметров моделей твердых и жидких фаз для прогноза фазовых равновесий в системе, образованной хлоридами/нитратами натрия/калия с водой. Данная система относится к классу взаимных, поэтому число независимых компонентов равно четырем; валовой состав системы можно представить, как водный раствор трех солей, выбранных определенным образом.

Результаты экспериментальных исследований фазовых равновесий в такой взаимной системе, а также их моделирования с использованием формализма Питцера, приведены в работах [1–4]. По мнению самих авторов, отсутствие в литературе численных значений некоторых параметров не позволяет провести надежный расчет, гарантирующий корректное экстраполяционное поведение модели. В частности, отсутствуют сведения о возможности применения этих параметров при высоких температурах.

В настоящей работе для характеристики поведения системы Na^+ , $\text{K}^+//\text{Cl}^-$, $\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ при

Таблица 1. Параметры взаимодействия ($b_{k,ij}$, $c_{k,ij}$) ионов в растворе

Ион 'i'	Ион 'j'	Тип	k=0	k=1	k=2	k=3	k=4	Ссылка
Na ⁺	K ⁺	b_{ij}	-93.0411	-0.234488	37002.7	5.62879×10^{-4}	0	[12]
		c_{ij}	-64.633	0.881525	-29428.5	-12.859×10^{-4}	0	
Na ⁺	NO ₃ ⁻	b_{ij}	252.54	-0.46165	-42982	2.3981×10^{-4}	0	
		c_{ij}	-383.93	0.60763	70566	-1.9394×10^{-4}	0	
K ⁺	NO ₃ ⁻	b_{ij}	307.869	-0.55685	-53814	3.0259×10^{-4}	0	
		c_{ij}	-384.39	0.55306	78130	-1.5254×10^{-4}	0	
Na ⁺	Cl ⁻	b_{ij}	15611	7.9642	-357990	-36.431×10^{-4}	-2892.7	
		c_{ij}	-30086	-15.010	699850	68.210×10^{-4}	5552.3	
K ⁺	Cl ⁻	b_{ij}	15088	7.2361	-354190	-31.415×10^{-4}	-2771.6	
		c_{ij}	-26853	-12.857	635046	56.499×10^{-4}	4927.6	
Cl ⁻	NO ₃ ⁻	b_{ij}	15.696	0	-5055.81	0	0	
		c_{ij}	-21.0094	0	7500.53	0	0	
Cl ⁻	NO ₃ ⁻	b_{ij}	14.061	0	-5307.7	0	0	[наст. раб.]
		c_{ij}	-21.285	0	8626.7	0	0	

температурах, близких к температурам кипения, использованы параметры модели, представленной в [11, 12]. Первым этапом работы стала проверка возможности описания трехкомпонентных подсистем, образующих указанную взаимную систему.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

В работах [11, 12] за основу модели жидкой фазы взят формализм Питцера [13, 14]; соответственно, энергия Гиббса раствора рассчитывается по формуле

$$G = \sum_i RTx_i \ln x_i + G_{DH}^{ex} + G_{MR}^{ex} + G_{SR}^{ex},$$

где два слагаемых, описывающих вклад в избыточную энергию, выражаются через состав и температуру раствора следующим образом:

$$\frac{G_{DH}^{ex}}{RT} = -\left(\sum_i n_i\right) \frac{4A_x I_x}{\rho} \ln \left(\frac{1 + \rho I_x^{1/2}}{\sum_i x_i [1 + \rho (I_{x,i}^0)^{1/2}]} \right),$$

$$\frac{G_{MR}^{ex}}{RT} = -\left(\sum_i n_i\right) \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij}(I_x),$$

где n_i – количества составляющих (Na⁺, K⁺, Cl⁻, NO₃⁻, H₂O) в растворе, I_x – ионная сила раствора (в шкале мольных долей x_i):

$$I_x = 0.5 \sum x_i z_i^2,$$

z_i – зарядовое число i -го составляющего, A_x – постоянная Дебая–Хюккеля:

$$A_x = \frac{1}{3} (2\pi N_A d_s)^{1/2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 k_B T} \right)^{3/2},$$

при расчете которой в настоящей работе использованы значения плотности воды (d_s , моль/м³) из работы [15], ее диэлектрической проницаемости (ϵ) из работы [16]; $\rho = 14$ согласно [11]. В использованной нами модели принималось, что $G_{SR}^{ex} = 0$.

Оптимизируемыми параметрами модели являются B_{ij} , для описания температурно-концентрационной зависимости которых использованы следующие формулы:

$$B_{ij}(I_x) = b_{ij} + c_{ij} \exp(-\sqrt{I_x + 0.01}),$$

$$b_{ij} = b_{0,ij} + b_{1,ij}T + b_{2,ij} / T + b_{3,ij}T^2 + b_{4,ij} \ln(T),$$

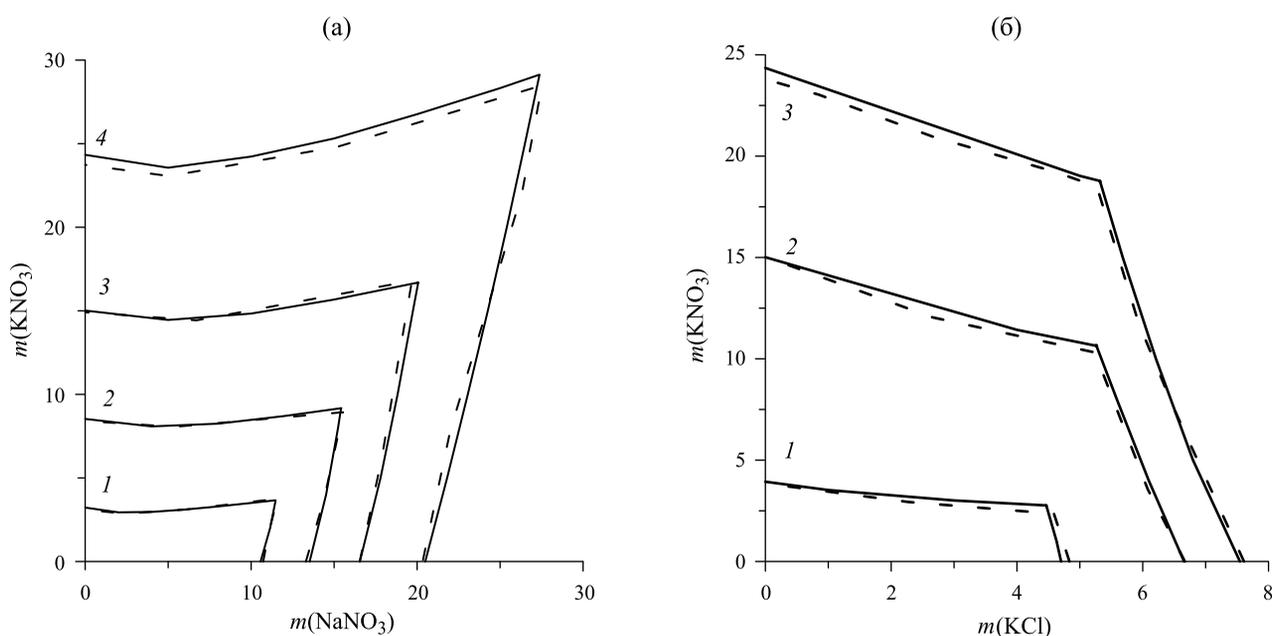
$$c_{ij} = c_{0,ij} + c_{1,ij}T + c_{2,ij} / T + c_{3,ij}T^2 + c_{4,ij} \ln(T).$$

Для пересчета коэффициентов активности и химических потенциалов от асимметричной к симметричной системе сравнения применялись общеизвестные соотношения:

$$\ln \gamma_k^* = \ln \gamma_k - \lim_{\substack{x_k \rightarrow 0 \\ x_w \rightarrow 1}} \ln \gamma_k,$$

Таблица 2. Стандартные энергии Гиббса образования, энтропии, теплоемкости твердых хлоридов и нитратов натрия и калия

Фаза	$\Delta_f G^0$ кДж/моль	S^0 , Дж/ (моль К)	A	B	C	$D \times 10^5$	$E \times 10^8$	Ссылка
NaNO ₃	-366.106	119.713	-493.9911	4.577221	0	1196.5	1078.9	[12, 17]
KNO ₃	-393.709	129.141	21.54	0.207936	1.0244 × 10 ⁶	0	0	[12]
NaNO ₃ ·KNO ₃	-751.853	322.588	180.7488	0	0	0	0	[12]
NaCl	-384.324	70.7640	47.121	0.007219	20900	1.1156	0	[12]
		72.115						
KCl	-409.140	82.57	44.0081	0.033165	-2.0 × 10 ⁻⁸	-3.5991	2.285	[17]

**Рис. 1.** Результаты расчета растворимости солей в системах: NaNO₃ – KNO₃ – H₂O (а) при 293.15 (1), 323.15 (2), 348.15 (3), 373.15 К (4); KCl – KNO₃ – H₂O (б) при 298.15 (1), 348.15 (2), 373.15 К (3). Пунктир – результат расчета по модели из [12], сплошная линия – настоящая работа с параметрами из табл. 1, 2. На участках, где пунктир не виден, он сливается со сплошной линией.

$$\mu_k^{*,x,0} = \mu_k^{*,m,0} + RT \ln \left(\frac{1000}{18.015} \right).$$

В настоящей работе параметры взаимодействия b_{ij} и c_{ij} взяты из работы [12] за исключением параметра для пары ионов Cl⁻–NO₃⁻. Для более точного описания ликвидуса была проведена их оптимизация с использованием данных о растворимости в подсистемах NaCl–NaNO₃–H₂O и KCl–KNO₃–H₂O. Значения параметров взаимодействия, использованные в настоящей работе, приведены в табл. 1.

Авторы модели [11, 12] предполагали существование в рассматриваемой системе индиви-

дуальных твердых фаз NaCl, KCl, NaNO₃, KNO₃ и смешанной соли NaNO₃·KNO₃. Их термодинамические свойства представлены в табл. 2. Для описания температурной зависимости термодинамических ($\Delta_f H^0$, S^0 и $\Delta_f G^0$) функций использовано следующее выражения для теплоемкости (Дж/(моль К)):

$$C_p = A + B \cdot T + C/T^2 + DT^2 + ET^3.$$

Для более точного воспроизведения ликвидуса в системе KCl – H₂O в настоящей работе использовался набор данных из двух последних строк табл. 2, а не значения, приведенные в работе [12].

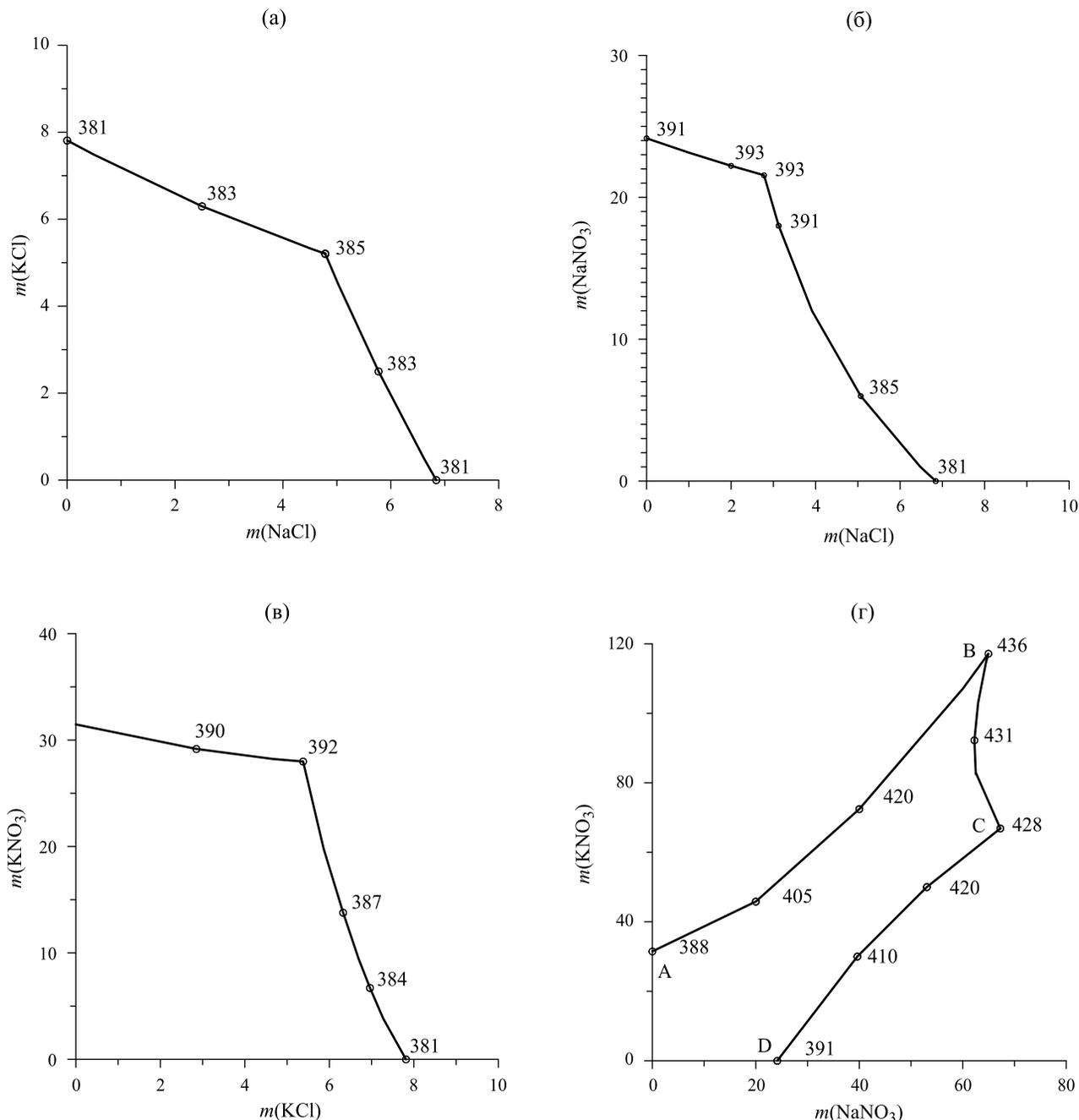


Рис. 2. Результаты расчета составов насыщенных водных растворов при парциальном давлении воды 1 бар в тройных системах, содержащих соли: а – NaCl, KCl, б – NaCl, NaNO_3 , в – KCl, KNO_3 , г – NaNO_3 , KNO_3 . Концентрации солей выражены в шкале моляльностей, температура – в К (цифры у точек). На г буквенные обозначения соответствуют следующим составам осадка: АВ – KNO_3 , ВС – $\text{NaNO}_3 \cdot \text{KNO}_3$, CD – NaNO_3 .

Расчет равновесного состава смеси для заданного валового состава при выбранной температуре проводился минимизацией энергии Гиббса системы по количествам составляющих в растворе и твердых фаз. При этом в качестве ограничений, налагаемых на переменные, использовались условия постоянства компонентного валового состава. Если целью расчета было определение

равновесного состава системы в условиях кипения жидкости, то минимизация по таким же переменным проводилась при соблюдении постоянства давления пара воды над раствором ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ бар). В этом случае температура системы была рассчитываемой переменной и в каждой итерации для текущего значения T определялся равновесный состав системы.

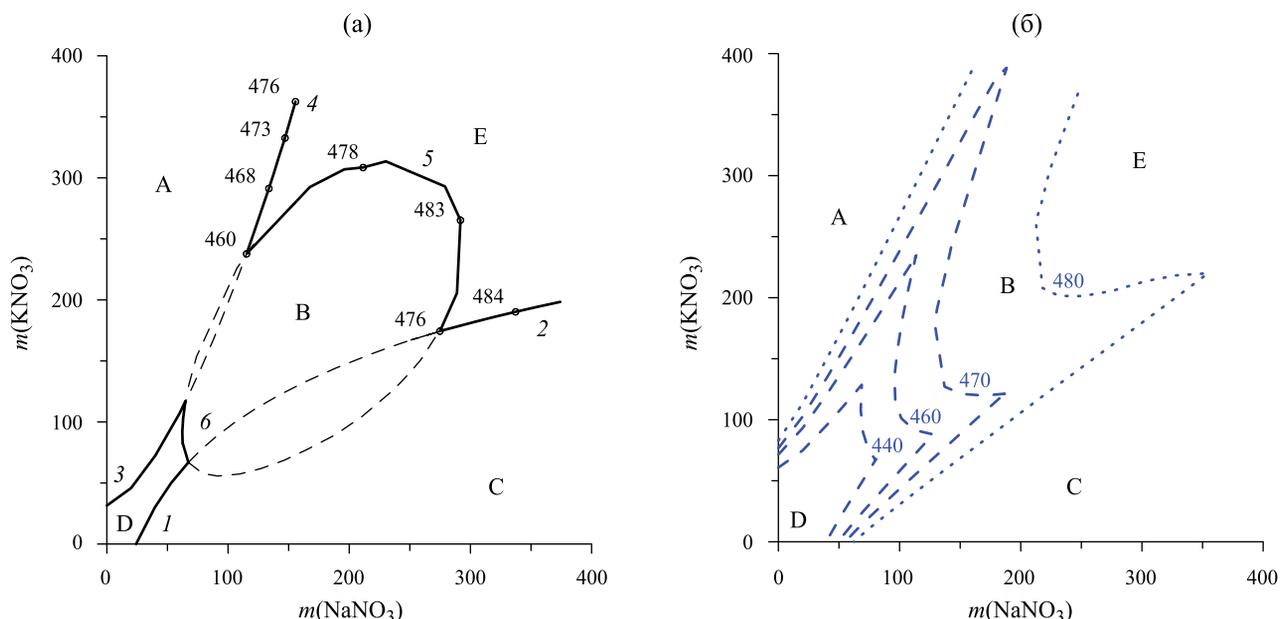


Рис. 3. Результаты расчета составов насыщенных растворов в системе $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при давлении пара $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ бар, сплошные линии (а), при давлении насыщенного пара и температурах 440, 460, 470, 480 К (пунктирные линии (б)). Линии (а) соответствуют равновесию насыщенного раствора с солью NaNO_3 (1, 2), с KNO_3 (3, 4), с $\text{NaNO}_3\cdot\text{KNO}_3$ (5, 6). Буквами А, В, С обозначены области сосуществования насыщенного раствора с паром при давлении $P_{\text{H}_2\text{O}} > 1$ бар, буквы D, E соответствуют равновесиям с давлением $P_{\text{H}_2\text{O}} < 1$ бар.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ С ДВУМЯ СОЛЯМИ

Для улучшения описания ликвидуса в тройных системах в области высоких температур в настоящей работе был уточнен параметр межчастичного взаимодействия хлорид/нитрат анионов и использованы другие значения стандартных термодинамических функций КС1 (см. табл. 2). Как можно видеть из рис. 1, это не привело к заметным изменениям описания более низкотемпературной области, которая моделировалась в работах [1–4].

На рис. 2 показаны результаты расчета для четырех трехкомпонентных систем “соль I – соль II – вода”, являющихся подсистемами взаимной системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{Cl}^-, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$. Каждая из этих систем помимо воды включает следующие пары солей: NaCl--KCl (рис. 2а), NaCl--NaNO_3 (рис. 2б), KCl--KNO_3 (рис. 2в), $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ (рис. 2г), т.е. эти системы содержат один общий и два разных иона (катиона или аниона). Линии на рисунках соответствуют составам насыщенных растворов при температурах кипения (т.е. при давлении пара воды над ними $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ бар). У некоторых точек на этих линиях отмечены температуры кипения таких растворов.

Расположение линии составов насыщенных растворов на рис. 2 свидетельствует о следующем. Если валовой состав системы лежит внутри

области, очерченной линией составов с $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ бар, то при кипении жидкости осадок отсутствует; вне – кипящий раствор сосуществует с твердой фазой. Для взаимных систем (с парами солей KCl/NaNO_3 и NaCl/KNO_3) в осадке может присутствовать соль, отличная от смешиваемых компонентов. Этот вопрос более подробно рассмотрен во второй части работы.

При расчетах фазовых равновесий в системе $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ оказалось, что при некоторых соотношениях количеств нитратов натрия и калия давление пара воды над насыщенными растворами имеет максимум на зависимости от температуры (или от степени их насыщения). По мере увеличения содержания второй соли давление пара воды над насыщенным раствором с ростом температуры сначала растет, а затем убывает. То есть, при заданной пропорции количеств солей давление пара воды будет равно атмосферному при двух различных температурах, что демонстрирует рис. 3.

Изотермы ликвидуса, показанные на рис. 3б, отвечают составам насыщенных растворов, находящихся в равновесии с соответствующими твердыми фазами. Если система $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ находится при постоянном объеме и не обменивается веществом с окружающей средой (смесь в запаянной ампуле), то давление пара воды над ней отвечает равновесному значению. В соответствии с рис. 3, при нагревании и повышении температуры такой смеси ее насыщенный раствор будет становиться

все более концентрированным до тех пор, пока его состав не сравняется с валовым составом смеси и произойдет полное растворение осадка.

Если же нагревание системы производится при атмосферном давлении и валовой состав раствора лежит вне области D на рис. 3, то при достижении температуры, отвечающей ее границе, начнется процесс кипения, при котором температура будет оставаться неизменной. Таким образом, независимо от того, какой из областей А–Е принадлежит валовой состав смеси, состав насыщенного раствора останется на границе области D.

ВЫВОДЫ

Проведена частичная реоптимизация параметров модели, предложенной Wang и Gruszkiewicz на основе формализма Питцера. Показано, что новый набор параметров межчастичных взаимодействий позволяет описать фазовые равновесия в граничных тройных подсистемах, образующих взаимную систему Na^+ , $\text{K}^+ // \text{Cl}^-$, $\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ и содержащих один общий и два разных иона, в более широком температурном интервале вплоть до температур кипения насыщенных растворов.

Согласно результатам расчетов, в системе $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при определенных соотношениях количеств нитратов натрия и калия давление пара воды над насыщенными растворами будет равно атмосферному при двух различных температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 23-13-00138).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Carroll S., Craig L., Wolery T.J.* // *Geochem. Trans.* 2005. V.6. № 2. P. 19. doi: 10.1186/1467-4866-6-19.
2. *Rard J.A.* // Report UCRL-TR-207054 (Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California), 2004.
3. *Rard J.A.* Report UCRL-TR-217415 (Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California), 2005.
4. *Rard J.A., Staggs K.J., Day S. Dan, Carroll S.A.* // *J. Solution Chem.* 2006. V.35. P. 1187. doi: 10.1007/s10953-006-9049-6
5. *Zhu L., Ma Y.L., Ge S.Y., Wang Y.Y.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2022. V.165. P. 106658. doi: 10.1016/j.jct.2021.106658
6. *Shen W., Ren Y., Sun J.* // *Fluid Phase Equilibria.* 2016. V.429. P. 196. doi: 10.1016/j.fluid.2016.09.005
7. *Cao J., Ren Y., Yu B., et al* // *J. Chem. Thermodyn.* 2019. V.133. P. 181. doi.org/10.1016/j.jct.2019.04.008
8. *Румянцев А.В., Гурьева А.А., Герман В.П.* // *Журн. физ. химии.* 2023. Т. 97. № 8. С. 1111. doi: 10.31857/S0044453723080228
9. *Чарыков Н.А., Гурьева А.А., Герман В.П. и др.* // *Там же.* 2023. Т. 97. № 7. С. 965. doi: 10.31857/S0044453723070051
10. *Danielik V., Fellner P., Jurišová J., Králik M.* // *J. Mol. Liquids.* 2014. V.191. P. 111. doi: 10.1016/j.molliq.2013.12.004
11. *Wang P., Anderko A., Young R.D.* // *Fluid Ph. Eq.* 2002. V.203. P. 141. doi: 10.1016/s0378-3812(02)00178-4
12. *Gruszkiewicz M.S., Palmer D.A., Springer R.D., et al.* // *J. Sol. Chem.* 2007. V.36. P. 723. doi: 10.1007/s10953-007-9145-2
13. *Pitzer K.S.* // *J. Phys. Chem.* 1973. V. 77. № 2. P. 268. doi: 10.1021/j100621a026
14. *Pitzer K.S., Mayorga G.* // *J. Phys. Chem.* 1973. V. 77. № 19. P. 2300. doi: 10.1021/j100638a009
15. *Rodriguez C, Prugger K, Millero F.J.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2013. V.58. P. 1833. doi: 10.1021/je4002398
16. *Bradley D.J., Pitzer K.S.* // *J. Phys. Chem.* 1979. V.83. № 12. P. 1599. doi: 10.1021/j100475a009
17. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справ. издание (ред. Глушко В.П.), М.: Наука, 1978
18. *Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., et al* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1982. V.11. suppl. 2. doi: 10.1063/1.555845