

РАСТВОРИМОСТЬ СУЛЬФАТОВ МАГНИЯ И КАДМИЯ В ВОДЕ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

© 2020 г. М. А. Урусова^а, В. М. Валяшко^{а, *}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119071 Россия

*e-mail: valyashko@mail.ru

Поступила в редакцию 19.11.2019 г.

После доработки 06.02.2020 г.

Принята к публикации 07.02.2020 г.

Исследована растворимость солей в системах $MgSO_4-H_2O$ и $CdSO_4-H_2O$ при температурах 276–500°C различными методами (визуальное наблюдение фазовых превращений в водно-солевых смесях в запаянных кварцевых ампулах, отбор проб растворов и их химический анализ, измерения p – V – T -зависимостей в автоклаве) с целью определения зависимости растворимости от температуры и установления принадлежности соединений к одному из двух типов (первому или второму) по классификации неорганических солей. Показано, что растворимость этих солей в указанном интервале температур и до давления 157 МПа очень мала и снижается при приближении к критической точке воды. Установлено, что рассматриваемые системы относятся ко второму типу водно-солевых систем с критической точкой ($\gamma = \text{ж} - \text{тв}$) вблизи критической температуры воды. Разделение флюида на две жидкие фазы до 500°C и 157 МПа не обнаружено, что указывает на очень высокие значения параметров второй критической точки ($\text{ж}_1 = \text{ж}_2 - \text{тв}$). Полученные данные могут быть полезны при разработке методов переработки минерального сырья.

Ключевые слова: фазовые превращения, критические точки, флюид

DOI: 10.31857/S0044457X20060252

ВВЕДЕНИЕ

Сульфаты двухвалентных металлов второй группы Периодической системы Менделеева характеризуются резким изменением их растворимости в воде при переходе от более легких к более тяжелым элементам. В основной группе сульфаты Be и Mg хорошо растворимы и имеют положительный температурный коэффициент растворимости до ~70°C [1, 2], но при дальнейшем увеличении температуры их растворимость начинает уменьшаться и для $MgSO_4$ достигает нескольких мас. % при 210°C. Растворимость сульфатов Ca, Sr и Ba очень мала при всех температурах и уменьшается от Ca к Ba [1, 3, 4].

Во второй подгруппе сульфаты Zn и Cd также имеют достаточно высокую растворимость при комнатных температурах, но она начинает снижаться при температуре выше 40–50°C и при 200–250°C не превышает нескольких мас. % [1, 5, 6].

Такой характер изменения растворимости в зависимости от температуры имеют соли второго типа [7, 8], для которых при приближении к критической температуре воды концентрация насыщенного раствора становится настолько низкой, что возникают критические явления между раствором и паром – критическая точка “p” ($\gamma = \text{ж} - \text{тв}$).

Данные по растворимости рассматриваемых солей до 200–250°C, полученные в работах [1–6], давали основание для отнесения всех этих солей ко второму типу с критической точкой “p” в насыщенных растворах. Однако в последние годы появились новые сведения по растворимости и фазовым равновесиям в водных растворах сульфатов двухвалентных металлов при повышенных температурах. Наблюдения растворов $MgSO_4$, $CdSO_4$ и $ZnSO_4$ в очень тонких кварцевых капиллярах [9–11] при температуре выше 220–250°C выявили высокую растворимость этих солей (отсутствие кристаллизации до 30–35 мас. %) и наличие расслаивания растворов в присутствии пара (равновесие $\gamma - \text{ж}_1 - \text{ж}_2$) в широком интервале температур (до 370°C в системе $CdSO_4-H_2O$).

Наши исследования системы $ZnSO_4-H_2O$ различными методами [12] показали, что после сильного снижения растворимости соли в интервале 250–370°C при температуре, близкой к критической температуре воды, происходит расслаивание насыщенного раствора, что приводит к резкому возрастанию растворимости. При дальнейшем увеличении температуры растворимость продолжает расти, что позволяет отнести систему $ZnSO_4-H_2O$ к первому типу, для которого характерно непрерывное воз-

Таблица 1. Растворимость $MgSO_4$ и $CdSO_4$ в воде при 276–450°C

$t, ^\circ C$	Растворимость, мас. %	Давление, МПа
$MgSO_4-H_2O$		
276	0.10	Равновесное давление пара
307	0.10	»
340	0.05	»
367	0.04	»
387	0.03	28.5
$CdSO_4-H_2O$		
300	0.32	Равновесное давление пара
350	0.12	»
395	0.12	29.5
450	0.8*, 0.8**	157
450	0.35*, 0.85**	118

* Титрование раствором Трилона Б.

** Расчет по убыли количества соли в таблетке.

растание растворимости вплоть до температуры плавления соли и отсутствие критических явлений в насыщенных растворах [7, 8].

Поскольку данные по фазовым равновесиям для систем $MgSO_4-H_2O$ и $CdSO_4-H_2O$ получены только на основании визуальных наблюдений в очень тонких капиллярах [9, 10], представляло интерес использовать другие методы для определения растворимости этих солей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Один из методов исследования – наблюдение за изменением фазового состояния в системе при изменении температуры в запаянных толстостенных кварцевых ампулах [8, 12, 13] с внутренним диаметром 3 мм, а не 0.05–0.1 мм, как в [9, 10]. При нагревании растворов $MgSO_4$ (15 мас. %) и $CdSO_4$ (40 мас. %) в присутствии пара установлено, что кристаллизация солей начинается с ~225°C ($MgSO_4$) и ~120°C ($CdSO_4$). С ростом температуры количество кристаллов увеличивается, и при 374–376°C наблюдаются критические явления между паром и раствором в присутствии твердой фазы (точка “р”, $g = ж - тв$). При дальнейшем нагревании (до 390–400°C) в ампуле остается флюидная фаза с кристаллами. Расслаивания растворов в указанном интервале температур не наблюдалось.

Растворимость этих солей в воде была определена при отборе проб жидких фаз в условиях трехфазного равновесия ($g-ж-тв$) при температурах 276–367°C и проб флюидной фазы при темпера-

туре несколько выше критической (табл. 1). Эту работу проводили в “бомбах” – автоклавах [7, 8], позволяющих при фиксированной температуре открывать запорный шток для прохождения раствора через фильтр (из спрессованной серебряной проволоки) в пробоотборник. После закрытия штока и охлаждения отобранный раствор анализировали посредством титрования Трилоном Б. Полученные результаты показывают, что при приближении к критической точке “р” растворимость как $MgSO_4$, так и $CdSO_4$ становится очень низкой, что характерно для солей второго типа. Данные для 387 и 395°C (табл. 1) показывают растворимость солей во флюидном растворе при давлении, рассчитанном на основании температуры, объема “бомбы” и количества находящейся в ней воды [14].

Представленные результаты согласуются с литературными данными [5, 6], полученными методом визуального наблюдения в запаянных ампулах до 200°C. Высокая растворимость исследуемых солей, обнаруженная выше 250°C при наблюдении фазовых равновесий в очень тонких капиллярах [9, 10], вероятно, связана с особенностями межмолекулярных взаимодействий в таких условиях. Это отмечалось и при исследовании системы $ZnSO_4-H_2O$, в которой высокая растворимость соли, обнаруженная в очень тонких капиллярах при 270–350°C [9–11], не подтверждена другими методами – ни визуальным (в кварцевых ампулах с внутренним диаметром 3 мм), ни при измерении $p-V-T$ -зависимостей [12].

Растворимость $CdSO_4$ при более высоких давлениях и температуре выше критической была определена в автоклаве с ртутным затвором [7] по методу, описанному в [15]. Взвешенную таблетку из спрессованного порошка $CdSO_4$ помещали в стальной патрон с отверстиями, который ввинчивали в дно автоклава, сверху наливали ртуть, целиком закрывая патрон с солью, а над ртутью – известное количество воды. В таком положении, когда соль изолирована от воды, автоклав доводили до заданных температуры и давления, а затем поворотом автоклава осуществляли контакт соли с водой. Падение давления при этом указывает на заметное растворение соли, неизменность его – на ничтожную растворимость. Выдержав автоклав некоторое время при заданной температуре, его снова возвращали в исходное положение, изолируя нерастворившуюся часть таблетки от раствора. После охлаждения автоклава проводили химический анализ образовавшегося раствора, а также рассчитывали его состав по количеству растворившейся соли (измеряется остаток соли в патроне) в известном количестве воды.

Таким образом, определена растворимость $CdSO_4$ при температуре 450°C и давлении 157 и 118 МПа (табл. 1). Уменьшения давления после кон-

такта таблетки с водой не наблюдалось, что свидетельствовало о незначительной растворимости соли. Найденные значения растворимости следует считать приближенными (<1 мас. %), так как точное определение столь малых содержаний Cd в растворе затруднено из-за присутствия мешающих элементов, например продуктов взаимодействия раствора с материалом автоклава, а потеря массы таблетки может быть частично связана с ее механическим разрушением.

При 450 и 500°C исследовали зависимость давления от объема в системах $MgSO_4-H_2O$ и $CdSO_4-H_2O$ в интервале 160–60 МПа для смесей (соль + вода) различного состава 34 мас. % $MgSO_4$ в ($MgSO_4 + H_2O$) и от 5 до 24 мас. % $CdSO_4$ в ($CdSO_4 + H_2O$). Эту работу проводили в автоклаве с ртутным затвором [7], позволяющем изменять объем исследуемой смеси посредством выпуска ртути отдельными порциями, одновременно снижая давление. Изменение объема определяли по количеству выпущенной ртути, а изменение давления фиксировали манометром. Полученные кривые зависимости давления от объема при постоянной температуре не имели изломов, указывающих на какие-либо фазовые изменения в системах, а также показали, что во всех случаях эти зависимости практически совпадают с таковыми для чистой воды [16], количество которой известно из состава исследуемой смеси. Различие в изменении объема раствора соли и воды при снижении давления от 157 до 59 МПа не превышало 5%. Это также указывает на крайне низкую концентрацию насыщенного раствора и сохранение равновесия (фл–тв) при температуре 450 и 500°C и давлении до 157 МПа.

В водно-солевых системах второго типа с сульфатами щелочных металлов (Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4) флюидная область с ростом температуры и давления заканчивается второй критической точкой Q ($ж_1 = ж_2 - тв$), начиная с которой в системах вновь возникают трехфазные равновесия ($ж_1 - ж_2 - тв$) и концентрация насыщенного раствора ($ж_2$) увеличивается с ростом температуры вплоть до температуры плавления [7, 8].

В исследованных системах с сульфатами двухвалентных металлов ($MgSO_4$ и $CdSO_4$), как показано выше, завершения флюидной области при увеличении температуры и давления не обнаружено, и достижения второй критической точки Q можно ожидать только при таких значениях температуры и давления, которые существенно превышают 500°C и 157 МПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Системы $MgSO_4-H_2O$ и $CdSO_4-H_2O$ обладают отрицательным температурным коэффициентом

растворимости солей при температурах выше 250°C и относятся ко второму типу водно-солевых систем с критической точкой “р” ($\gamma = ж - тв$).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания № 46.4 “Теоретические основы химической технологии и разработка эффективных физико-химических процессов”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Киргинцев А.Н., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г.* // Растворимость неорганических веществ в воде. Л.: Химия, 1972. 244 с.
2. *Лепешков И.Н., Бодалева Н.В.* // Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР. 1949. Т.17. С. 341.
3. *Benrath A.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1941. В. 247. S. 147.
4. *Здановский А.Б., Спиридонов Ф.П.* // Журн. неорган. химии. 1966. Т. 11. С. 20
5. *Jones E.V., Lietzke M.H., Marshall W.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 9. P. 267.
6. *Benrath A., Gjedebø, Schiffers B. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1937. В. 231. S. 285.
7. *Равич М.И.* // Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях. М.: Наука, 1974. 151 с.
8. *Валяшко В.М.* // Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. М.: Наука, 1990. 270 с.
9. *Wang X., Chou I.-M., Hu W. et al.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2013. V. 103. P.1.
10. *Wan Y., Wang X., Hu W. et al.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2017. V. 211. P. 133.
11. *Wan X., Wan Y., Hu W. et al.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2016. V. 181. P. 126.
12. *Urusova M.A., Valyashko V.M.* // Russ. J. Inorg.Chem. 2019. V. 64. P. 401. [*Урусова М.А., Валяшко В.М.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. С. 318.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619030215>
13. *Валяшко В.М., Урусова М.А.* // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. С. 1335.
14. *Вукалович М.П., Ривкин С.Л., Александров А.А.* Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. М.: Изд-во Стандартов, 1969. 408 с.
15. *Urusova M.A., Valyashko V.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2005. V. 50. P. 1754. [*Урусова М.А., Валяшко В.М.* // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. С. 1873.]
16. *Wagner W., Pruss A.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. V. 31. P. 387.