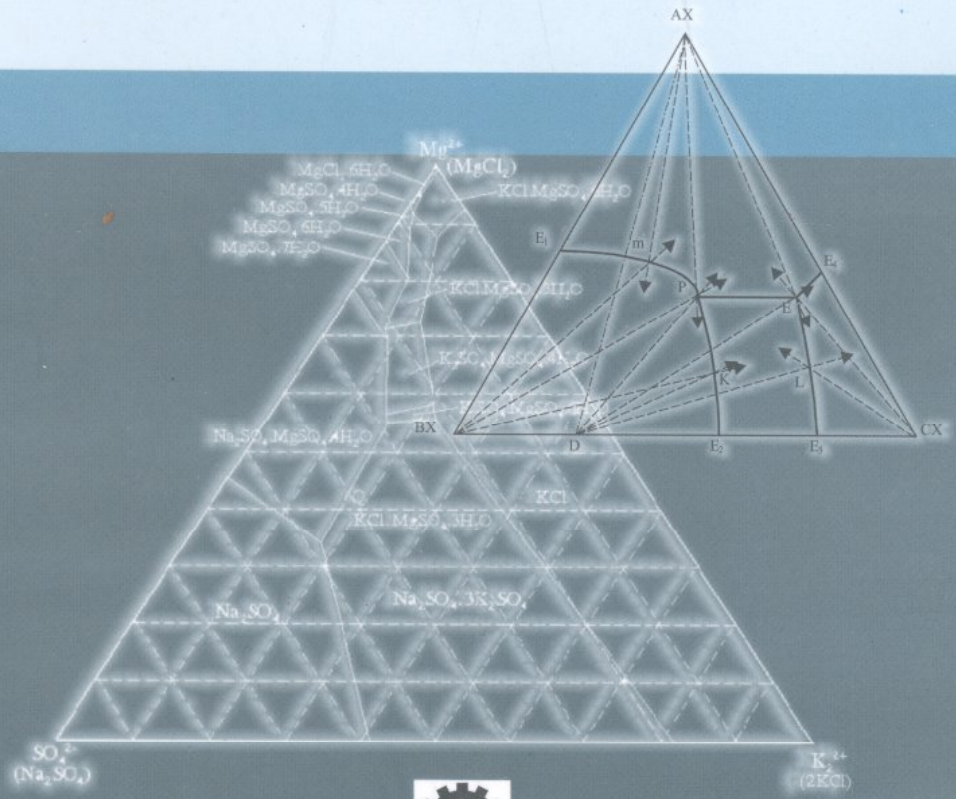
www.thuvien247.net

TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
50 NĂM XÂY DỰNG VÀ PHÁT TRIỂN

BỘ MÔN CÔNG NGHỆ CÁC HỢP CHẤT VÔ CƠ
BÙI SONG CHÂU

KỸ THUẬT SẢN XUẤT MUỐI KHOÁNG



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

www.thuvien247.net

TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
BỘ MÔN CÔNG NGHỆ CÁC HỢP CHẤT VÔ CƠ
BÙI SONG CHÂU

KỸ THUẬT SẢN XUẤT MUỐI KHOÁNG

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI

www.thuvien247.net

LỜI NÓI ĐẦU

Giáo trình công nghệ sản xuất muối khoáng trình bày những lý thuyết cơ bản nhất về đồ thị pha hệ hoà tan muối nước từ bậc hai đến bậc năm, những tính toán thực tế để làm rõ nội dung của phần lý thuyết cùng công nghệ tổng hợp, lợi dụng nước biển để tách nước lấy muối và sản xuất kaliclorua.

Để lập được một lưu trình công nghệ sản xuất muối vô cơ và thiết kế, tính toán công nghệ của lưu trình đó đúng và hợp lý không thể không dùng đến các kiến thức của đồ thị pha. Đó là các kiến thức về hệ hoà tan và đồ thị hoà tan trên các loại giản đồ và cách lập đồ thị từ bảng số liệu tra được hoặc bằng thực nghiệm, phân biệt và sử dụng đồ thị cùng các phương pháp tính toán xác định định lượng. Vì vậy, đây là giáo trình cần thiết cho sinh viên năm cuối của ngành Công nghệ các hợp chất vô cơ và có thể làm tài liệu tham khảo cho các bạn đồng nghiệp.

Cần lưu ý rằng: Các ví dụ tính toán trong giáo trình này hoàn toàn có tính chất lý thuyết, các pha được xem hoàn toàn ở trạng thái cân bằng và không khảo sát đến các tổn thất khi phân ly (lọc, rửa thăng hoa...) cũng như các thay đổi về nhiệt độ. Các kết quả tính toán, do vậy, chắc chắn sẽ có khác biệt ít nhiều so với thực tế.

Tác giả

www.thuvien247.net

MỤC LỤC

Trang

Mở đầu 9

Chương I **HỆ HAI CẤU TỬ MUỐI – NƯỚC**

I. Phương pháp lập đồ thị hệ hai muối - nước 13
II. Các loại đồ thị hoà tan 14
III. Đồ thị hoà tan đơn giản nhất 14
1. Đồ thị hoà tan và cân bằng pha 14
2. Sự biến thiên nhiệt độ và thành phần dung dịch 16
A. Cô đẳng nhiệt, thêm muối và pha loãng 16
1. Cô đẳng nhiệt dung dịch 16
2. Thêm muối đẳng nhiệt 17
3. Pha loãng đẳng nhiệt 17
B. Biến đổi nhiệt độ dung dịch 17
1. Làm lạnh dung dịch 17
2. Đun nóng dung dịch 19
3. Tính toán về lượng các quá trình 19
C. Quy tắc liên kết đường thẳng và quy tắc đòn bẩy 20
1. Quy tắc liên kết các đường thẳng 20
2. Quy tắc đòn bẩy 20
D. Tính lượng bằng phương pháp tỷ lệ 23
E. Các ví dụ ứng dụng qui tắc đòn bẩy và phương pháp tỷ lệ 23
IV. Hệ bậc hai muối nước có tạo hợp chất hydrat 28
A. Đồ thị hoà tan hai cấu tử muối – nước tạo hợp chất hydrat ổn định 28
B. Đồ thị hoà tan hệ muối-nước có tạo hợp chất hydrat không ổn định 29
C. Đồ thị hoà tan muối – nước phức tạp 32
D. Tính lượng bằng phương pháp cân bằng vật chất 32
E. Ứng dụng thực tế của đồ thị bậc 2 muối - nước 35
1. Tái kết tinh 35
2. Lạnh đông điều chế muối 37
3. Điều chế chất làm lạnh 37

www.thuvien247.net

Chương II HỆ BA CẤU TỬ MUỐI - NƯỚC

I. Khái niệm chung 38
II. Phương pháp lập đồ thị và đưa các điểm lên đồ thị 38
A. Cách lập đồ thị 38
1. Đồ thị tam giác đều 38
2. Đồ thị tam giác vuông cân 40
3. Hệ ba muối 40
4. Đồ thị toạ độ hình vuông 40
B. Biểu diễn các điểm hệ trên đồ thị 41
1. Nếu biểu diễn hệ m trên tam giác đều 41
2. Biểu diễn hệ trên tam giác vuông cân 42
3. Biểu diễn hệ trên toạ độ vuông góc 42
4. Biểu diễn hệ trên toạ độ vuông góc khép kín 42
III. Các loại đồ thị hoà tan và sự phân tích các quá trình trên đồ thị 43
A. Đồ thị hoà tan đơn giản nhất 43
B Đồ thị hoà tan muối - nước hệ 3 có tạo hợp chất hydrat 46
1. Chỉ có một muối tạo hydrat, đồ thị có một điểm bão hoà chung 46
2. Chỉ có một muối tạo hydrat, đồ thị có hai điểm bão hoà chung 48
C Giản đồ bậc ba muối - nước tạo muối kép 50
1. Tạo thành muối kép tương hợp 50
2. Tạo muối kép tan không tương hợp 51
D. Đồ thị hoà tan muối - nước bậc ba phức tạp 55
E. Hệ bậc ba muối - nước có tạo tinh thể hỗn tạp 57
IV. Giới hạn các quá trình thao tác trong chế biến muối 58
1. Cô đặc và giới hạn 58
2. Pha loãng và giới hạn 59
V. Ứng dụng thực tế của đồ thị bậc 3 59
1. Tính theo phương pháp đồ thị 60
2. Tính lượng theo phương pháp tỷ lệ 60
3. Tính lượng theo phương pháp cân bằng vật chất 61

Chương III HỆ BỐN CẤU TỬ ĐƠN GIẢN MUỐI – NƯỚC

I. Khái niệm 73
II. Đồ thị hoà tan đơn giản 75
A. Phân tích đồ thị không gian 75
B. Quá trình bốc hơi đẳng nhiệt dung dịch 77

www.thuvien247.net

1. Quĩ tích dịch chuyển điểm hệ, lỏng, rắn và quan hệ của chúng 77
2. Tính lượng của quá trình cô đẳng nhiệt 78
3. Các phương pháp tính lượng nước biến thiên 81
III. Các loại đồ thị hoà tan khác 83
A. Đồ thị hoà tan hệ bốn đơn giản có tạo hợp chất hydrat 83
1. Hệ đồ thị hệ bốn đơn giản tạo hợp chất hydrat I 83
2. Đồ thị hệ bốn đơn giản có tạo hợp chất hydrat loại II 84
B. Đồ thị hoà tan hệ bốn đơn giản có tạo muối kép 85
1. Hệ bốn đơn giản có tạo muối kép tương hợp 85
2. Tạo thành muối kép không tương ứng (không tương hợp) 86
IV. Vectơ kết tinh và ứng dụng 87
V. Quá trình làm lạnh dung dịch 89
VI. Ứng dụng thực tế của đồ thị hệ bốn đơn giản 91

Chương IV **HỆ BỐN CẤU TỬ MUỐI - NƯỚC TƯƠNG TÁC**

I. Khái niệm 98
II. Đồ thị hoà tan đơn giản 101
A. Đồ thị hoà tan đơn giản nhất 101
B. Đồ thị hoà tan đơn giản có một điểm bão hoà không tương xứng 104
III. Đồ thị hoà tan hệ bốn tương tác phức tạp 105
A. Quy tắc đường liên kết và sự phân tích trên đồ thị hệ bốn tương tác phức tạp 105
B. Qúa trình bốc hơi đẳng nhiệt dung dịch a (a_0) 107
IV. Các ví dụ ứng dụng thực tế 110
1. Chọn điểm thành phần của huyền phù ban đầu 112
2. Tính lượng của quá trình chuyển hoá tạo NH_4Cl 112

Chương V **HỆ NĂM CẤU TỬ MUỐI - NƯỚC**

I. Phân loại 128
1. Hệ bậc năm muối - nước đơn giản 128
2. Hệ bậc năm muối - nước tương tác 128
II. Khái quát quá trình nghiên cứu hệ bậc hai muối - nước 128
III. Phương pháp biểu diễn thành phần hệ 129
1. Biểu đồ không gian 129
2. Biểu đồ tam giác đều - biểu đồ khan 131
3. Ứng dụng thực tế của đồ thị phẳng 134

www.thuvien247.net

Chương VI CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT NaCl TỪ NƯỚC BIỂN

I. Đặc điểm của sản xuất muối biển 142
II. Nhiệm vụ của quá trình nghiên cứu sản xuất muối biển 142
III. Công nghệ nạp nguyên liệu 142
1. Yêu cầu cơ bản 142
2. Nồng độ nước biển và quy luật biến hoá của nó 143
3. Sự biến thiên nồng độ của nước biển 146
4. Quy luật vận động của thuỷ triều nước biển 147
5. Các yếu tố ảnh hưởng đến thuỷ triều 149
6. Thao tác nạp triều 149
IV. Công nghệ chế chạt 149
1. Phương pháp chế chạt 149
2. Nguyên lý cơ bản của sự tự bốc hơi nước biển 150
3. Tính cân bằng vật chất nước mặn 153
V. Công nghệ kết tinh 157
VI. Quy luật kết tinh các loại muối trong bốc hơi tự nhiên nước biển 157

Chương VII CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT KCl TỪ NƯỚC ÓT CỦA MUỐI BIỂN

I. Cơ sở lý thuyết quá trình tách nước ót từ các muối trên đồ thị bậc 5 158
II. Thực tế xảy ra khi cô nước ót ở nhiệt độ cao 160
III. Sản xuất KCl bằng phương pháp pha trộn 161
A. Công đoạn pha trộn 161
1. Ý nghĩa mục đích của công đoạn pha trộn 161
2. Tỷ lệ pha trộn 161
B. Công đoạn cô đặc bốc hơi 164
1. Mục đích cô đặc 164
2. Yêu cầu 164
3. Tính toán về lượng quá trình cô đặc 165
C. Công đoạn ủ lắng trong phân ly 167
1. Mục đích 167
2. Yêu cầu 167
D. Công đoạn làm lạnh kết tinh 167
E. Công đoạn phân giải, rửa 168
1. Cơ sở lý thuyết, yêu cầu kỹ thuật 168
2. Phương pháp phân giải, rửa 169
3. Phương pháp lạnh 169
Tài liệu tham khảo 173

www.thuvien247.net

PHẦN MỞ ĐẦU

Nghiên cứu sản xuất các loại muối khoáng phục vụ đời sống và các ngành công nghiệp, những vấn đề chúng ta gặp phải có thể gộp lại thành hai vấn đề chính sau đây:

1. Khả năng và phương pháp sản xuất một loại muối từ dung dịch muối - nước của muối đó.

2. Điều kiện công nghệ thích hợp để sản xuất các muối vô cơ này (ví dụ: K_2SO_4, $K_2SO_4.MgSO_4.6H_2O$) từ các muối vô cơ đã có sẵn (KCl, Na_2SO_4...).

Điều chế một loại muối khoáng từ dung dịch muối - nước của nó khá đơn giản, chỉ việc dùng các biện pháp cô đặc, làm lạnh là đủ.

Nhưng nếu từ dung dịch có hai muối hoà tan trở lên điều chế ra một muối đơn thì khá phức tạp không thể chỉ dựa vào kinh nghiệm. Trong thực tế hay gặp là loại hệ phức tạp này.

Để giải quyết vấn đề, phải tiến hành làm một lượng lớn các thí nghiệm nghiên cứu có liên quan.

Những số liệu đạt được do kết quả nghiên cứu, chúng ta có thể dựa vào đó để giải quyết các vấn đề song nó vẫn còn thiếu tính rõ ràng và khoa học.

Ứng dụng giản đồ pha hệ muối - nước nhằm khắc phục khiếm khuyết trên.

Đồ thị pha (giản đồ pha) là đồ thị về quan hệ giữa các thành phần và điều kiện để hệ cân bằng. Nó hoàn toàn được xác lập bằng thực nghiệm.

Đồ thị được lập nên để lý giải và ứng dụng dựa hoàn toàn trên các số liệu về độ hoà tan.

Chúng ta nghiên cứu giản đồ pha nhằm:

Lý giải được đặc tính của lưu trình công nghệ

- Có thể xác định được điều kiện hợp lý nhất.

- Nó là cơ sở để tính toán kỹ thuật khi thiết kế.

- Khi nghiên cứu đồ thị pha, chúng ta thường xuyên dùng đến quy tắc pha - nó đã được nghiên cứu qua ở giáo trình Hoá lý. Ở đây, chúng ta chỉ chú ý đặc điểm của việc ứng dụng quy tắc pha cho hệ muối - nước.

Công thức chung của quy tắc pha là:

$$C = K - \phi + 2,$$

trong đó:

www.thuvien247.net

C: độ tự do ;

K: số cấu tử độc lập ;

ϕ: số pha ;

2: chỉ nhiệt độ và áp suất.

Đối với hệ muối - nước thông thường chỉ khảo sát pha rắn và pha lỏng nên nó là hệ ngưng kết (ngưng tụ). Trong hệ này ta chỉ cần quan tâm đến độ hoà tan của các loại muối mà áp lực ảnh hưởng rất nhỏ đến độ hoà tan của các muối trong nước.

Ví dụ: Với NaCl ở 25°C, áp suất 1 atmosphe có độ hoà tan là 26,42% khối lượng còn ở áp suất 250 atmosphe có độ hoà tan là 26,59 % khối lượng.

Vì vậy quy tắc pha với hệ muối - nước nên là:

$$C = K - \phi + 1$$

Ta xét ý nghĩa các thông số trong công thức trên:

1. *Pha (ϕ)* là tổng hợp các phần đồng nhất của hệ, nó giống nhau theo các tính chất, không phụ thuộc khối lượng.

Ví dụ: Muối ở trạng thái rắn gồm một số lớn các tinh thể đồng loại, là một pha rắn.

Hay dung dịch muối có thể tồn tại hai pha là pha lỏng và pha khí gồm hơi nước hoặc hỗn hợp của hơi nước với không khí.

2. *Số cấu tử độc lập (K)*

Số nhỏ nhất các đơn chất đủ để tạo thành tất cả các pha của một hệ nhất định – chính là số cấu tử độc lập. Mỗi một đơn chất như vậy gọi là cấu tử độc lập.

Dựa vào số cấu tử độc lập có thể phân hệ thành hệ đơn cấu tử, hệ hai cấu tử, hệ ba cấu tử và hệ nhiều cấu tử.

Để xác định một hệ là hệ mấy cấu tử có hai cách sau:

Nếu hệ không có phản ứng hoá học xảy ra – Hệ Vật lý- chính bằng số cấu tử độc lập:

Ví dụ: - Hệ tạo thành bởi NaCl và H_2O: số cấu tử độc lập là 2.

- Hệ tạo bởi NaCl, KCl và H_2O: số cấu tử độc lập là 3.

Nếu trong hệ có phản ứng hoá học - Hệ Hoá học - số cấu tử độc lập bằng số cấu tử tạo thành hệ trừ đi số phản ứng hoá học độc lập xảy ra trong hệ.

Ví dụ: Hệ có Na_2SO_4, $MgCl_2$, $MgSO_4$ và H_2O có một phản ứng hoá học tồn tại là:

$$Na_2Cl_2 + MgSO_4 = MgCl_2 + Na_2SO_4$$

Số cấu tử độc lập là 5 - 1 = 4

Vậy hệ trên là hệ 4 cấu tử.

www.thuvien247.net

Trong điều kiện nhất định (ví dụ ở 0°C). Trong hệ trên còn xuất hiện $Na_2SO_4.10H_2O$, số cấu tử tăng 1 đơn vị, nhưng khi đó xảy ra phản ứng:

$$Na_2SO_4 + 10\,H_2O = Na_2SO_4.10H_2O$$

Nên nó vẫn là hệ 4 cấu tử.

Trong hệ muối – nước có thể xác định số cấu tử độc lập đơn giản như sau:

Số cấu tử độc lập bằng số ion độc lập do các muối cấu thành hệ tạo nên.

Ví dụ: Hệ NaCl - H_2O. Các ion độc lập là Na^+, Cl^-. Đây là hệ hai cấu tử.

Hệ NaCl - $NaNO_3$ – NaBr và H_2O, các ion độc lập là Na^+, Cl^-, NO_3^- và Br^-. Đây là hệ 4 cấu tử.

Ion độc lập phải là ion tồn tại độc lập trong dung dịch.

Ví dụ: Hệ $Ca_3(PO_4)_2$, $CaHPO_4$, $Ca(H_2PO_4)_2$, H_3PO_4, H_2O

Trong đó PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$ không phải ion độc lập vì có phản ứng :

$$PO_4^{3-} + H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-}$$

Trong trường hợp này nên biểu diễn thành phần theo hợp chất với oxy, hệ trên viết thành: P_2O_5, CaO và H_2O đó là hệ 3 cấu tử.

3. *Bậc tự do* (độ tự do): áp suất, nhiệt độ, nồng độ là các biến số độc lập để xác định trạng thái của hệ.

Ví dụ: Hệ một cấu tử biến số độc lập xác định trạng thái là áp suất và nhiệt độ. Hệ nhiều cấu tử là áp suất, nhiệt độ, nồng độ của các cấu tử.

Những biến số độc lập ấy được gọi là *bậc tự do của hệ*. Trong một giới hạn xác định nó có thể biến đổi tuỳ ý mà không gây ra biến đổi số pha và thành phần về chất của hệ.

Quy tắc pha giúp ta phân loại hệ một cách hợp lý. Nó cho phép xác định ở một hệ nhất định chỉ điều kiện và các quy luật phổ biến để nó đạt cân bằng.

Còn thành phần pha, quan hệ về lượng giữa các pha thì phải giải bằng đồ thị pha (giản đồ pha)

Để nghiên cứu cân bằng và sự biến thiên của trạng thái cân bằng chúng ta thường phải dùng đến hai nguyên lý cơ bản là:

1. Nguyên lý liên tục

2. Nguyên lý tương ứng

a. Nguyên lý liên tục: khi thành phần của hệ hoặc các thông số độc lập khác (nhiệt độ, áp suất) xác định trạng thái của hệ liên tục biến thiên thì tính chất của hệ hoặc của pha liên tục cũng liên tục biến thiên - các đường biểu diễn các mối quan hệ cũng sẽ liên tục.

www.thuvien247.net

Tính chất của hệ chỉ biến thiên đến khi số pha hay tính chất của pha không biến thiên nữa thì dừng lại.

Sự xuất hiện pha mới hoặc mất đi pha cũ thì tính chất của hệ sẽ có đột biến. Đồng thời trên biểu đồ thành phần, tính chất sẽ có điểm gẫy.

b. Nguyên lý tương ứng: mỗi điểm trên đồ thị đều thể diện tương ứng lý, hoá tính của một cấu tử hay của một tập hợp các pha cân bằng của hệ. Chúng ta sẽ rõ hơn khi nghiên cứu từng loại giản đồ.

Bây giờ chúng ta giới thiệu một số thuật ngữ hay dùng trong giản đồ pha

- *Điểm thành phần - điểm hệ:* nó là điểm tổng thành phần của hệ, được xác định bởi lượng các chất tạo thành hệ, không phụ thuộc vào trạng thái của hệ.

- *Điểm lỏng:* Nếu không có chỉ định đặc biệt thì điểm lỏng là điểm chỉ pha lỏng bão hoà muối. Đương nhiên, có thể một loại hoặc hai, ba loại cùng bão hoà. Đối với hệ phức tạp thì điểm lỏng biến thiên theo nhiệt độ.

- *Điểm rắn:* là điểm thành phần pha rắn, nó có thể là một muối đơn, muối ngậm nước, muối kép. Nó thay đổi theo nhiệt độ.

www.thuvien247.net

Chương I: HỆ HAI CẤU TỬ MUỐI – NƯỚC

Đó là hệ do một muối và nước tạo thành

I. PHƯƠNG PHÁP LẬP ĐỒ THỊ HỆ HAI MUỐI - NƯỚC

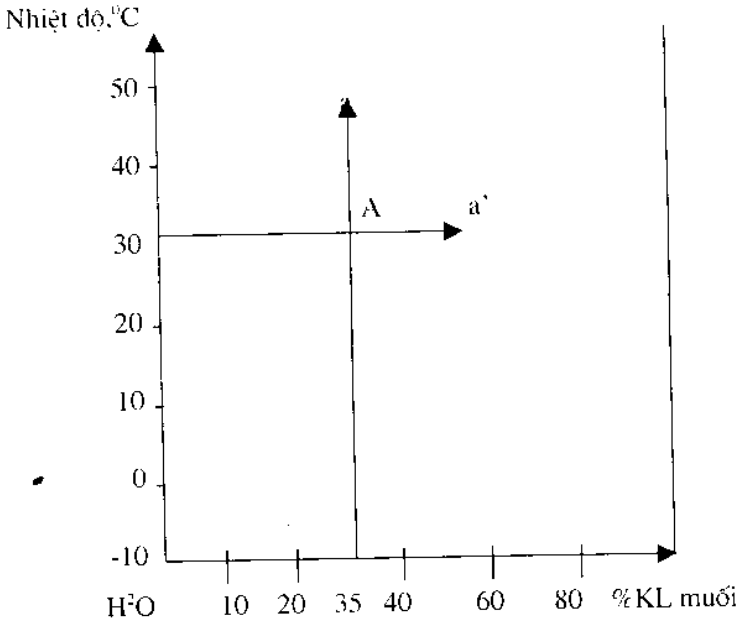
Từ qui tắc pha cho hệ ngưng kết: $C = K - \phi + 1$

$$C_{cđ} = 2 - 1 + 1 = 2$$

Hai bậc tự do là nhiệt độ và nồng độ, quan hệ giữa chúng có thể biểu diễn trên đồ thị phẳng.

Trục hoành biểu diễn hàm lượng % khối lượng của muối trong dung dịch.

Trục tung biểu diễn nhiệt độ.



Hình 1: Hệ muối – nước

Ví dụ: Có dung dịch bão hoà muối A. Trong đó hàm lượng muối là 35% ở 30°C.

Tìm điểm A bằng cách:

www.thuvien247.net

- Trên trục hoành lấy điểm 35%, kẻ 35 – a song song trục tung.

- Trên trục tung lấy điểm 30°C, kẻ 30 – a song song với trục hoành.

- Hai đường cắt nhau tại A chính là điểm cần tìm.

Dựa vào các số liệu cho sẵn trong sổ tay hoà tan, bằng phương pháp trên chúng ta sẽ lập được đồ thị hoà tan của hệ.

II. CÁC LOẠI ĐỒ THỊ HOÀ TAN

Có 4 loại hệ hoà tan hai cấu tử muối nước:

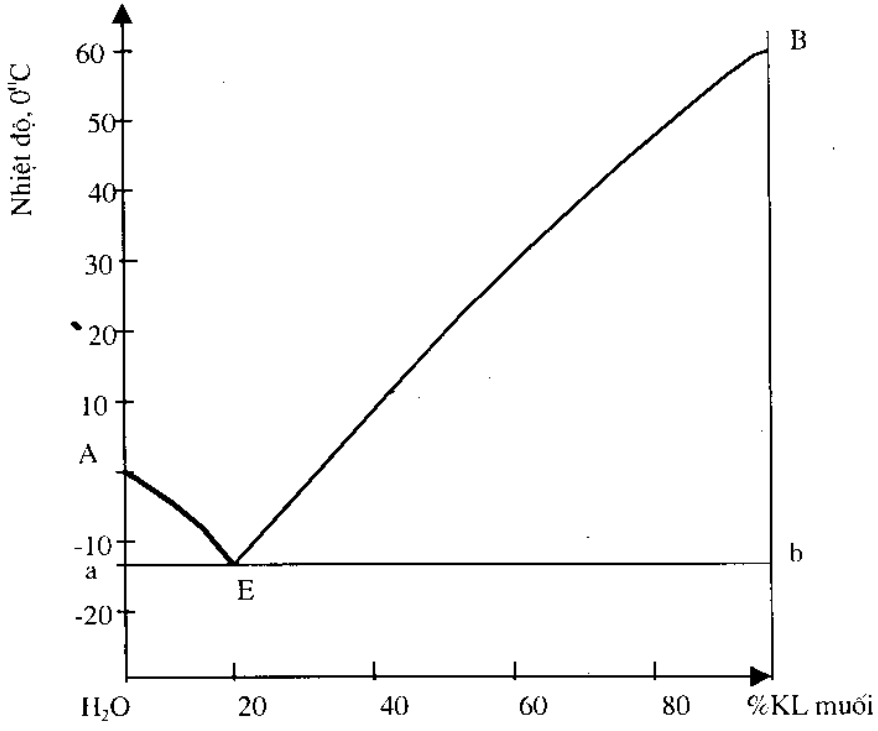
1. Loại đơn giản nhất, ví dụ: hệ $(NH_4)_2SO_4$ - H_2O, $NaNO_3$- H_2O
2. Loại tạo hợp chất hydrat, ví dụ: hệ NaCl - H_2O $MgCl_2$ - H_2O
3. Loại có thoái giảm độ hoà tan, ví dụ: hệ Na_2SO_4 - H_2O, $FeSO_4$ - H_2O
4. Loại có nhiều tinh thể chuyển đổi ví dụ: hệ $(NH_4)NO_3$ - H_2O

III. ĐỒ THỊ HOÀ TAN ĐƠN GIẢN NHẤT

Là giản đồ của hệ không tạo hydrat, không có tinh thể biến đổi.

1. Đồ thị hoà tan và cân bằng pha

a. Đồ thị hoà tan hệ hai đơn giản



Hình 2: Hệ hai muối - nước.

www.thuvien247.net

Trục B muối tương ứng muối nguyên chất

Điểm A biểu diễn điểm đóng băng của nước nguyên chất.

Điểm B biểu diễn điểm nóng chảy của muối nguyên chất.

Đường AE biểu diễn độ hoà tan của nước đá.

Đường BE biểu diễn độ hoà tan của muối.

Điểm E là điểm Ơtecti của hệ, tại đây khi nhiệt độ không đổi thì dung dịch L(E) sẽ cân bằng với hai pha rắn là muối và nước đá.

Toàn bộ đồ thị có thể chia thành 4 khu:

- Khu chứa bão hoà dung dịch nằm trên đường AEB

- Khu kết tinh nước nằm trong đường AaE

- Khu kết tinh muối nằm trong đường BbE

- Khu pha rắn hoàn toàn nằm trong đường abMH_2O.

b. Cân bằng pha

Trạng thái của hệ được xác định bởi hai biến số (thông số) - đó là nồng độ của muối trong dung dịch và nhiệt độ.

Số bậc tự do của dung dịch chưa bão hoà muối được xác định bởi quy tắc pha:

$$C = K - \phi + 1$$

$$C = 2 - 1 + 1 = 2$$

Vì vậy các điểm ở trong khu chưa bão hoà tương ứng với trạng thái cân bằng có hai biến số thay đổi, tức là trong một giới hạn nhất định có thể tuỳ ý biến đổi nồng độ và nhiệt độ mà không làm cho số pha thay đổi (khu vực trên AEB).

Khu vực AaE và BbE là khu bão hoà dung dịch; nước đá va muối cân bằng với pha rắn băng (AaE) và pha rắn muối (BbE). Vì có hai pha tồn tại nên: C = 2 – 2 + 1 = 1, nồng độ dung dịch bão hoà chỉ được biến đổi theo nhiệt độ.

Điểm E và các điểm nằm trên đường ab có 3 pha cùng tồn tại (pha L(E), rắn băng, rắn muối) nên: C = 2- 3 + 1 = 0, do đó muốn giữ số pha thì phải bất biến các thông số.

Nếu giảm nhiệt độ $T < T_c$ thì pha lỏng sẽ mất đi

Nếu tăng nhiệt độ $T > T_c$ thì một trong hai pha rắn sẽ không còn tồn tại trong dung dịch bão hoà muối. Điểm lỏng sẽ được dịch chuyển theo đường EA hoặc EB.

Chú ý: Trong trường hợp nếu đã cố định một biến số thì bậc tự do phải giảm đi 1 đơn vị. Ví dụ ở nhiệt độ xác định có một dung dịch bão hoà một muối thì:$C_1 = 2 - 2 = 0$.

Như vậy trên giản đồ độ tan:

www.thuvien247.net

- Dung dịch không biến biểu diễn ở điểm E
- Dung dịch một biến biểu diễn trong khu vực AEB, BEb.
- Dung dịch hai biến nằm phía trên đường độ tan AEB.

2. Sự biến thiên nhiệt độ và thành phần dung dịch

Nghiên cứu đồ thị pha để tìm các điều kiện công nghệ chế tạo các loại muối. Để đạt được mục đích đó, phải tiến hành hàng loạt các thao tác để đưa được hệ vào các khu vực kết tinh muối cần chế tạo.

Các thao tác đó gồm có:

- Cô đẳng nhiệt
- Pha loãng
- Thêm muối
- Thay đổi nhiệt độ.

A. CÔ ĐẶC ĐẲNG NHIỆT, THÊM MUỐI VÀ PHA LOÃNG

1. *Cô đẳng nhiệt dung dịch*: với các muối có độ hoà tan ít biến đổi theo nhiệt độ, thường sử dụng phương pháp cô đặc để kết tinh tạo muối (NaCl).

Tiến hành cô đặc một dung dịch chưa bão hoà sẽ đạt tới bão hoà rồi quá bão hoà rồi tạo kết tinh.

Ví dụ: Dung dịch chưa bão hoà n ở 40°C chứa 25% muối. Tiến hành cô đẳng nhiệt ở 40°C do mất nước điểm hệ sẽ dịch chuyển theo đường nS - đạt đến n_1 (L) dung dịch bắt đầu bão hoà muối. Do lượng biến (nồng độ muối tăng) dẫn đến chất biến (xuất hiện pha mới – rắn S). Tiếp tục cô, hệ rời n_1 di chuyển trên đường n_1S. Rắn là điểm S, còn lỏng vẫn giữ nguyên tại điểm n_1(L). Điểm lỏng vẫn là n_1(L) có thể thấy qua quy tắc pha: $C_t = 2 - 2 = 0$

Tiếp tục cô đến S, lỏng mất đi, rắn và hệ trùng nhau tại S. Vì rằng pha lỏng, pha rắn hợp thành một hệ cân bằng ở một nhiệt độ không đổi nên trên đồ thị chúng cùng nằm trên đường đẳng nhiệt.

Quá trình trên có thể tóm tắt thành bảng sau:

	Dung dịch từ chưa bão hoà đến bão hoà	Dung dịch quá bão hoà muối kết tinh
Hệ	$n \rightarrow n_1(L)$	$n_1 \rightarrow n_2 \rightarrow S$
Dung dịch	$n \rightarrow (L)$	(L)
Pha rắn	Không	S

www.thuvien247.net

2. *Thêm muối đẳng nhiệt*

Ta thêm muối tinh khiết vào dung dịch chưa bão hoà n, quá trình xảy ra giống như cô đẳng nhiệt ở trên chỉ có hai điểm khác nhau là:

Khi cô: lượng hệ giảm (do mất nước)

lượng muối tuyệt đối giữ nguyên.

Khi thêm muối: lượng hệ tăng.

lượng muối tuyệt đối tăng.

lượng nước bất biến.

Khi cô: cuối cùng nước mất đi nên điểm hệ trùng với điểm rắn.

Khi thêm muối hai điểm hệ – rắn không thể trùng nhau.

3. Pha loãng đẳng nhiệt: trong thực tế nhiều lúc cần tinh chế lại sản phẩm nên phải tiến hành pha loãng - quá trình hoàn toàn ngược với cô đặc.

B. BIẾN ĐỔI NHIỆT ĐỘ DUNG DỊCH

1. *Làm lạnh dung dịch*

Với các muối có độ hoà tan thay đổi nhiều theo nhiệt độ ta thường dùng biện pháp làm lạnh để kết tinh.

Ví dụ: KCl, KNO_3

Chúng ta dùng điểm n_1 trên hình 2 để tìm hiểu vấn đề này chủ yếu quan sát sự dịch chuyển của hệ, pha lỏng, pha rắn và sự biến đổi pha. Đây là phần cần thiết khi lập qui trình công nghệ và tính toán về lượng.

Dung dịch chưa bão hoà m khi làm lạnh :

Từ m đến m_1: H_2O không mất, muối không mất. Chỉ có nhiệt độ giảm nên đường làm lạnh sẽ dịch chuyển theo đường $m \rightarrow m_1$ song song với trục tung.

Đến m_1: Đường làm lạnh cắt BE, dung dịch bắt đầu bão hoà muối và bắt đầu có pha mới xuất hiện: pha rắn muối P_1

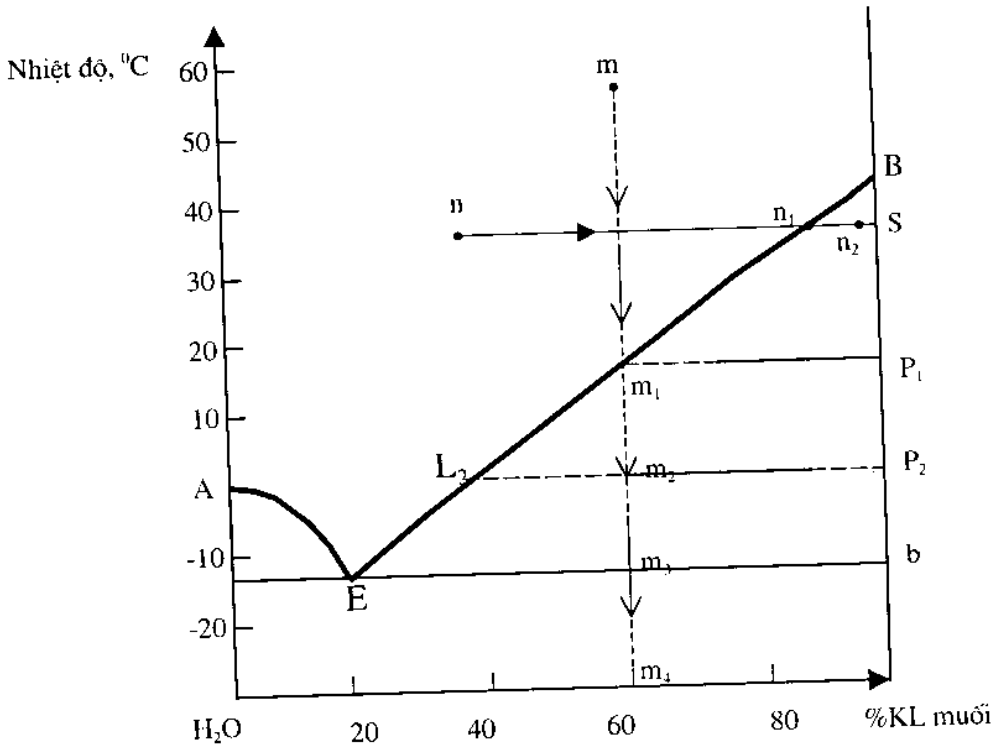
Tiếp tục làm lạnh từ: m_1 đến m_2, pha rắn muối không ngừng tăng lên.

Dung dịch loãng dần muối đi nhưng vẫn bão hoà muối nên điểm thành phần pha lỏng phải dịch chuyển trên đường BE từ m_1 đến E.

Điểm thành phần pha rắn phải dịch chuyển theo đường Bb từ P_1 đến b.

Tại bất kỳ một thời điểm nào của quá trình, điểm hệ, điểm lỏng và điểm rắn cũng phải nằm trên đường thẳng đẳng nhiệt (như L_2, M_2 và P_2)

www.thuvien247.net



Hình 3: Hệ muối - nước.

Đến m_3 (Giao điểm giữa ab và đường làm lạnh)

Pha lỏng (dung dịch) là E

Pha rắn là muối b và một pha rắn mới xuất hiện là nước đá. Hai pha rắn (muối và nước đá) tiếp tục tạo thành trong dung dịch E theo tỷ lệ của dung dịch E. Với thành phần của dung dịch E và nhiệt độ đều không đổi có thể thấy qua quy tắc pha: C = 2 –3 + 1 = 0

Có thể tổng hợp toàn bộ quá trình như sau:

	Từ chưa bão hoà đến bão hoà	Kết tinh muối	Nước đá và muối cùng KT	Đi vào khu toàn rắn	Tổng quỹ tích các điểm của quá trình
Hệ	$m \rightarrow m_1$	$m_1 \rightarrow m_3$	m_3	$m_3 \rightarrow m_4$	$\rightarrow$ $m(m_1 m_2 m_3)m_4$
Pha lỏng	$m \rightarrow m_1$	$m_1 \rightarrow E$	E	Không	$\rightarrow$ nm_1E
Pha rắn	Không	$P_1 \rightarrow b$	$b \rightarrow m_3$	$m_3 \rightarrow m_4$	$\rightarrow$ $Pb\ m_3 m_4$

www.thuvien247.net

Quá trình cứ tiếp tục thì lượng tuyệt đối của dung dịch E giảm dần. Pha rắn tạo nên còn do muối b kết tinh trước bổ sung vào nên điểm thành phần pha rắn sẽ chuyển dịch dần theo đường bE, cuối cùng đến m_3

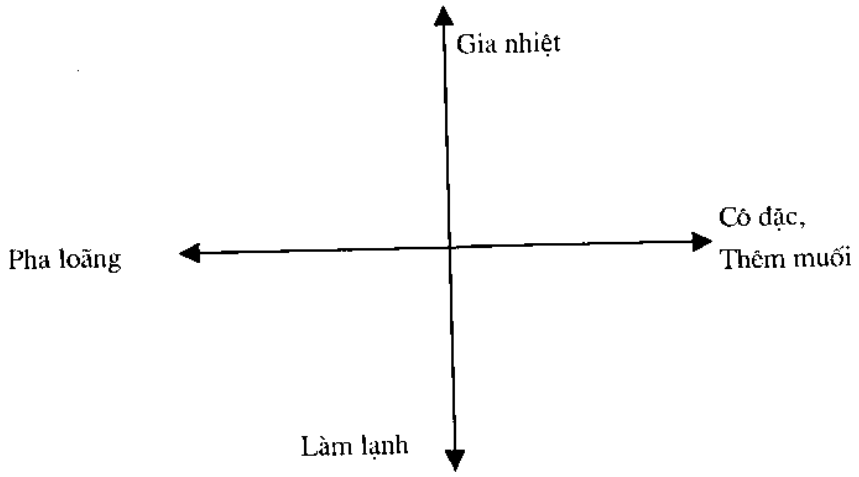
Đến m_3 dung dịch E mất hoàn toàn. Điểm hệ và điểm rắn trùng nhau tại m_3. Điểm E gọi là điểm Ôtecti. Nhiệt độ ứng với điểm E cũng gọi nhiệt độ Ôtecti.

Tiếp tục làm lạnh điểm hệ sẽ rời m_3 đi vào pha toàn rắn cùng với sự giảm của nhiệt độ.

2. *Đun nóng dung dịch*: nó ngược với quá trình làm lạnh ở trên.

Chúng ta đã nghiên cứu qua một loạt các thao tác, tuỳ tình hình thực tế chúng ta có thể chọn một hoặc hai,ba thao tác để hoàn thành một quy trình công nghệ.

Hướng dịch chuyển hệ của các quá trình có thể tổng kết theo hình 4 sau:



Hình 4: Hướng chuyển động của các hệ trong các quá trình thao tác.

3. *Tính toán về lượng các quá trình*

Ngoài việc nghiên cứu sự biến đổi pha trong các thao tác, đồ thị pha còn giúp ta tính toán về lượng khi thực hiện công nghệ gia công các loại muối như lượng muối kết tinh, lượng nước bay hơi…

Phương pháp tính toán trong đồ thị pha đều không ngoài ba loại sau:

- Phương pháp đòn bẩy.
- Phương pháp dựa vào cấu tử có thành phần không đổi (phương pháp tỷ lệ).
- Phương pháp cân bằng vật chất.

www.thuvien247.net

C. QUY TẮC LIÊN KẾT ĐƯỜNG THẲNG VÀ QUY TẮC ĐÒN BẨY

Ở nhiệt độ nhất định hệ có thể chia thành hai phần, ta có các quy tắc sau:

1. *Quy tắc liên kết các đường thẳng*

Điểm biểu diễn hai hợp phần lập nên hệ nằm trên cùng một đường thẳng.

Ví dụ: trên hình 5:

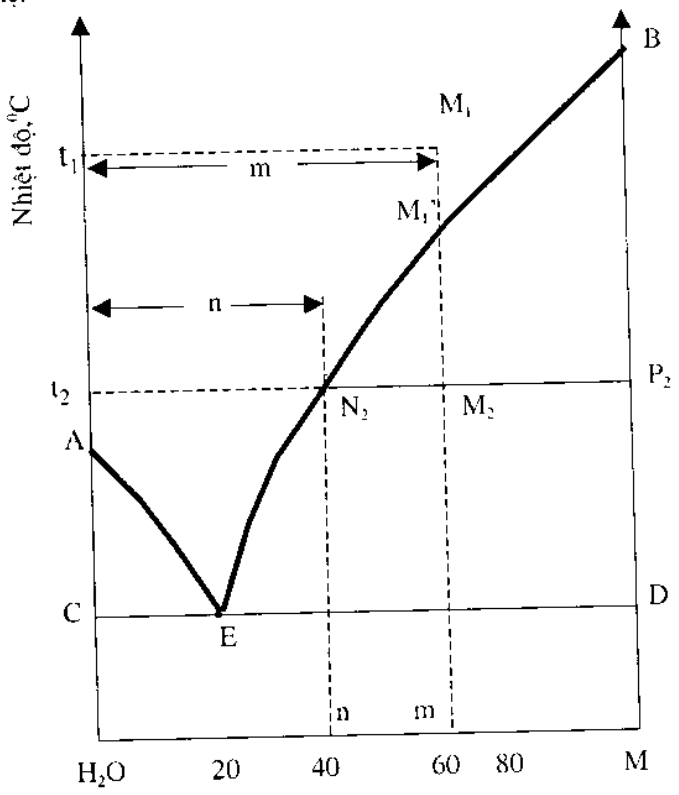
Điểm lỏng N_2

Điểm rắn P_2

Điểm hệ M_2 nằm trên một đường thẳng $N_2M_2P_2$ không những do N_2 và P_2 mà N_2 còn có thể là do t_2 (nước nguyên chất) và P_2 (muối nguyên chất) tạo thành (tức nói một hệ có thể chia làm hai phần bất kỳ).

2. *Quy tắc đòn bẩy*

Lượng hai hợp phần lập nên hệ tỷ lệ nghịch với khoảng cách được biểu diễn trên đồ thị giữa chúng đến hệ.



Hình 5: Hệ muối - nước.

www.thuvien247.net

Ví dụ: Trên hình 5 với hệ M_2 do pha lỏng N_2 và pha rắn P_2 tạo nên thì:

$$\frac{\text{Lượng pha lỏng } N_2}{\text{Lượng pha rắn } P_2} = \frac{\overline{M_2P_2}}{\overline{N_2M_2}}$$

Có thể chứng minh quy tắc đòn bẩy trên như sau:

Trên hình 5: Dung dịch chưa bão hoà M_1 chứa m % muối.

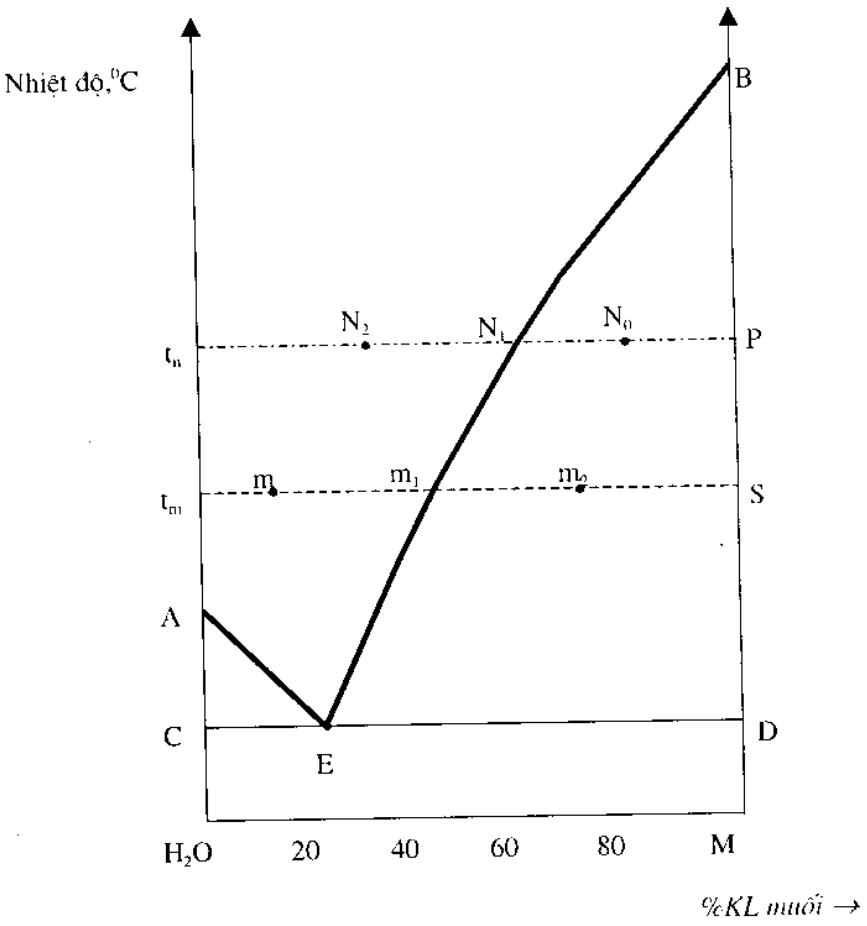
Khi làm lạnh từ t_1 đến t_2 sẽ có muối kết tinh khi đó điểm hệ là M_2, điểm rắn P_2. Điểm lỏng N_2 cùng nằm trên đường thẳng đẳng nhiệt t_2.

Trong pha lỏng N_2 chứa n% muối

Gọi x là lượng muối rắn P_2

Gọi y là lượng dung dịch N_2

Thì lượng muối trong pha lỏng N_2 là: $\frac{n.y}{100}$



Hình 6: Hệ muối – nước.

www.thuvien247.net

Tổng lượng hệ M_2

$$x + \frac{n.y}{100} = \frac{m}{100}(x+y)$$

$$= \frac{m.x}{100} + \frac{m.y}{100}$$

$$\frac{x}{y} = \frac{m-n}{100-m} = \frac{\overline{N_2M_2}}{\overline{M_2P_2}}$$

Quy tắc đòn bẩy còn dùng để tính lượng trong quá trình cô đặc.

Tính lượng nước bay hơi khi cô dung dịch m đến điểm hệ m_1 trên đường bão hoà EB.

Ta coi m là do H_2O biểu diễn bởi t_m và dung dịch bão hoà m_1 cấu thành và áp dụng quy tắc đòn bẩy

$$\frac{\text{Lượng nước bay hơi tm}}{\text{Lượng pha lỏng } m_1 \text{ còn lại}} = \frac{\overline{n_1m_1}}{\overline{t_m m}}$$

Hay

$$\frac{\text{Lượng nước bay hơi } t_m}{\text{Lượng hệ ban đầu m}} = \frac{\overline{mm_1}}{\overline{t_m m_1}}$$

Tương tự nếu cô đến m_2 thì:

$$\frac{\text{Lượng nước bay hơi } t_m}{\text{Lượng hệ } m_2 \text{ còn lại}} = \frac{\overline{mm_2}}{\overline{t_m m}}$$

Thực ra m_2 là do pha lỏng m_1 và pha rắn S cấu thành, quan hệ về lượng giữa chúng có thể tính như sau:

$$\frac{\text{Lượng pha lỏng } m_1}{\text{Lượng pha rắn S}} = \frac{\overline{m_2S}}{\overline{m_1m_2}}$$

Hoặc viết thành:

$$\frac{\text{Lượng pha lỏng } m_1}{\text{Lượng hệ } m_2} = \frac{\overline{m_2S}}{\overline{m_1S}}$$

Và

$$\frac{\text{Lượng pha rắn S}}{\text{Lượng hệ } m_2} = \frac{\overline{m_1m_2}}{\overline{m_1S}}$$

Lượng hệ ban đầu đã biết, dựa vào trên sẽ tính được lượng nước bay hơi và lượng pha loãng m_1

Quy tắc đòn bẩy được ứng dụng để tính toán cho quá trình pha loãng- ngược lại quá trình cô đặc.

www.thuvien247.net

Ví dụ: Trên hình 6 hệ N_0 là do pha rắn P và pha lỏng N_1 tạo thành. Thêm nước để đạt hệ mới N_2 có nhiệt độ t_n. Tính lượng nước cần thêm vào?

Hệ muối N_2 có thể xem là nước nguyên chất t_n và hệ ban đầu N_0 hợp thành nên:

$$\frac{\text{Lượng nước ban đầu}}{\text{Lượng nước thêm vào}} = \frac{\overline{t_n.N_2}}{\overline{N_2N_0}}$$

Lượng hệ ban đầu N_0 đã biết, gọi là w:

$$\text{Lượng nước thêm vào} = \frac{\overline{N_2N_0}}{t_N N_2}$$

$$\text{Lượng hệ muối } N_2 = \frac{\overline{N_2N_0}}{t_N N_2} w$$

Quy tắc đòn bẩy ứng dụng rất thuận tiện, chúng ta chỉ cần xác định đúng lượng mà cánh tay đòn đại diện.

D. TÍNH LƯỢNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP TỶ LỆ

Điều kiện ứng dụng: trong pha lỏng cuối cùng của quá trình phải biết được lượng tuyệt đối của một cấu tử. Ta dựa vào cấu tử đó để lập phương trình tỷ lệ như sau:

$$\frac{\text{Nồng độ cấu tử đã biết lượng tuyệt đối trong dung dịch cuối}}{\text{Nồng độ cấu tử có lượng biến đổi trong dung dịch cuối}} =$$

$$= \frac{\text{Lượng tuyệt đối của cấu tử không thay đổi đã biết}}{\text{Lượng tuyệt đối của cấu tử có thay đổi còn lại trong dung dịch cuối (x)}}$$

Tìm được X sẽ tìm được lượng muối kết tinh, lượng nước bay hơi

E. CÁC VÍ DỤ VỀ ỨNG DỤNG QUY TẮC ĐÒN BẨY VÀ PHƯƠNG PHÁP TỶ LỆ

Tính toán về lượng các quá trình làm lạnh, cô đặc, pha loãng dựa vào đồ thị hoà tan Hệ $KNO_3 - H_2O$ được lập nên từ bảng số liệu hoà tan sau để giải các ví dụ cụ thể (bảng 1).

Ví dụ 1:

Đề: Cho hệ ban đầu N_0 (80^0, 50%) có khối lượng là 100 kg. Xác định sự biến đổi về pha và lượng khi làm lạnh hệ trên từ 80^0C xuống 15^0C.

Giải: Điểm hệ cuối là N_1(15^0, 50%) là do pha rắn K (KNO_3) và dung dịch bão hoà L (15^0,20%) tạo nên

Tính về lượng có thể dùng hai phương pháp:

a. *Dùng quy tắc đòn bẩy*:

$$\frac{\text{Lượng pha rắn K}}{\text{Lượng pha lỏng L}} = \frac{\overline{LN_1}}{\overline{N_1K}}$$

www.thuvien247.net

$$\frac{\text{Lượng pha rắn K} + \text{Lượng pha lỏng L}}{\text{Lượng pha lỏng L}} = \frac{\overline{LN_1} + \overline{N_1K}}{\overline{N_1K}}$$

Lượng pha rắn + lượng pha lỏng = Lượng hệ ban đầu $N_1 = N_0$ và bằng 100kg

Trên đồ thị: $\overline{LK} = 80$, $\overline{N_1K} = 50$ nên

$$\text{Lượng pha lỏng L} = \text{Lượng } N_0 . \frac{\overline{N_1K}}{\overline{LK}} = 100 . \frac{50}{80} = 62,5\text{kg}$$

Lượng pha rắn K = 100 - 62,5 = 37,5 kg

Bảng 1: Hệ KNO_3 - H_2O

Điểm	Nhiệt độ, °C	% KL KNO_3	Pha rắn
A	-1,4	5,0	Nước đá
E	-2,9	10,0	Nước đá+ KNO_3
	0	11,6	KNO_3
	10	17,5	KNO_3
	20	24,0	KNO_3
	25	27,5	KNO_3
	30	31,5	KNO_3
	40	39,0	KNO_3
	50	46,1	KNO_3
	60	52,4	KNO_3
	70	57,9	KNO_3
	75	60,5	KNO_3
	80	62,8	KNO_3
	90	67,2	KNO_3
	100	70,9	KNO_3
	125	78,4	KNO_3

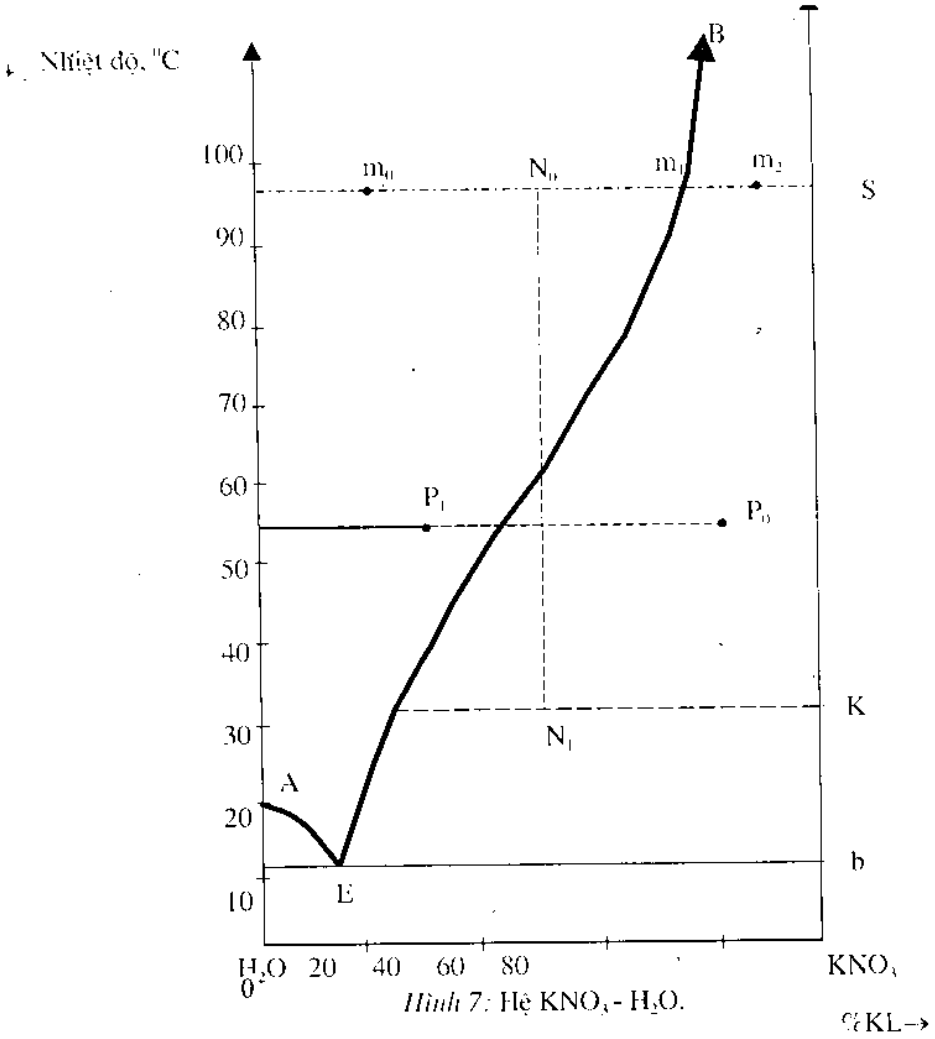
b. Phương pháp tỷ lệ: sau khi làm lạnh, toàn bộ nước nằm lại trong dung dịch bão hoà với lượng tuyệt đối là:

$$100 . 50\% = 50\text{kg}$$

Đọc trên đồ thị điểm L có 20% KNO_3 và 80% H_2O

$$\frac{80(\text{theo L})}{20} = \frac{50}{\text{Lượng muối } KNO_3 \text{ còn lại trong L(x)}}$$

www.thuvien247.net



Hình 7: Hệ KNO_3 - H_2O.

Và lượng KNO_3 kết tinh K = 100 . 50% - X

$$= 50 - \frac{50.20}{80} 50 - 12,5 = 37,5kg$$

Lượng dung dịch L = 100 - 37,5 = 62,5 kg

Ta nhận thấy rằng kết quả hai phương pháp như nhau.

Ví dụ 2

Cho hệ ban đầu m_0(90° C, 20%) có khối lượng là 100kg. Tính lượng nước đã bay hơi khi cô đẳng nhiệt ở 90°C đến KNO_3 vừa đạt bão hoà.

Giải: Điểm hệ cuối m_1 là giao điểm của đường đẳng nhiệt 90°C và đường bão hoà KNO_3. BE có các chỉ số giản đồ là m_1(90°C, 68%). Ta tính lượng theo:

a. Quy tắc đòn bẩy: ta xem hệ ban đầu m_0 là do hai phần hợp thành:

Lượng nước bay hơi do cô đặc f và lượng hệ cuối m_1 còn lại.

$$\frac{\text{Lượng nước bay hơi do cô đặc}}{\text{Hệ mới } m_1 \text{ còn lại}} = \frac{m_0 m_1}{f m_0}$$

www.thuvien247.net

Hoặc lượng nước đã bay hơi f = Lượng hệ ban đầu $m_0 . \frac{\overline{m_0 m_1}}{\overline{f m_1}}$

$$= 100. \frac{48}{68} = 70.6 \text{ kg}$$

b. Tính bằng phương pháp tỷ lệ: Trước và sau cô đặc KNO_3 vẫn nằm lại toàn bộ trong m_1, với lượng tuyệt đối là : 100. 20% = 20kg.

$$\text{(Theo } m_1\text{)} \quad \frac{68}{32} = \frac{20}{\text{Lượng nước còn lại trong } m_1 (x)}$$

$$\text{Lượng nước} = 100 . 20\% - X = 80 - \frac{20.32}{68}$$

$$= 80 - 9,4 = 70,6\text{kg}$$

Ví dụ 3

Cho hệ ban đầu m_0(90°C, 20%) có khối lượng là 100kg.

Tính lượng và sự biến đổi pha khi cô đẳng nhiệt ở 90°C, hệ trên đến hệ mới đạt 90% KNO_3 thì dừng lại.

Giải: Điểm hệ cuối m_2 là giao điểm của đường đẳng nhiệt 90°C và đường đẳng thành phần 90% KNO_3. m_2 nằm trong khu vực kết tinh của KNO_3 nên nó phân thành hai pha.

Pha rắn KNO_3 biểu diễn bởi điểm S và pha lỏng là dung dịch bão hoà biểu diễn bởi m_1 (90°C, 68%)

Ta tính lượng theo hai phương pháp:

a. Theo quy tắc đòn bẩy:

$$\frac{\text{Lượng nước bay hơi (f)}}{\text{Lượng hệ ban đầu } (m_0)} = \frac{\overline{m_0 m_2}}{\overline{f m_2}}$$

$$f = 100. \frac{70}{90} = 77,8\text{kg}$$

Lượng hệ mới m_2 = 100 - 77,8 = 22,2kg

m_2 là do m_1 và S tạo thành nên:

$$\frac{\text{Lượng pha rắn } KNO_3 \text{ trong } m_2}{\text{Lượng hệ mới } m_2} = \frac{\overline{m m_2}}{\overline{m_1 S}} = \frac{22}{32}$$

Lượng KNO_3 trong $m_2 = \frac{22}{32}.22,2 = 15,26\text{kg}$

Lượng pha lỏng m_1 = 22,2 - 15,26 = 6,94 kg

Trong ví dụ 3 ta đã ứng dụng hai lần quy tắc đòn bẩy

www.thuvien247.net

b. Tính lượng theo phương pháp tỷ lệ

Trong ví dụ trên nước và KNO_3 đều biến thiên, nên lượng tuyệt đối của nước và KNO_3 trong dung dịch cuối m_1 đều chưa biết,bằng cách tìm trước lượng m_2.

$$20\% \cdot m_0 = 90\% \cdot m_2$$

$$\rightarrow \quad m_2 = 100.\frac{0,2}{0,9} = 22,2 \text{ kg}$$

Nên lượng nước bốc hơi = 100 - 22,2 = 77,8kg. Và lượng nước tuyệt đối có trong m_2 là:

$m_2.105 = 22,2.10\% = 2,22$kg, lượng nước này nằm toàn bộ trong dung dịch bão hoà m_1 (90^0C, 68%).

Áp dụng phương pháp tỷ lệ có:

$$\frac{\text{Lượng nước có trong } m_1}{\text{Lượng } KNO_3 \text{ còn lại trong } m_1 \text{ (x)}} = \frac{2,22}{x} = \frac{32}{68}$$

Lượng KNO_3 kết tinh = $100 \cdot 20\% - x$

$$= 20 - \frac{68.2,22}{32} = 20 - 4,74$$

$$= 15,26 \text{ kg}$$

Lượng m_1 = Lượng m_2 - Lượng KNO_3 kết tinh

$= 22,2 - 15,26 = 6,94$kg

Ví dụ 4

Cho hệ ban đầu P_0(40^0C, 70%) có khối lượng là 100kg.

Tính lượng nước cần thêm vào để hệ trên đạt hệ mới có chứa 30% KNO_3

Giải: Điểm hệ mới P_1 (40^0C, 70%) là giao điểm của đường đẳng nhiệt 40^0C và đường thành phần không đổi 30%.

Ta tính lượng theo hai phương pháp:

a. Theo quy tắc đòn bẩy: hệ mới P_1 là do hệ ban đầu P_0 và nước nguyên chất Z hợp thành nên:

$$\frac{\text{Lượng nước thêm vào (Z)}}{\text{Lượng hệ ban đầu } (P_0)} = \frac{\overline{P_0P_2}}{\overline{ZP_1}} = \frac{40}{30}$$

$$\text{Lượng nước cần thêm } Z = \frac{40}{30}.100 = 133,33 \text{ kg}$$

Tính lượng theo phương pháp tỷ lệ: lượng KNO_3 trong pha lỏng cuối cùng đã biết: 100 . 70% = 70kg nên:

www.thuvien247.net

$$\frac{\text{Lượng } KNO_3 \text{ trong pha lỏng cuối cùng}}{\text{Lượng nước trong pha lỏng cuối cùng (x)}} = \frac{70}{x} = \frac{30}{70} \quad (\text{tra } P_1)$$

$$\rightarrow x = 70.\frac{70}{30} = 163{,}33 \text{ kg}$$

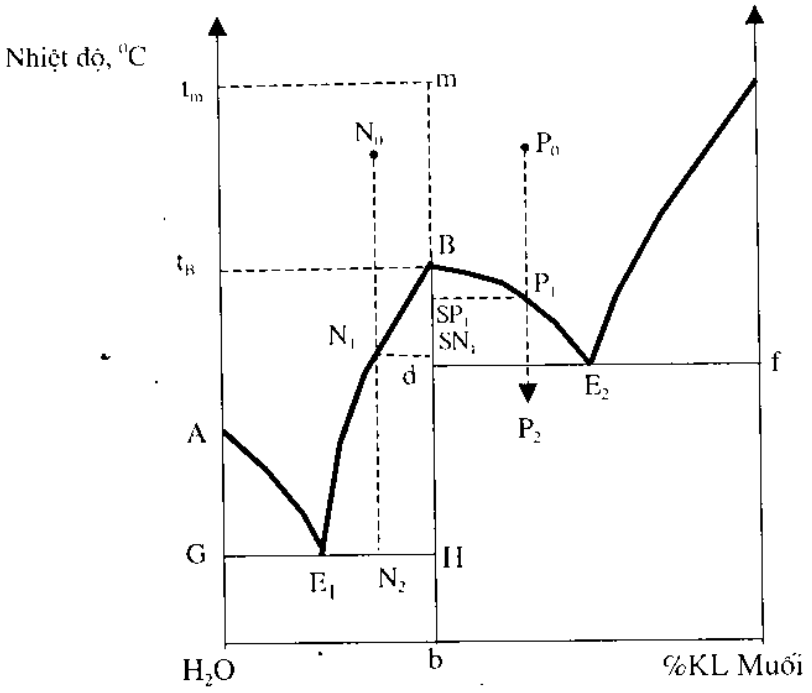
Lượng nước cần để pha loãng = x - lượng nước có trong P_0 = 163,33 - 100. 0,3
= 133,33 kg

IV. HỆ BẬC HAI MUỐI NƯỚC CÓ TẠO HỢP CHẤT HYĐRAT

Đó là hệ mà muối và nước có phản ứng hoá học tạo thành các hợp chất hydrat như $Na_2SO_4.10H_2O$, $MgCl_2.6H_2O$, $NaCl.2H_2O$...Thông thường chúng ta thường gặp không ngoài ba loại hệ tạo hợp chất hydrat sau:

1. Tạo hợp chất hydrat ổn định.
2. Tạo hợp chất hydrat không ổn định.
3. Tạo thành một loạt các hợp chất hydrat (cả ổn định và không ổn định).

A. ĐỒ THỊ HOÀ TAN HAI CẤU TỬ MUỐI - NƯỚC TẠO HỢP CHẤT HYĐRAT ỔN ĐỊNH



Hình 8: Hệ muối - nước tạo hợp chất hydrat ổn định.

www.thuvien247.net

Hợp chất hydrat b có đường hoà tan là E_1BE_2 . B là điểm chảy lỏng của hợp chất hydrat, nó nằm ở vị trí cao nhất của đường hoà tan E_1BE_2. Đường thành phần Bb của hợp chất hydrat phân đồ thị thành hai đồ thị muối – nước đơn giản là:

H_2Ob và muối b

Khi làm lạnh m từ nhiệt độ t_m tới t_b xuất hiện tinh thể b. Lúc này điểm hệ, điểm lỏng, điểm rắn trùng nhau tại B cho tới khi pha lỏng mất đi thì nhiệt độ mới tiếp tục hạ.

Với điểm này (điểm B). Nếu áp dụng quy tắc pha để tính độ tự do ta sẽ có:

$$C = 2 - 2 + 1 = 1 \text{ (nhất biến)}$$

Thực ra ta phải trừ đi một điều kiện là thành phần pha rắn bằng thành phần pha lỏng nên: $C = 2 - 2 = 0$ (không biến) là đúng với điều đã trình bày phía trên.

Như vậy, ta có thể coi đường phân giác Bb của hệ hai cấu tử tạo muối hydrat ổn định như là hệ một cấu tử (ví dụ cho loại A có thể lấy hệ MNO_3).

B. ĐỒ THỊ HOÀ TAN HỆ MUỐI - NƯỚC CÓ TẠO HỢP CHẤT HYĐRAT KHÔNG ỔN ĐỊNH

Hình 9 là đồ thị hoà tan biểu kiến của loại hệ trên, nó có tạo thành hợp chất hydrat C", có đường hoà tan là RE, với khu kết tinh của hợp chất hydrat là CREC". Đồ thị này khác loại đã nghiên cứu trước là trên đường hoà tan không có cực đại - còn điểm R vẫn là điểm bão hoà chung - nhưng không giống điểm bão hoà chung E của phần trước.

Ta xét quá trình làm lạnh dung dịch, xem điểm R có tính chất khác E như thế nào:

Tiếp tục làm lạnh từ $m_1 \rightarrow m_2$: giai đoạn kết tinh muối nguyên chất và hệ vừa đạt tới m_2, tỷ lệ rắn, lỏng sẽ là:

$$\frac{\text{Pha rắn muối b}}{\text{Pha lỏng R}} = \frac{\overline{Rm_2}}{\overline{m_2b}}$$

Pha lỏng R cũng vừa đạt bão hoà hợp chất hydrat C - quan hệ cân bằng ở pha lỏng R theo phương trình sau:

$$L_R \rightleftharpoons c + b$$

Từ quy tắc pha có độ tự do $C = 2 - 3 + 1 = 0$, nên tiếp tục làm lạnh thì: thành phần pha lỏng không đổi, và nhiệt của hệ cũng không đổi.

Trong dung dịch R: hydrat c và muối b cùng bão hoà, khi làm lạnh hai pha rắn này có cùng kết tinh tách ra từ dung dịch R này không?

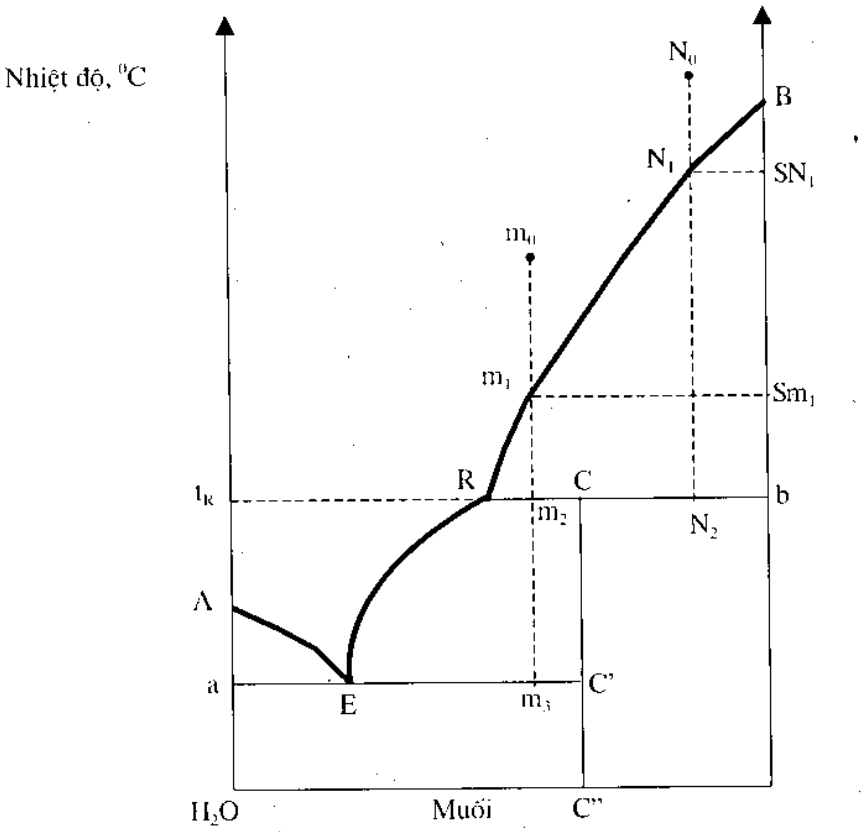
Vì điểm R nằm bên trái đường cong thành phần CC" của hydrat C" tức là: $\left(\frac{M}{H_2O}\right)_R > \left(\frac{M}{H_2O}\right)_{C"}$ Khi làm lạnh giả sử từ R chỉ có hydrat C" kết tinh thì thành phần của dung

www.thuvien247.net

dịch R sẽ dịch chuyển theo hướng giảm nồng độ muối và nếu có cả b kết tinh thì hướng chuyển dịch này còn nhanh hơn. Điều này không phù hợp với quy tắc pha (C = 0). Quá trình xảy ra ở đây là:

Pha rắn b kết tinh trước tan vào trong dung dịch R để bổ sung lượng muối thiếu, còn pha rắn mới tạo thành chỉ có hydrat c.

Dung dịch R + pha rắn muối b⇋pha rắn hydrat c



Hình 9: Hệ bậc 2 muối nước tạo hợp chất hydrat không ổn định.

Ta gọi điểm bão hoà chung R - bão hoà hai pha rắn, khi làm lạnh có một pha rắn tan ra và một pha rắn tạo thành là điểm cùng bão hoà dị thể hay điểm chuyển.

Tiếp tục quá trình làm lạnh từ trong R muối đã kết tinh trước b không ngừng tan ra và hydrat C không ngừng được tạo thành. Thành phần dung dịch R thì bất biến nhưng lượng tuyệt đối ngày càng giảm do hydrat c kết tinh.

Pha rắn dịch chuyển từ b → c, đến c thì rắn b biến mất (tan hết) còn lại là dung dịch R và rắn hydrat C

www.thuvien247.net

Quan hệ về lượng lúc này: tiếp tục làm lạnh, hydrat c vẫn kết tinh nhưng không có muối bổ sung, do vậy phải lấy muối trong dung dịch R làm cho dung dịch R phải dịch chuyển theo chiều giảm muối tức là về đến E (có thể nhận biết điều này qua quy tắc pha): c = 2 – 2 + 1 = 1. Điểm hệ dịch chuyển từ m_2 đến m_3. Điểm rắn từ c đến c', điểm lỏng từ R đến E. E là điểm bão hoà cùng thành phần (Otecti) nên khi làm lạnh nước đá và hydrat c cùng kết tinh cho đến khi pha lỏng biến mất thì nhiệt độ mới tiếp tục hạ.

Quá trình làm lạnh m_0 có thể tổng kết thành bảng sau:

Quá trình / Điểm	Chưa bão hoà đến bão hoà	Kết tinh muối tinh	Muối tan hydrat KT	Hydrat kết tinh	Nước đá KT+ hydrat KT	Mất E. Tiếp tục làm lạnh	Tổng quỹ tích
Hệ	$m_0 \rightarrow m_1$	$m_1 \rightarrow m_2$	m_2	$m_2 \rightarrow m_3$	m_3	$m_3 \rightarrow$	$\longrightarrow m_0m_1m_2m_3$
Pha lỏng	$m_0 \rightarrow m_1$	$m_1 \rightarrow R$	R	R → E	E	Không	$\longrightarrow m_0m_1RE$
Pha rắn	Không	$Sm_1 \rightarrow b$	$b \rightarrow c$	$m_0 \rightarrow m_1$	$c \rightarrow m_3$	$m_3 \rightarrow$	$\longrightarrow Sm_1bcc'm_3$

a. Làm lạnh dung dịch N_0 có thành phần: $\left(\frac{\text{Muối}}{H_2O}\right)_{N_0} > \left(\frac{\text{Muối}}{H_2O}\right)_{c''}$

N_0 đại diện cho các điểm nằm giữa c và b.

Khi làm lạnh hệ đạt đến N_2 thì quá trình xảy ra cũng là:

Dung dịch R + pha rắn muối b ⇋ pha rắn hydrat c kết tinh

Nhưng khi hỗn hợp pha rắn trùng với điểm hệ N_2 tức pha lỏng R mất đi thì rắn B kết tinh trước vẫn còn mà lượng được tính là:

$$\frac{\text{Pha rắn muối b}}{\text{Pha rắn hydrat c}} = \frac{\overline{CN_2}}{\overline{N_2b}}$$

Tiếp tục làm lạnh điểm hệ (cũng là điểm pha rắn) sẽ đi vào khu hỗn hợp rắn là muối và hydrat.

b. *Khi điểm hệ ban đầu có thành phần trùng với thành phần của hợp chất C.* Khi làm lạnh đến nhiệt độ t_R thì muối rắn b và dung dịch R sẽ cũng biến mất.

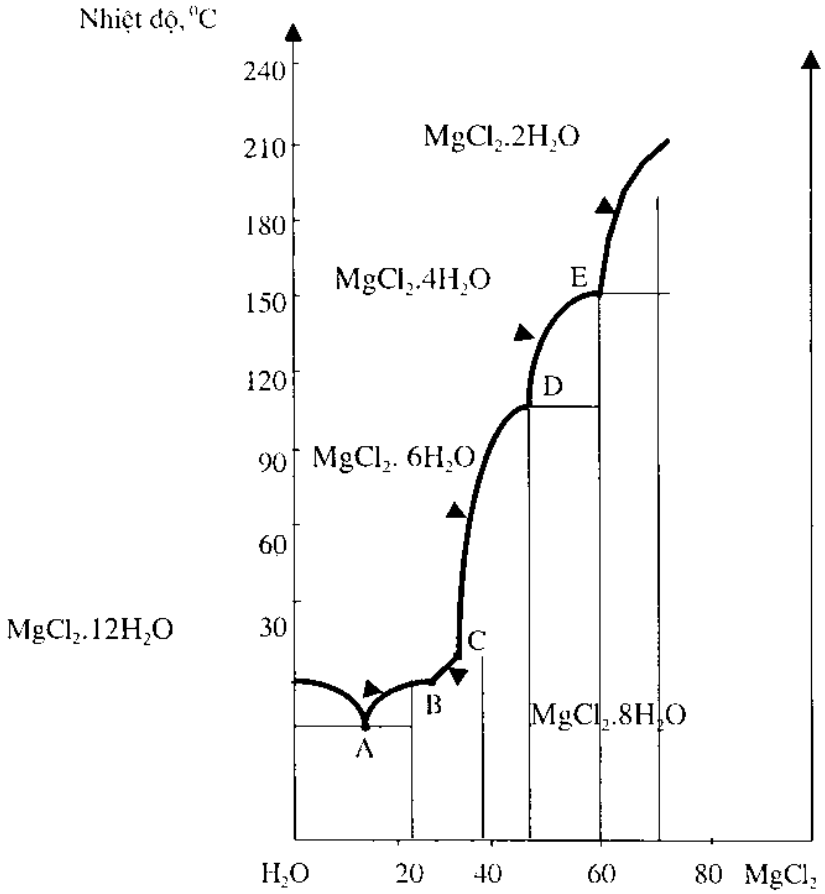
www.thuvien247.net

C. ĐỒ THỊ HOÀ TAN MUỐI – NƯỚC PHỨC TẠP

Là đồ thị của hệ tạo nhiều hợp chất hydrat có thể xem nó là tập hợp của các loại đồ thị đã nghiên cứu ở trên.

Ví dụ: Hệ $NaOH - H_2O$

$MgCl_2 - H_2O$



Hình 10: Hệ $MgCl_2 - H_2O$.

D. TÍNH LƯỢNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP CÂN BẰNG VẬT CHẤT

Khi hệ có tạo hợp chất hydrat, thông thường trong pha lỏng cuối cùng của các quá trình (làm lạnh, cô đặc, pha loãng...), lượng tuyệt đối của các cấu tử đều chưa biết. Trong trường hợp đó, dựa vào định luật bảo toàn vật chất, ta lập các phương trình cân bằng vật chất để tính lượng biến thiên:

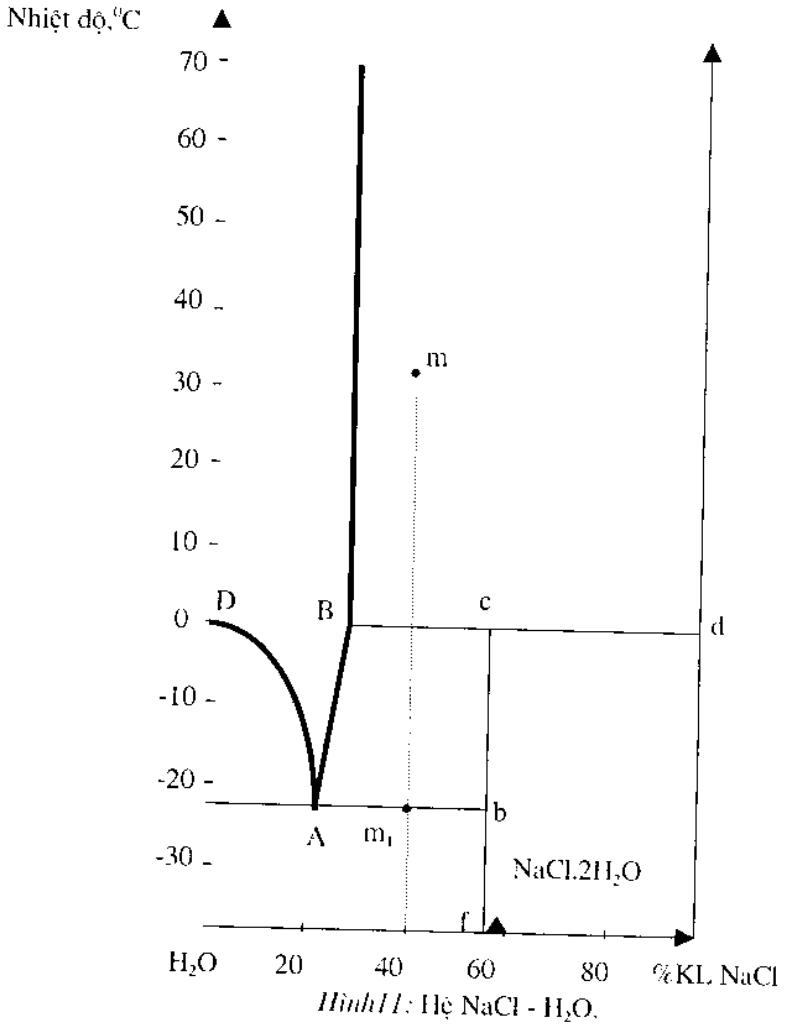
www.thuvien247.net

Lượng hệ = Tổng lượng các hợp phần.

Đầu tiên dựa vào đồ thị xác định % các cấu tử sau đó nhân chúng với các chỉ số chưa biết x, y, z ... trong đó x,y,z ...là lượng tương ứng của pha rắn, nước bay hơi hay lượng dung dịch cuối cùng, chúng ta sẽ được hệ phương trình để giải tìm ra các chỉ số x,y,z...

Nếu có hợp chất hydrat tồn tại chúng ta dựa vào công thức phân tử của chúng để lập thêm các phương trình phụ. Đầu tiên dựa vào đồ thị xác định % các cấu tử sau đó nhân chúng với các chỉ số chưa biết x, y, z ... trong đó x,y,z ...là lượng tương ứng của pha rắn, nước bay hơi hay lượng dung dịch cuối cùng, chúng ta sẽ được hệ phương trình để giải tìm ra các chỉ số x,y,z...

Nếu có hợp chất hydrat tồn tại chúng ta dựa vào công thức phân tử của chúng để lập thêm các phương trình phụ.



Hình11: Hệ NaCl - H_2O.

www.thuvien247.net

Sau đây là ví dụ cụ thể:

Ví dụ 5: Cho Hệ NaCl – H_2O, có điểm hệ ban đầu m (40°C,40%) có khối lượng là 100kg.

Đem m làm lạnh từ 40°C xuống –21,2°C thì có muối gì? Kết tinh với lượng là bao nhiêu?

Trong $NaCl.2H_2O$ chứa 62% NaCl.

Giải: Từ bảng 2 tra được điểm A(-21,2°C, 23,3%). Điểm hệ mới m_1 là giao điểm của đường đẳng thành phần 40% muối và t_A. m_1 chia thành hai phần: Dung dịch bão hoà chung A và pha rắn NaCl. H_2O biểu diễn bởi điểm b.

Bảng 2: Hệ NaCl - H_2O

Nhiệt độ,°C	Điểm	% KL. NaCl	Pha rắn
-5		7,10	Nước đá
-15		18,90	Nước đá
-21,2	A	23,30	Nước đá + $NaCl.2H_2O$
-20		23,50	$NaCl.2H_2O$
-10		24,90	$NaCl.2H_2O$
0,15	B	26,30	NaCl + $NaCl.2H_2O$
25		26,45	NaCl
40		26,70	NaCl
60		27,10	NaCl
80		27,60	NaCl
100		28,25	NaCl
150		29,80	NaCl

Ta dùng phương pháp cân bằng vật chất để tính lượng:

Gọi lượng dung dịch A là x kg, lượng NaCl. H_2O là ykg

Từ công thức phân tử của hydrat biết được NaCl chiếm 62%

Phương trình cân bằng vật chất chung là: $m_1 = x + y$

Viết phương trình cân bằng vật chất cho từng cấu tử có:

Với muối: $100.\ 0,4 = 0,233.x + 0,62.y$

Với nước: $100.\ 0,6 = 0,767.x + 0,38.y$

$$\rightarrow y = \frac{16,70}{0,387} = 43,1kg$$

Lượng $NaCl.2H_2O$ kết tinh là 43,1kg, còn lại là dung dịch A

www.thuvien247.net

100 – 43,1 = 56,9 kg dung dịch A

Có thể giải để trên bằng quy tắc đòn bẩy

$$\frac{\text{Lượng hydrat b } (NaCl.2H_2O)}{\text{Lượng hệ } m_1} = \frac{Am_1}{AB}$$

Lượng hydrat $b = \frac{16,7}{38,7}.100 = 43,1$ kg

E. ỨNG DỤNG THỰC TẾ CỦA ĐỒ THỊ BẬC 2 MUỐI - NƯỚC

Đồ thị hoà tan muối – nước chủ yếu được dùng để xem xét khả năng chế tạo một loại muối, xác định điều kiện công nghệ và tính toán về lượng.

Sau đây chúng ta có thể nêu lên ba vấn đề đã được ứng dụng:

1. Tái kết tinh

Đại bộ phận các muối được sản xuất đều có chứa một số tạp chất là tạp chất hoà tan và tạp chất không tan (như cát, bụi...). Tái kết tinh là đem hoà tan muối để tiến hành lọc bỏ tạp chất không tan rồi kết tinh lại, làm như vậy sẽ thu được sản phẩm có độ tinh khiết cao hơn. Có thể lấy ví dụ việc tinh chế $(NH_4)_2SO_4 - H_2O$

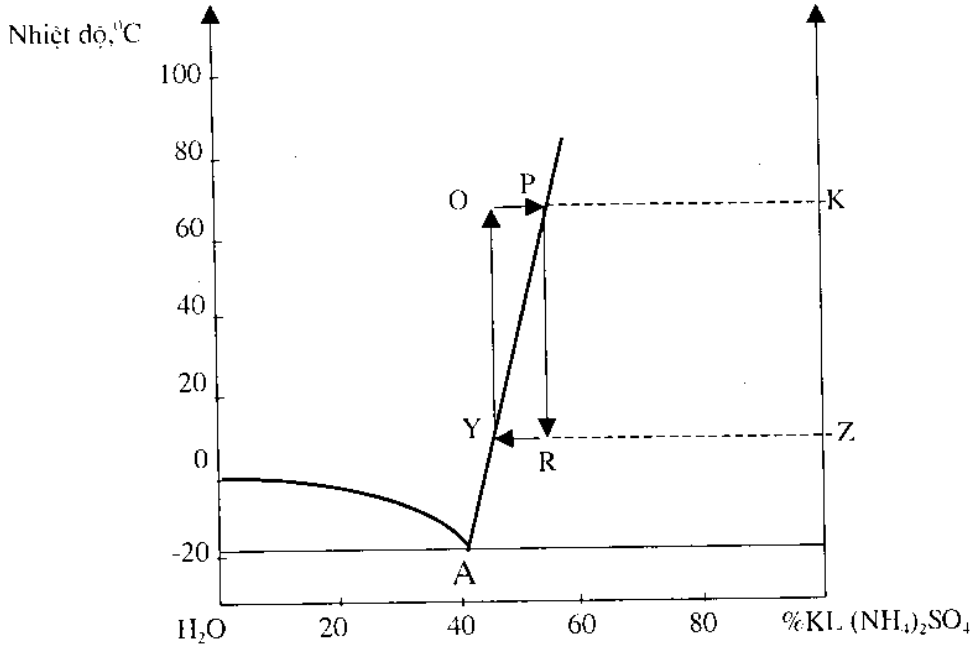
Bảng 3: Hệ $(NH_4)_2SO_4 - H_2O$

Điểm	Nhiệt độ, ^0C	% KL $(NH_4)_2SO_4$	Pha rắn
	-11	28,6	
A	-19,5	38,4	
	0	41,4	
	20	43,0	
	40	44,8	
	60	46,8	
	80	48,8	
	100	50,8	
	108,9	51,8	

Biện pháp chúng ta định làm là hoà tan muối thô ở nhiệt độ cao, lọc bỏ tạp chất không tan sau đ đựa vào điều kiện kỹ thuật cho phép và tính hợp lý về mặt kinh tế, vì vậy nhiệt độ làm lạnh cuối cùng là 10^0C - thấp hơn có lợi về mặt kết tinh muối nhưng tốn kém về đầu tư thiết bị lạnh. Nhiệt độ hoà tan chọn 80^0C - cao hơn sẽ tốn nhiên liệu. Nồng độ dung dịch sau khi kết tinh (nước ốt) có nồng độ Y(0).ó làm lạnh để kết tinh - đem phân ly sản phẩm xong tiếp tục gia nhiệt

www.thuvien247.net

nước ót để hòa tan muối thô rồi lại tuần hoàn theo quy trình như trên. Chọn nồng độ và nhiệt độ của quá trình thao tác được.



Hình 12: Hệ $(NH_4)_2SO_4$ - H_2O.

Như vậy dung dịch thuộc sau làm lạnh xuống 10^0C là y (giao điểm của đường đẳng nhiệt 10^0C và đường bão hoà AA') y(10^0C, 42%) nước cái lạnh.

Dung dịch này nóng lên 80^0C là O (80^0C,42%).

Giữ 80^0C thêm $(NH_4)_2SO_4$ vào O được P (80^0C,47,5%) dung dịch nóng.

Sau khi làm lạnh dung dịch P được hệ sau làm lạnh (đến 10^0C) là R: R(10^0C, 47,5%) hệ sau làm lạnh.

Sản phẩm thu được là rắn Z (10^0C,100%) sản phẩm.

Nguyên liệu thô: K (80^0C,100%) - (coi nguyên liệu chỉ có $(NH_4)_2SO_4$ + hợp chất không tan)

Nếu dung dịch là 100kg thì quá trình và quan hệ về lượng sẽ như sau:

Tăng nhiệt độ của dung dịch y lên 80^0C được hệ O chưa bão hoà $(NH_4)_2SO_4$

Thêm $(NH_4)_2SO_4$ thô vào O làm nồng độ muối trong O tăng dần O →P nằm sát đường AA'(đúng theo lý thuyết thì phải nằm trên đườngAA' nhưng có xét đến sự giảm nhiệt độ và muối kết tinh tách ra nên đến gần AA')

www.thuvien247.net

Giữ nhiệt độ 80°C hệ P để lọc bỏ tạp chất không tan sau đó làm lạnh dung dịch P xuống10°C được hệ muối R

R sẽ phân thành sản phẩm Z và nước cái (dung dịch) còn lại y.

Sau đó quá trình thao tác lại tiếp tục tuần hoàn theo yOPRy. Mỗi lần như vậy sản phẩm sạch đạt được là W kg

$$\frac{\text{Lượng W}}{\text{Lượng y}} = \frac{\overline{yR}}{\overline{RX}}$$

$$\rightarrow W = 100.\frac{5,5}{52,5} = 10,5kg$$

Lượng $(NH_4)_2SO_4$ thô cho vào cũng như vậy.

Xem ra việc làm này không có ý nghĩa mấy, thực tế còn phải xem xét phần trăm tạp chất chứa trong $(NH_4)_2SO_4$ và sự tổn thất trong quá trình thao tác nên lượng nguyên liệu thô phải nhiều hơn - còn phân tích trên đồ thị pha chỉ cho ta các chỉ đạo về mặt nguyên tắc lý thuyết.

2. Lạnh đông điều chế muối

Từ dung dịch nước muối NaCl có nồng độ cao để kết tinh được NaCl có tinh thể có hai phương pháp: Cô đặc kết tinh và lạnh đông để kết tinh

Nguyên tắc của phương pháp lạnh đông:

Nước muối bão hoà ở nhiệt độ thấp sẽ tạo nên $NaCl.10H_2O$, nhiệt độ càng thấp quá trình trên xảy ra càng nhanh.

$NaCl.10H_2O$ không ổn định ở nhiệt độ 0,15°C trở lên nên đem $NaCl.10H_2O$ tăng nhiệt độ lên 5°C ta sẽ thu được NaCl

$$NaCl.10H_2O \xrightarrow{t > 0,15^0C} NaCl + H_2O\uparrow$$

Dung dịch nước muối có nồng độ 23,3%. Nếu làm lạnh đến – 21,2°C sẽ kết tinh tạo được một lượng lớn NaCl có thể đạt tới 20% lượng muối có trong dung dịch ban đầu.

3. Điều chế chất làm lạnh

Dựa vào nhiệt độ và thành phần điểm bão hoà chung (điểm Ơtecti) của nước đá và muối trên đồ thị pha ta sẽ chọn được và phối chế ra chất làm lạnh

Đa phần các muối khi hoà tan hoá lỏng sẽ thu nhiệt – ta lợi dụng tính chất này để hạ thấp nhiệt độ cho môi trường.

Ví dụ: Điểm Ơtecti của hệ $CaCl_2$ - H_2O là - 55°C còn của hệ NaCl - H_2O là -21,2°C

www.thuvien247.net

Chương II: HỆ BA CẤU TỬ MUỐI - NƯỚC

I. KHÁI NIỆM CHUNG

Là hệ do nước và hai muối có chung một ion tạo thành.

Ví dụ : KCl - NaCl – H_2O, Na_2SO_4 – NaCl - H_2O, Ion chung có thể là cation hoặc anion.

Từ quy tắc pha $C_{max} = 3 - 1 + 1 = 3$, tức biến số độc lập của hệ là 3 đó là nhiệt độ và nồng độ của hai muối, vì vậy biểu đồ trạng thái của hệ phải là biểu đồ không gian. Nó sẽ thể hiện một cách hoàn thiện trạng thái của hệ - nhưng khó lập và ứng dụng. Vì vậy, chúng ta chỉ sử dụng đồ thị đẳng nhiệt nên

$$C_t = 3 - 1 = 2$$

Hai biến số độc lập còn lại là nồng độ của hai muối. Và các điểm trên đồ thị hoà tan biểu diễn mối quan hệ tương hỗ về độ hoà tan của hai muối.

II. PHƯƠNG PHÁP LẬP ĐỒ THỊ VÀ ĐƯA CÁC ĐIỂM LÊN ĐỒ THỊ

A. CÁCH LẬP ĐỒ THỊ

Hệ bậc ba có thể được biểu diễn bởi bốn loại đồ thị phẳng sau đây:

Hệ toạ độ tam giác đều.

Hệ toạ độ tam giác vuông cân

Hệ toạ độ vuông góc

Hệ toạ độ vuông khép kín

1. Đồ thị tam giác đều (hình 13)

Dung dịch m chứa 10 g cấu tử A, 30g cấu tử B, 160g nước

Tính chỉ số đồ thị của điểm m, 10 +30 +160 =200

Cấu tử A: $100.\frac{10}{200} = 5\%$

Cấu tử B: $100.\frac{30}{200} = 15\%$

H_2O : $100.\frac{160}{200} = 80\%$

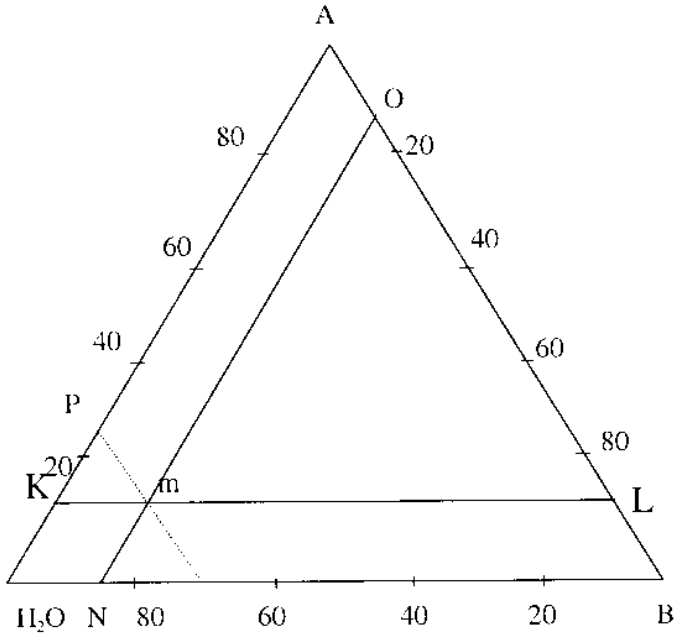
Ba đỉnh tam giác biểu diễn nước A và B nguyên chất.

www.thuvien247.net

Ba cạnh của tam giác biểu diễn hệ hai cấu tử A - H_2O, B - H_2O, A – B.

Các điểm nằm trong tam giác biểu diễn hệ ba cấu tử.

Thành phần các cấu tử được biểu diễn bằng % khối lượng.



Hình13: Hệ A - B - H_2O, %KL.

Đồ thị trên được thành lập trên tính chất của tam giác đều là:

Từ một điểm bất kỳ trong tam giác đều kẻ các đoạn song song với các cạnh của tam giác thì tổng số các đoạn cắt trên các cạnh bởi nó bằng một cạnh của tam giác.

Ví dụ: Từ điểm m kẻ các đường song song với ba cạnh chúng ta sẽ có :

$\overline{KH_2O} + \overline{QB} + \overline{OA}$ = Một cạnh của tam giác

$\overline{K\,H_2O} = \overline{LB}$ tương ứng với hàm lượng của cấu tử A trong m.

$\overline{OA} = \overline{NH_2O}$ tương ứng với hàm lượng của cấu tử B trong m.

$\overline{AP} = \overline{QB}$ tương ứng với hàm lượng của H_2O trong m.

Như vậy:

- Tất cả các điểm nằm trên đường song song với đáy sẽ đại diện cho một thành phần không đổi của cấu tử ở đỉnh đối diện.

- Các điểm nằm trên đường kẻ từ một đỉnh của tam giác đến cạnh đối diện biểu diễn tỷ lệ thành phần không đổi của hai cấu tử biểu diễn ở hai đỉnh kia.

www.thuvien247.net

2. Đồ thị tam giác vuông cân (hình 14)

Trên đồ thị: Góc vuông biểu diễn H_2O nguyên chất. Hai đỉnh còn lại biểu diễn hai muối nguyên chất. Nồng độ các cấu tử được biểu diễn = KL hoặc % phân tử.

Đồ thị tam giác đều và tam giác vuông cân không có sai khác lớn

Nếu chỉ vì mục đích dùng đồ thị để có số liệu tính toán thì nên dùng cách biểu diễn trên đồ thị tam giác vuông cân.

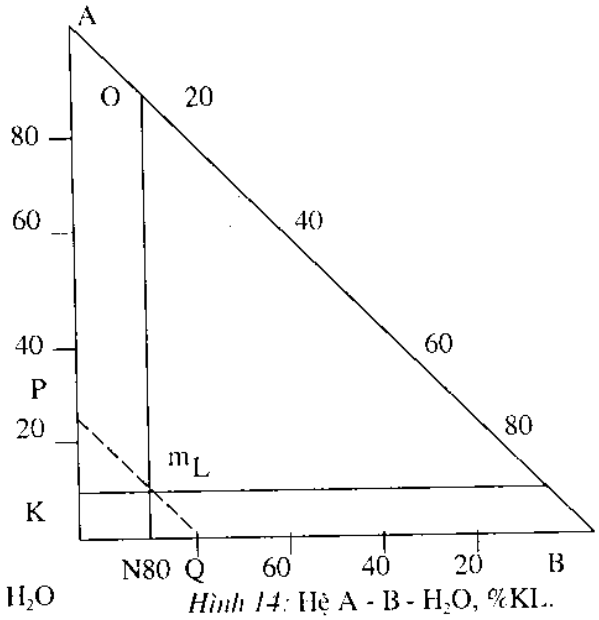
3. Hệ ba muối - nước biểu diễn trên toạ độ vuông góc (hình 15)

Hai trục biểu diễn nồng độ dung dịch tính bằng $\frac{\text{g muối}}{100\text{g nước}}$ là:

$$\frac{A\ g}{100\ gH_2O} \text{ và } \frac{B\ g}{100\ gH_2O}$$

Hai muối nguyên chất được biểu diễn ở vô cực của hai trục.

Loại này được dùng trong trường hợp có sự biến thiên nồng độ lớn. (không dùng quy tắc đòn bẩy cho loại đồ thị này).

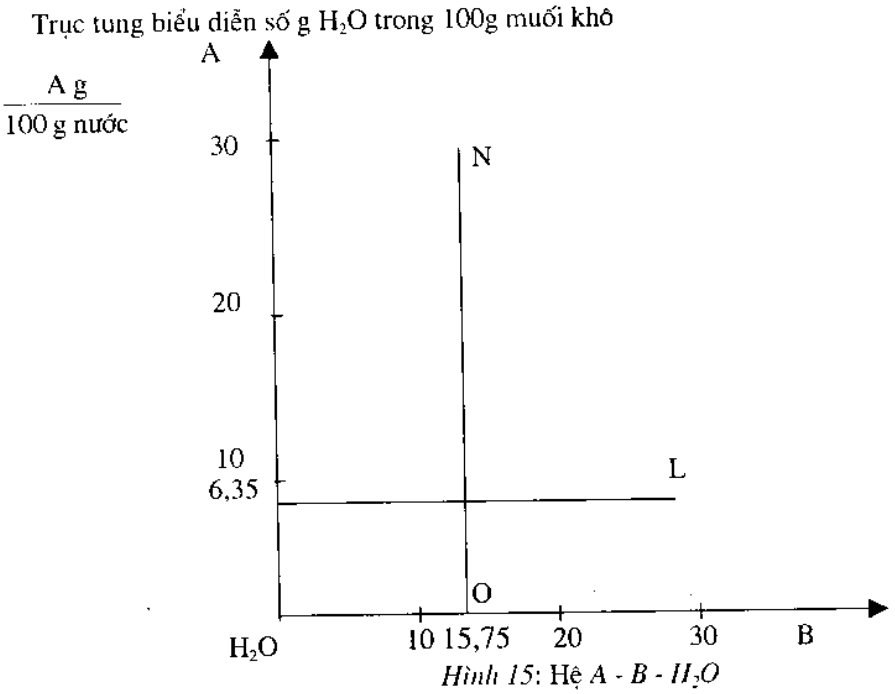


Hình 14: Hệ A - B - H_2O, %KL.

4. Đồ thị toạ độ hình vuông (hình 16)

Trục AB biểu diễn % muối khô $\left(\frac{A.100}{A+B}\right)$ hoặc $\left(\frac{B.100}{A+B}\right)$

www.thuvien247.net



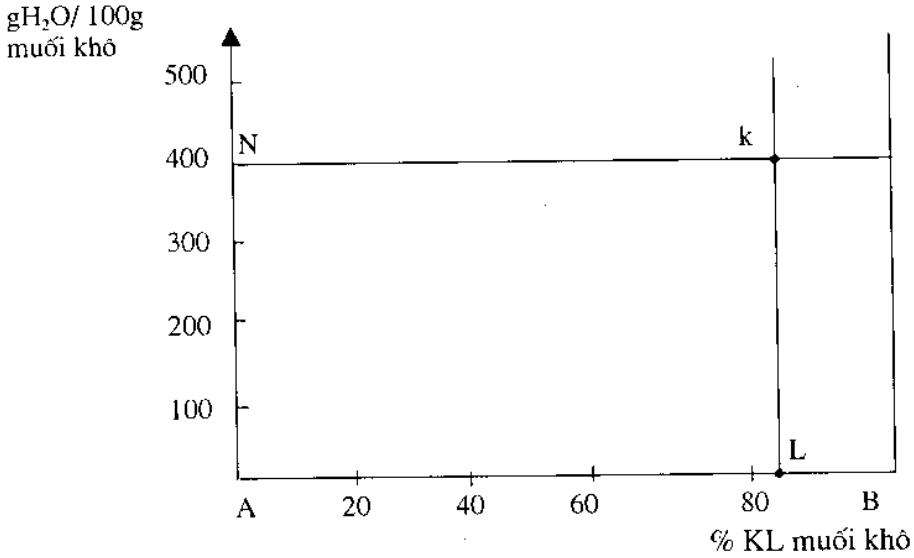
Hình 15: Hệ *A - B - H_2O*

Góc vuông biểu diễn nước nguyên chất.

B. BIỂU DIỄN CÁC ĐIỂM HỆ TRÊN ĐỒ THỊ

Ví dụ : Dung dịch m chứa 10g muối A, 30g muối B và 160g H_2O.

1. Biểu diễn hệ m trên tam giác đều: hình 13



Hình16: Hệ A - B - H_2O.

www.thuvien247.net

Ta phải tính chúng ra % khối lượng:

Tổng khối lượng của hệ là: 10 + 30 +160 = 200 g, trong đó có: 5%A.,15%B và 80%H_2O.

Trên hình 13: Trên cạnh H_2O A lấy 5%A kẻ đường song song với H_2O B là KL.

Trên AB lấy AO tương ứng 15%B, qua O kẻ ON song song với A H_2O.

Điểm giao nhau của KL và AO chính là điểm hệ m.

2. *Biểu diễn hệ trên tam giác vuông cân*: hình 14 cách làm như trên.

3. *Biểu diễn hệ trên toạ độ vuông góc*: hình 15 đầu tiên phải tính thành phần các cấu tử theo gmuối/100g H_2O.

$$\text{với A: } \frac{10}{160}.100 = 6,25\text{g}/100\text{g } H_2O;$$

$$\text{với B: } \frac{30}{160}.100 = 18,75\text{g}/100\text{g } H_2O.$$

Gốc là H_2O: lấy H_2O tương ứng18,75g B/100g H_2O, kẻ ON song song với trục tung. Lấy trên trục tung H_2O K tương ứng 6,25gA/100g H_2O, kẻ KL song song với trục hoành. Giao điểm của đường ON và KL chính là điểm hệ m.

4. *Biểu diễn hệ trên toạ độ vuông hình 16.*

Ta phải tính hàm lượng của muối và nước theo tổng muối khô.

Tổng muối trong m là10 + 30 = 40g

trong đó :

$$\text{A: } \frac{10}{40}.100 = 25\text{g}/100\text{g muối khô}$$

$$\text{B: } \frac{30}{40}.100 = 75\text{g}/100\text{g muối khô}$$

$$H_2O: \frac{160}{40}.100 = 400\text{g}/100\text{g muối khô}$$

Trên trục AB tìm điểm thành phần của muối khô L

Kẻ KL song song với trục tung, lấy từ L đến K một đoạn = 400 rồi kẻ đường NO song song với trục hoành.

Giao điểm của LK và NO chính là điểm hệ m.

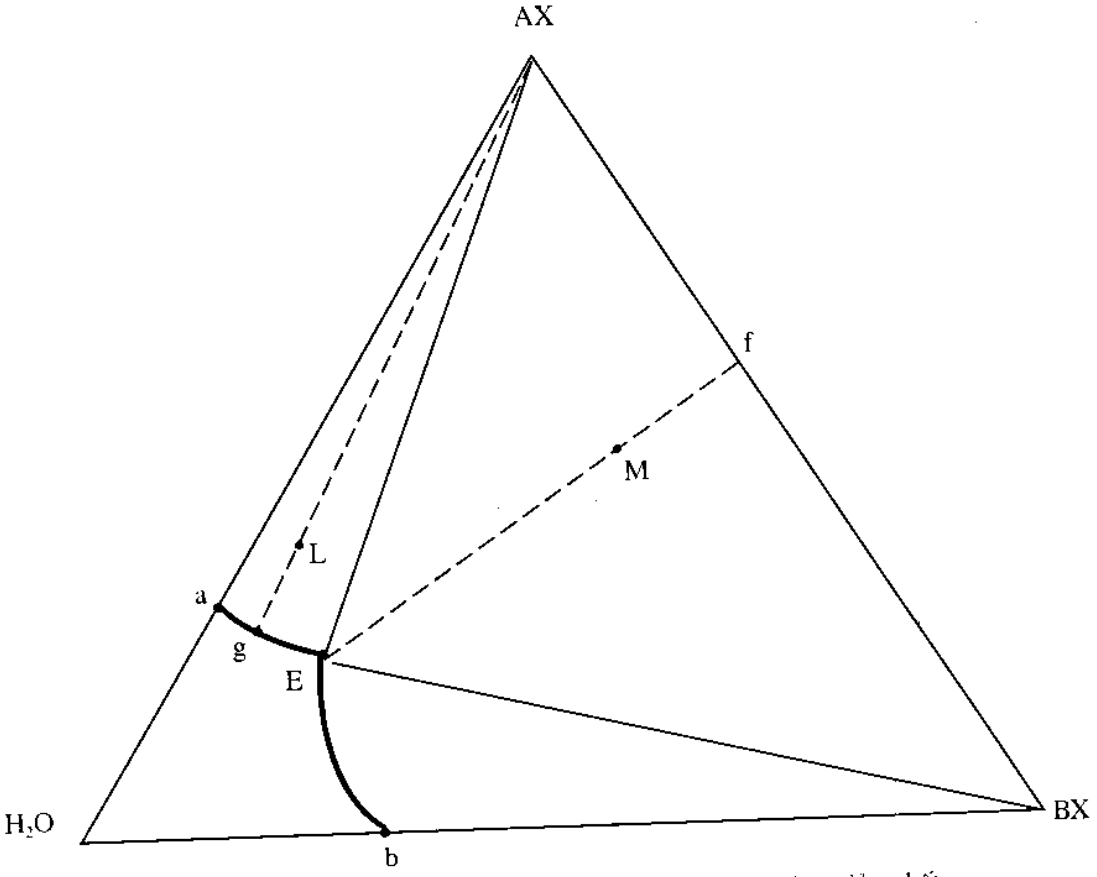
Với cách làm như trên khi có bảng số liệu hoà tan hoàn chỉnh chúng ta sẽ lập được một đồ thị hoàn thiện.

www.thuvien247.net

III. CÁC LOẠI ĐỒ THỊ HOÀ TAN VÀ SỰ PHÂN TÍCH CÁC QUÁ TRÌNH TRÊN ĐỒ THỊ

A. ĐỒ THỊ HOÀ TAN ĐƠN GIẢN NHẤT

Nếu hai muối trong hệ ba cấu tử chỉ kết tinh muối không ngậm nước thì đồ thị của nó là đơn giản nhất. Hình 17 là đồ thị biểu kiến của loại giản đồ này.



Hình 17: Hệ AX, BX – H_2O. Đồ thị hoà tan đơn giản nhất.

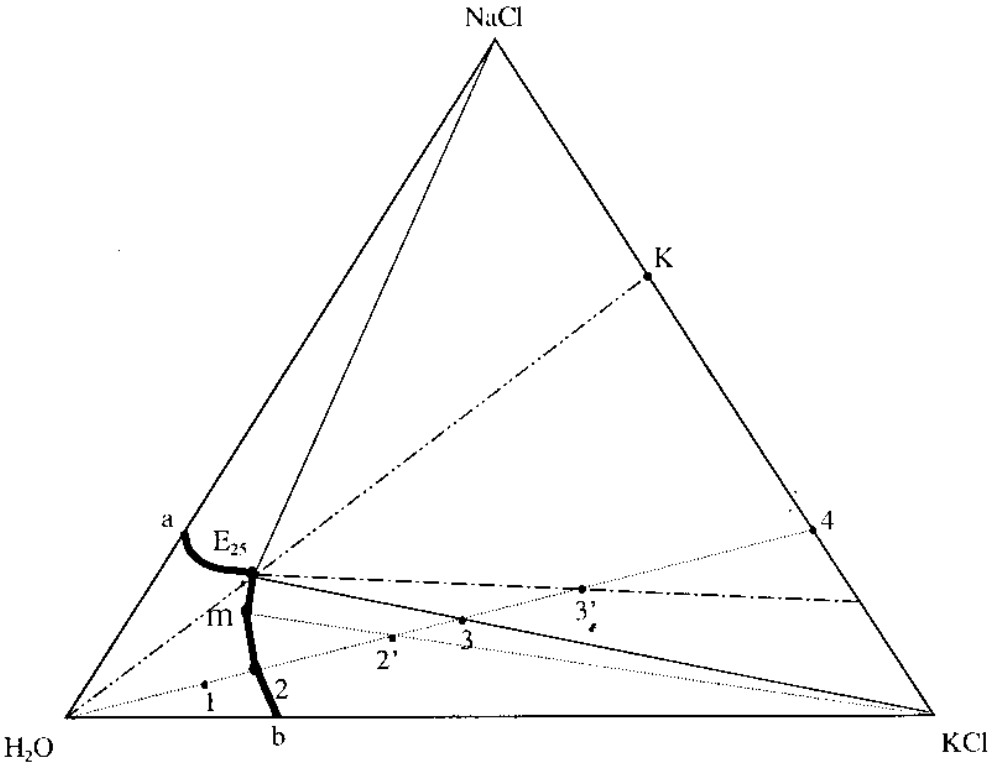
Ba đỉnh biểu diễn H_2O và AX, BX nguyên chất.

Điểm a,b biểu diễn AX và BX trong H_2O ở nhiệt độ C(t^0C). Ví dụ ở t^0C ta thêm dần muối BX vào a thì độ hoà tan của AX sẽ thay đổi, kết quả ta được đường hoà tan của AX là aE. Tương tự ta được đường hoà tan của BX là bE.

www.thuvien247.net

Bảng 4: Hệ NaCl - KCl - H_2O

Nhiệt độ 0°C	Điểm	% KL pha lỏng		Pha rắn
		NaCl	KCl	
25	a	26,45	0,00	NaCl
		21,00	10,00	NaCl
	E_{25}	20,40	11,15	NaCl + KCl
		15,00	14,50	KCl
		10,00	18,50	KCl
	b	0,00	26,40	KCl
	c	28,20	0,00	NaCl
		22,70	10,00	NaCl
		17,60	20,00	NaCl
	E_{100}	16,80	21,70	NaCl + KCl
		10,00	27,10	KCl
	d	0,00	35,90	KCl



Hình 18: Hệ NaCl, KCl, H_2O, 25°C, %KL.

www.thuvien247.net

Điểm bão hoà chung hai muối E gọi là điểm Otecti.

Nối AxE, BxE sẽ chia đồ thị thành bốn khu vực:

1. $aEbH_2O$ khu vực dung dịch chưa bão hoà:

(Ví dụ : điểm K bất kỳ trong khu vực này là điểm biểu diễn dung dịch chưa bão hoà)

Khu vực AXaE và BXbE là khu vực kết tinh của muối AX và BX. Một điểm bất kỳ trong khu vực này đều do hai pha tạo thành. Ví dụ: hệ L là do pha rắn AX và dung dịch bão hoà AX/g tạo thành. Quan hệ về lượng giữa chúng là:

$$\frac{\text{Lượng pha rắn AX}}{\text{Lượng dung dịch bão hoà AX}} = \frac{\overline{gL}}{\overline{AXL}}$$

Tam giác AX BX E là khu vực ba pha: Muối AX, muối BX và dung dịch bão hoà chung E tạo nên, quan hệ về lượng giữa chúng có thể dùng hai lần quy tắc đòn bẩy để tính. Ví dụ điểm hệ M

$$\frac{\text{Lượng pha rắn AX + BX (f)}}{\text{Lượng dung dịch bão hoà chung E}} = \frac{\overline{ME}}{\overline{fM}}$$

$$\frac{\text{Lượng pha rắn AX}}{\text{Lượng pha rắn BX}} = \frac{\overline{fBX}}{\overline{fAX}}$$

Theo trên đồ thị pha cho chúng ta biết trong một điều kiện nhất định hệ tạo thành bởi AX , BX, H_2O thuộc trạng thái nào (có mấy pha, thành phần của các pha như thế nào?) và mối quan hệ về lượng giữa các pha.

Đồ thị pha còn biểu diễn được một loạt trạng thái cân bằng của một hệ. Trên hình18 lấy điểm hệ chưa bão hoà là dung dịch 1 đã xét quá trình cô đẳng nhiệt ở 25^{0}C.

Trong quá trình cô chỉ có H_2O bay hơi, còn lượng tuyệt đối của muối và tỷ lệ về lượng của hai muối cũng không thay đổi. Nên điểm hệ sẽ dịch chuyển theo đường $H_2O.1$. Ví dụ cô đến cạn (điểm 4) dừng lại.

Lịch trình cô sẽ qua ba giai đoạn:

Từ 1 – 2 dung dịch từ chưa bão hoà đến bắt đầu bão hoà KCl

$$\frac{\text{Lượng nước bay hơi}}{\text{Lượng hệ mới 2 còn lại}} = \frac{\overline{1-2}}{\overline{H_2O-1}}$$

Từ 2 - 3 do cô mất nước, KCl sẽ không ngừng kết tinh tách ra từ dung dịch khiến hàm lượng tương đối của NaCl trong dung dịch tăng dần khiến điểm thành phần dung dịch bão hoà (pha lỏng) dịch chuyển từ 2 theo $2E_{25}$ về E_{25}, hệ đến 3, pha rắn vẫn là KCl, khi đó dung dịch bắt đầu bão hoà thêm NaCl

$$\frac{\text{Lượng nước bay hơi}}{\text{Lượng hệ mới 3}} = \frac{\overline{2-3}}{\overline{H_2O-2}}$$

www.thuvien247.net

$$\frac{\text{Lượng dung dịch cùng bão hoà } E_{25}}{\text{Lượng KCl kết tinh}} = \frac{\overline{3-KCl}}{\overline{3-E_{25}}}$$

3. Từ 3- 4 nước bay hơi, NaCl, KCl cùng kết tinh, pha lỏng có thành phần bất biến (trước sau vẫn E_{25}) cho đến khi cô cạn, điểm hệ và điểm rắn trùng với điểm 4.

$$\frac{\text{Lượng nước bay hơi}}{\text{Lượng pha rắn hỗn hợp (NaCl + KCl)}} = \frac{\overline{3-4}}{\overline{H_2O-3}}$$

$$\frac{\text{Lượng pha rắn NaCl}}{\text{Lượng pha rắn KCl}} = \frac{\overline{4-KCl}}{\overline{4-NaCl}}$$

(Trong đó bao gồm cả kết tinh của giai đoạn 2 và 3)

Cần lưu ý: Thành phần pha lỏng E bất biến là do lượng nước bay hơi, muối kết tinh đều theo tỷ lệ thành phần của E_{25}. Thực ra hỗn hợp rắn kết tinh tách ra ở giai đoạn này được biểu diễn bởi điểm pha rắn K - tổng rắn của hai giai đoạn này là 4 - tức là trong giai đoạn 3 cùng với sự hình thành K là sự xâm nhập của KCl đã kết tinh ở giai đoạn 2 vào hỗn hợp rắn làm cho điểm hỗn hợp rắn chuyển dần đến 4.

Thành phần E_{25} bất biến có thể thấy qua quy tắc pha.

$$C = 3 - 3 = 0$$

Nhưng lượng tuyệt đối của E_{25} thì ít dần.

Các quy tắc nối đường thẳng và quy tắc đòn bẩy đều ứng dụng được để tính lượng trên loại đồ thị này.

B. ĐỒ THỊ HOÀ TAN MUỐI - NƯỚC HỆ 3 CÓ TẠO HỢP CHẤT HYĐRAT

Nếu muối trong hệ có thể kết tinh thành hợp chất hyđrat thì đồ thị của hệ sẽ phức tạp hơn, có thể chia chúng thành hai loại sau:

1. Chỉ có một muối tạo hydrat, đồ thị chỉ có một điểm bão hoà chung.

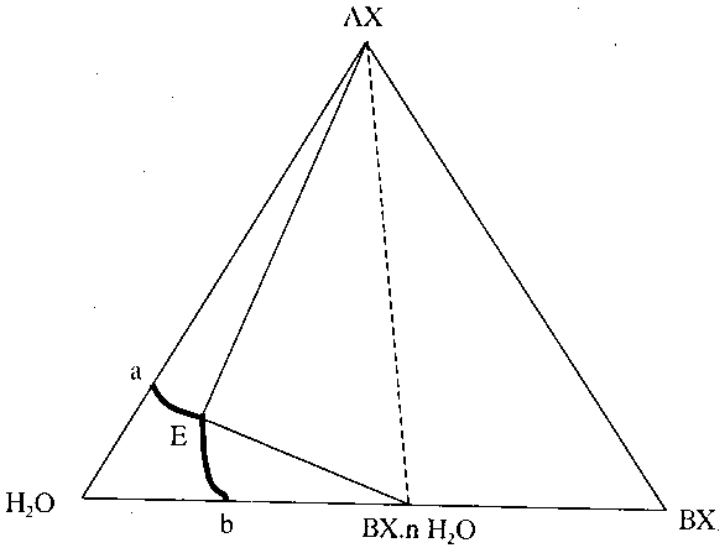
Ngoài các khu ta đã biết có thêm khu kết tinh của $BX.nH_2O$; $Bx.nH_2O.Eb$ và khu toàn rắn: $AX.Bx.nH_2OBX$. Khi lập đồ thị loại này chúng ta chú ý xác định thành phần của hợp chất hyđrat trước (theo công thức phân tử). Ví dụ đầu điểm thành phần của $Na_2SO_4.10\ H_2O$ trên hình 20. Dựa vào công thức phân tử ta tính được trong hyđrat có chứa 44,1%Na_2SO_4. Rồi đặt nó lên trục H_2O- Na_2SO_4.Ta xét quá trình cô đẳng nhiệt dung dịch 1 trên hình 20

Giai đoạn 1→2 Tách H_2O đến 2 bắt đầu bão hoà $Na_2SO_4.10H_2O$

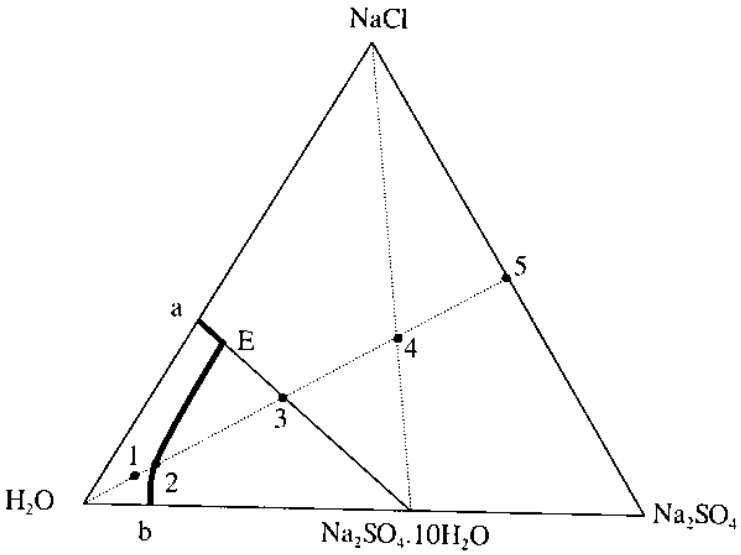
Giai đoạn 2→3 Tách H_2O, $Na_2SO_4.10H_2O$ kết tinh. Hệ 2→3, lỏng 2→E điểm E bắt đầu bão hoà NaCl.

Giai đoạn 3: Hệ 3→4: tách H_2O, NaCl, $Na_2SO_4.10H_2O$ cùng kết tinh.
Pha lỏng bất biến ở E cho đến khi pha rắn đạt điểm 4 thì mất lỏng.

www.thuvien247.net



Hình 19: Đồ thị hệ bậc 3 tạo hợp chất hydrat.



Hình 20: Hệ NaCl - Na_2SO_4 - H_2O, °C %KL.

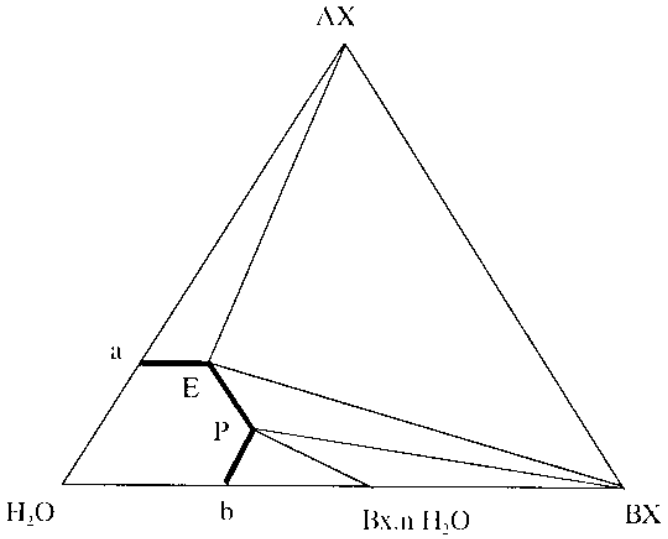
Giai đoạn 4: Hệ đi từ 4→5, không còn lỏng. Thực chất đây là giai đoạn thoát nước của $Na_2SO_4.10H_2O$ để tạo Na_2SO_4

Đến 5 quá trình thoát nước hoàn tất hệ còn lại là hỗn hợp rắn: NaCl và Na_2SO_4

www.thuvien247.net

2. Chỉ có một muối tạo hydrat, đồ thị có hai điểm bão hoà chung

Hình 21 là đồ thị loại này, ngoài khu kết tinh Bx. nH_2O còn có khu kết tinh của muối Bx ứng với đường độ hoà tan PE. Chúng có hai điểm bão hoà chung là P và E.

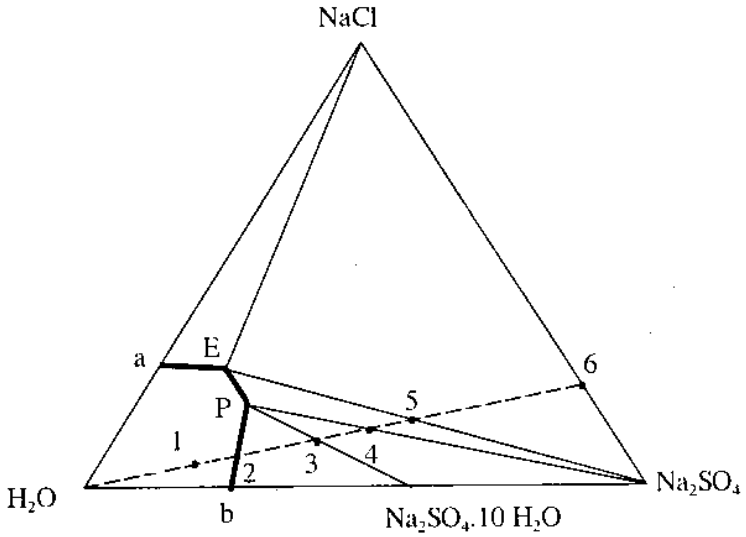


Hình 21. Hệ tạo thành hợp chất hydrat có hai điểm bão hoà chung.

Bảng 5: Hệ $NaCl - Na_2SO_4 - H_2O$

Nhiệt độ 0^0C	Điểm	TP % pha lỏng		Pha rắn
		NaCl	Na_2SO_4	
0	a	26,30	0,00	NaCl
	E	25,65	1,20	NaCl + $Na_2SO_4.10\ H_2O$
		20,00	1,10	$Na_2SO_4.10\ H_2O$
		15,00	1,20	$Na_2SO_4.10\ H_2O$
		10,00	1,60	$Na_2SO_4.10\ H_2O$
		5,00	2,80	$Na_2SO_4.10\ H_2O$
	b	0,00	4,60	$Na_2SO_4.10\ H_2O$
25	a	26,45	0,00	NaCl
		25,00	2,80	NaCl
	E	22,90	6,90	NaCl + Na_2SO_4
		20,00	9,00	Na_2SO_4
		15,00	14,00	Na_2SO_4
	P	14,00	15,00	Na_2SO_4+$Na_2SO_4.10\ H_2O$
		10,00	15,60	$Na_2SO_4.10\ H_2O$
		5,00	17,80	$Na_2SO_4.10\ H_2O$
	b	0,00	21,80	$Na_2SO_4.10\ H_2O$

www.thuvien247.net



Hình 22: Hệ NaCl - Na_2SO_4 - H_2O, 25°C, %KL.

Quá trình cô đẳng nhiệt trên loại hệ này đại thể như phía trên đã trình bày chỉ có một ít khác biệt nhỏ. Có thể lấy ví dụ trên hình 22 do bảng 5 vẽ thành của hệ NaCl – Na_2SO_4 – H_2O – 25%KL. Điểm hệ ta lấy nghiên cứu là điểm 1' Toàn bộ quá trình cô đẳng nhiệt dung dịch 1 có thể chia làm năm giai đoạn là:

Dung dịch từ chưa bão hoà đến bão hoà $Na_2SO_4.10H_2O$; $Na_2SO_4.10H_2O$ kết tinh; $Na_2SO_4.10H_2O$ thoát nước; Na_2SO_4 kết tinh, Na_2SO_4 và NaCl cùng kết tinh. Ta chú ý giai đoạn thoát nước của $Na_2SO_4.10H_2O$ (3→4).

Khi cô tuy là Na_2SO_4 và $Na_2SO_4.10H_2O$ cùng bão hoà nhưng không phải cả hai cùng kết tinh mà xảy ra quá trình thoát nước sau:

$$Na_2SO_4.10H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + 10\ H_2O\uparrow$$

Để tạo hỗn hợp tinh thể, điểm thành phần pha rắn sẽ dịch chuyển từ $Na_2SO_4.10H_2O$ đến Na_2SO_4.

Khi pha rắn đạt Na_2SO_4, hệ đạt đến 4, chứng tỏ quá trình thoát nước hoàn tất. Pha rắn hyđrat mất thì:

$$C_1 = K - \Phi = 3 - 2 = 1$$

Nên tiếp tục cô do Na_2SO_4 kết tinh (pha rắn) pha lỏng dung dịch sẽ từ P đến E cuối cùng cô cạn ở E.

Điểm E là điểm bão hoà chung của hai muối mà khi cô thì cả hai cùng kết tinh đến khi cô cạn

www.thuvien247.net

Được gọi là điểm bão hoà chung cùng thành phần - đặc điểm là nó nằm trong tam giác thành phần do hai muối bão hoà và nước tạo thành (tam giác H_2O, Na_2SO_4, NaCl)

Điểm P là điểm bão hoà chung không cùng thành phần hay gọi là điểm chuyển - nó nằm ngoài tam giác thành phần (tam giác H_2O, $Na_2SO_4.10H_2O$, Na_2SO_4).

C. GIẢN ĐỒ BẬC BA MUỐI - NƯỚC TẠO MUỐI KÉP

Hai muối có thể kết hợp với nhau để tạo thành muối kép. Chúng có thể quy nạp thành hai loại:

1. Tạo thành muối kép tương hợp

Hình 23 đồ thị tạo muối kép tương hợp khan hình 23'đồ thị hệ tạo muối kép tương hợp có ngậm nước.

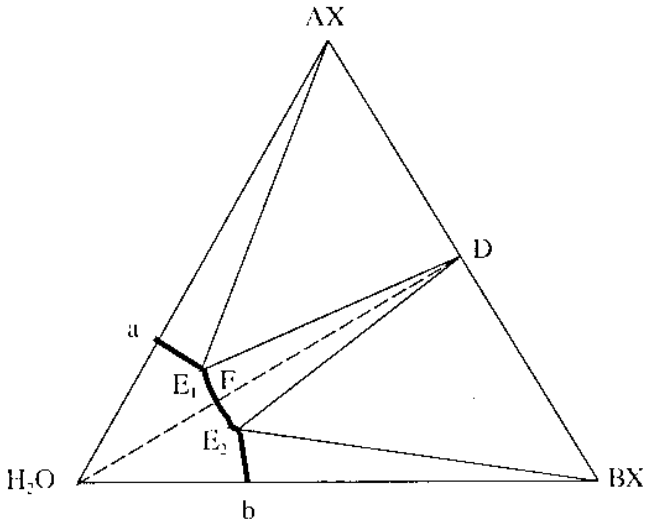
Điểm thành phần của muối kép là D và $D.nH_2O$

Muối kép tan tương hợp (tương xứng) là muối kép khi hoà tan không bị phân huỷ, khi cô đặc dung dịch có thành phần muối kép thì muối kép đó lại kết tinh.

Ví dụ: Phèn nhôm kali: $K_2SO_4.Al_2(SO_4)_3.24H_2O$ khi hoà tan thành dung dịch bão hoà thì nó vẫn giữ được tính chất của phèn nhôm mà nó không bị phân huỷ.

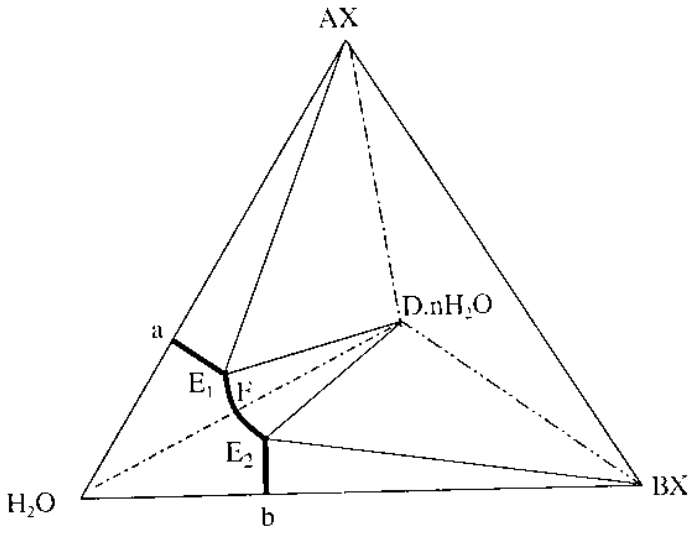
Nếu đem kết tinh dung dịch có thành phần các muối K_2SO_4, $Al_2(SO_4)_3$ theo tỷ lệ của nó trong phèn nhôm lại kết tinh lại.

Với loại hệ có tạo muối kép tan tương hợp (D) thì đường nối H_2O với muối kép cắt đường hoà tan của muối kép (E_1E_2) và chia tam giác thành hai hệ bậc ba đơn giản:



Hình 23: Đồ thị bậc ba tạo muối kép tương hợp khan.

www.thuvien247.net



Hình 23 : Hệ tạo muối kép tương hợp ngậm nước.

Ví dụ: Hình 23: đường H_2OD cắt E_1E_2 và chia tam giác Ax, Bx, H_2O thành hệ AX-H_2O-D, BX-H_2O-D. E_1, E_2 là hai điểm bão hoà chung của hai hệ ba đơn giản.

Khi tiến hành quá trình có đẳng nhiệt, hệ có thành phần nằm đúng trên đường nối H_2O với muối kép (H_2O.D, H_2O.D.nH_2O) thì điểm có cạn cuối cùng là điểm F (Là điểm giao nhau giữa đường bão hoà E_1E_2 và dường H_2O muối kép). Vì bản thân dường H_2O muối kép có thể coi như đường biểu diễn của hệ hai cấu tử: (D. H_2O, D.nH_2O - H_2O).

2. Tạo muối kép tan không tương hợp

Đây là muối kép không thể tạo được do có kết tinh một dung dịch có tỷ lệ thành phần của các muối như muối kép (như dung dịch có thành phần nằm trên đường nối H_2O với muối kép) và khi tiếp xúc với H_2O nó sẽ bị phân giải. Đem cô kết tinh lại chỉ có một trong các muối tạo muối kép kết tinh.

Đặc điểm của đồ thị loại này là đường nối H_2O - Muối kép không cắt đường hoà tan của muối kép

Người ta ứng dụng tính chất này để điều chế KCl từ Cacnalit:

$$KCl.MgCl_2.6H_2O + nH_2O = KCl + MgCl_2 + (n+6)\ H_2O$$

Chú ý: Việc phân chia hệ tan tương hợp và không tương hợp chỉ là tương đối vì rằng có thể cùng một hệ nhưng ở điều kiện này nó là tương hợp nhưng ở điều kiện khác nó là không tương hợp. Trong $3K_2SO_4.Na_2SO_4$ có 78,6% K_2SO_4.

Ta xét quá trình cô đẳng nhiệt trên đồ thị hình 25 (được xây dựng theo số liệu của bảng 6)

www.thuvien247.net

Dung dịch nằm trong tam giác ABMH$_2$O A khi tiến hành cô đẳng nhiệt, quá trình xảy ra giống như trong hệ đơn giản mà ta đã xét ở trên.

Ta xét cụ thể dung dịch nằm trong tam giác H$_2$O LA H$_2$O.

Xét dung dịch 1 nằm bên trái đường H$_2$O G và dung dịch 3' nằm phía bên phải đường H$_2$O G.

Bảng 6: Hệ Na_2SO_4 - K_2SO_4- H_2O, 50^{0}C

Điểm	%KL pha lỏng		Pha rắn
	K_2SO_4	Na_2SO_4	
L	14,19	0,00	K_2SO_4
A	13,80	5,68	Na_2SO_4+3K_2SO_4.Na_2SO_4
B	5,85	29,40	Na_2SO_4+3K_2SO_4.Na_2SO_4
M	0,00	31,60	Na_2SO_4

Dung dịch 1: Hai giai đoạn đầu không có gì đặc biệt (1→2 và 2→3)

Hệ đến 3 thì dung dịch là điểm bão hoà chung A

Tiếp tục cô hệ từ 3 đến 4. Dung dịch dừng ở A. Rắn dịch chuyển trên K_2SO_4. Na_2SO_4 về 4

Dung dịch A tuy là cùng bão hoà K_2SO_4 và G nhưng hai muối này sẽ không cùng kết tinh mà K_2SO_4 kết tinh trước sẽ tan ra, còn G sẽ kết tinh theo công thức sau:

Dung dịch A + K_2SO_4(rắn) → Muối kép G↓ + H_2O↑

Theo quy tắc pha $C_t = K - \Phi$. Nếu có ba pha tồn tại (lượng A, rắn K_2SO_4, rắn G) thì $C_t = 0$ tức thành phần dung dịch sẽ bất biến. Vậy tại sao K_2SO_4 kết tinh trước lại tan ra? Vì rằng dung dịch A nằm phía phải của đường H_2O tức là: $\left(\frac{K_2SO_4}{Na_2SO_4}\right)_{dungdichA} < \left(\frac{K_2SO_4}{Na_2SO_4}\right)_{muoi\ kep\ G}$,

$\frac{13,8}{5,68} = 2,44 < 3,68 = \frac{78,6}{21,4}$.

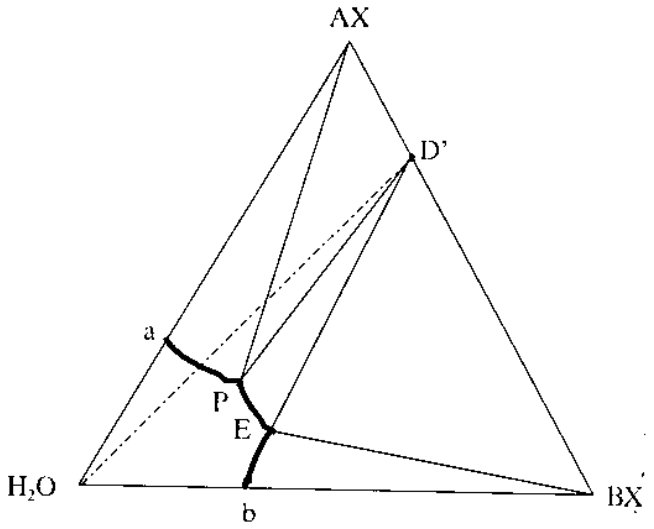
Nếu chỉ có muối kép G kết tinh từ dung dịch A thì hàm lượng K_2SO_4 sẽ giảm dần, dung dịch này cũng sẽ dịch chuyển từ A→B. Điều này là không được khi tồn tại pha rắn K_2SO_4. Thực tế K_2SO_4 rắn phải tan ra để bổ sung cho đủ vào dung dịch A.

Do dung dịch ban đầu 1 nằm phía trái của đường nước muối kép tức là:

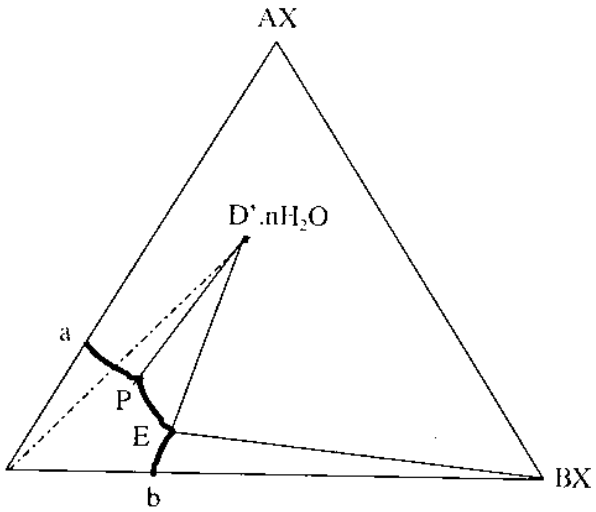
$$\left(\frac{K_2SO_4}{Na_2SO_4}\right)_{dung\ dich\ 1} > \left(\frac{K_2SO_4}{Na_2SO_4}\right)_{muoi\ kep\ G}$$

www.thuvien247.net

Khi quá trình cô kết thúc (điểm 4) K_2SO_4 vẫn còn thừa tại dung dịch tương ứng cũng sẽ cô cạn theo thành phần A.



Hình 24: Đồ thị hệ tạo muối kép khan không tương hợp.



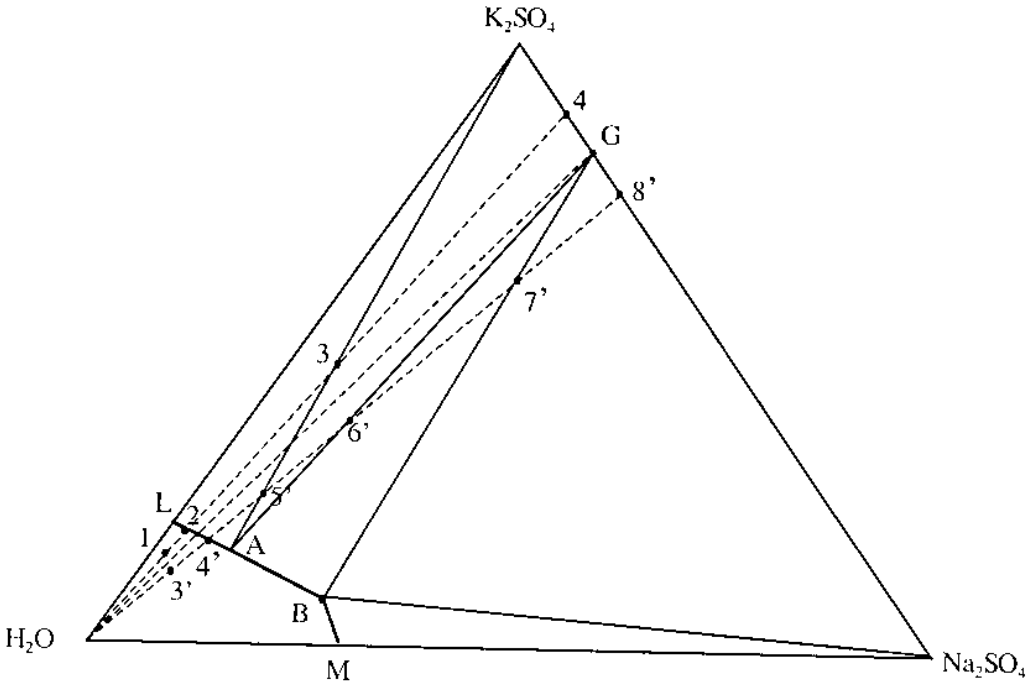
Hình 25. Đồ thị hệ 3 tạo muối kép ngậm nước không tương hợp.

Dung dịch 3: Khi có đẳng nhiệt dung dịch 3', ba giai đoạn đầu (3' →4')(4'→5')(5'→6') tình hình xảy ra giống như điểm 1.

Khi điểm hệ là 6' thì pha lỏng là A, rắn là thuần G, K_2SO_4 kết tinh ở giai đoạn trước đã tan để chuyển thành G hoàn tất - số pha chỉ còn là 2 (rắn G và dung dịch A) nên

$$C_t = K - \Phi = 3 - 2 = 1$$

www.thuvien247.net



Hình 26: Hệ Na_2SO_4 - K_2SO_4 - H_2O, 50°C, %KL.

Tiếp tục cô, dung dịch sẽ không có K_2SO_4 bổ sung khiến hàm lượng K_2SO_4 giảm dần nên dung dịch sẽ dịch chuyển trên AB dần về B, hệ đạt đến 7' dung dịch sẽ là dung dịch bão hoà chung B.

Tiếp tục cô sẽ có muối kép G và dung dịch Na_2SO_4 cùng kết tinh. Dung dịch bất biến ở B cho đến khi cô cạn. Điểm 3' khác điểm 1 điểm 3' nằm phía phải đường H_2OG tức: (tia kết tinh muối kép)

$$\left(\frac{K_2SO_4}{Na_2SO_4}\right)_{\text{dung dịch 3'}} < \left(\frac{K_2SO_4}{Na_2SO_4}\right)_{\text{muối kép G}}$$

Nên toàn bộ K_2SO_4 kết tinh trước kết hợp với Na_2SO_4 trong dung dịch để tạo thành G vẫn còn dư Na_2SO_4

Trên biểu đồ thể hiện là dung dịch A dừng lại, nếu tiếp tục cô sẽ rời A về B và cuối cùng cô cạn ở B.

Điểm A là điểm chuyển: Điểm bão hoà chung dị thể (nó nằm ngoài tam giác thành phần H_2O K_2SO_4G). Nhưng nó khác điểm chuyển trong hệ tạo hợp chất hydrat là: Trong điều kiện

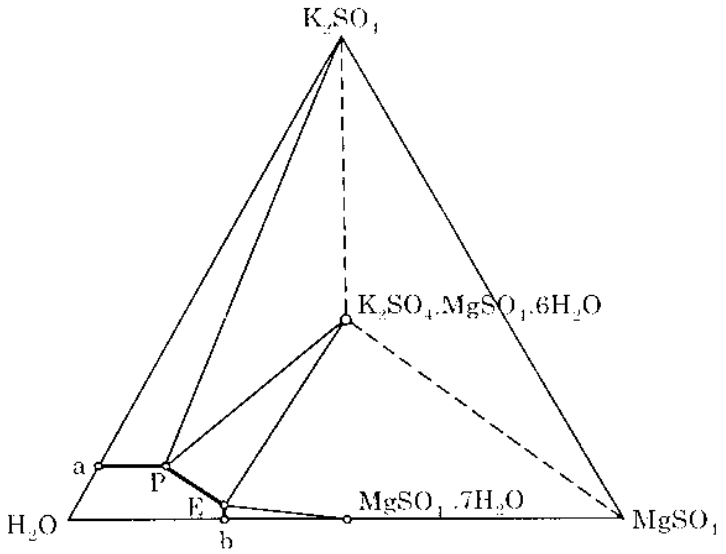
www.thuvien247.net

nhất định nó có thể là điểm cô cạn. (ví dụ: hệ nằm trong tam giác H_2O G K_2SO_4 (trong hệ tạo hợp chất hydrat thì đây không thể là điểm cô cạn)

D. ĐỒ THỊ HOÀ TAN MUỐI - NƯỚC BẬC BA PHỨC TẠP

Bảng 7: Hệ K_2SO_4 - $MgSO_4$ - H_2O. 25°C, %KL

Điểm	%KL pha lỏng		Pha rắn
	K_2SO_4	$MgSO_4$	
a	10,75	0,00	K_2SO_4
	10,90	5,00	K_2SO_4
	10,90	10,00	K_2SO_4
P	10,80	12,60	K_2SO_4 + K_2SO_4 .$MgSO_4$.$6H_2O$
	9,20	15,00	K_2SO_4 .$MgSO_4$.$6H_2O$
	6,60	20,00	K_2SO_4 .$MgSO_4$.$6H_2O$
	4,40	25,00	K_2SO_4 .$MgSO_4$.$6H_2O$
E	4,00	26,30	K_2SO_4 .$MgSO_4$.$6H_2O$ + $MgSO_4$.$7H_2O$
b	0,00	27,00	$MgSO_4$.$7H_2O$



Hình 27: Hệ K_2SO_4- $MgSO_4$-H_2O, 25%, % KL.

Đây là hệ có đồ thị là tổng hợp của các loại đồ thị ta đã từng nghiên cứu qua ở phần trên.

www.thuvien247.net

Bảng 8: Hệ KCl- $MgCl_2$ -H_2O

Điểm	%KL Pha lỏng		Pha rắn
	KCl	$MgCl_2$	
a	26,40	0,00	KCl
	14,90	10,00	KCl
	6,70	20,00	KCl
P	3,40	26,90	KCl + KCl. $MgCl_2.6H_2O$
	1,10	30,00	KCl. $MgCl_2.6H_2O$
E	0,10	35,60	KCl. $MgCl_2.6H_2O$ + $MgCl_2.6H_2O$
b	0,00	35,60	$MgCl_2.6H_2O$

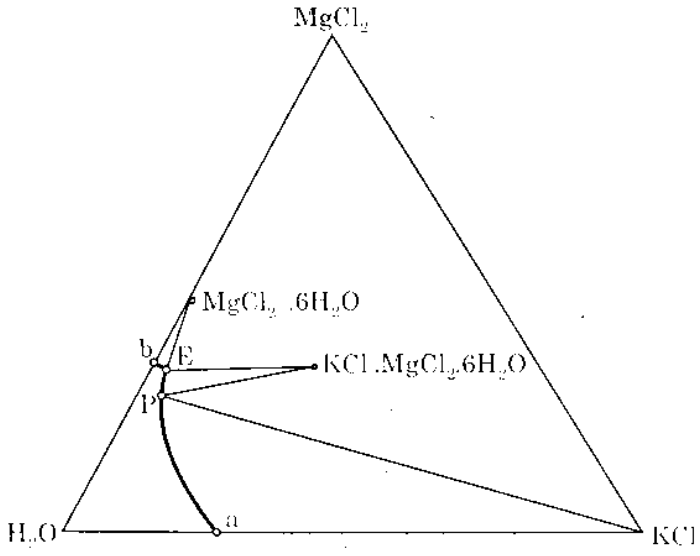
Có thể lấy ví dụ như hệ K_2SO_4- $MgSO_4$- H_2O. 25°C,KCl - $MgCl_2$ - H_2O. 25°C được trình bày ở hình 27 và hình 28

Trong $K_2SO_4.MgSO_4.7H_2O$: K_2SO_4 chiếm 43,2%, $MgSO_4$ chiếm 29,8%

Trong $MgSO_4.7H_2O$: $MgSO_4$ chiếm 48,9%

Trong KCl.$MgSO_4.6H_2O$:K_2SO_4 : KCl chiếm 26,8%. $MgCl_2$ chiếm 34,2%.

Trong $MgCl_2.6H_2O$: $MgCl_2$ chiếm 47%.



Hình 28: Hệ KCl - $MgCl_2$- H_2O, 25°C , %KL

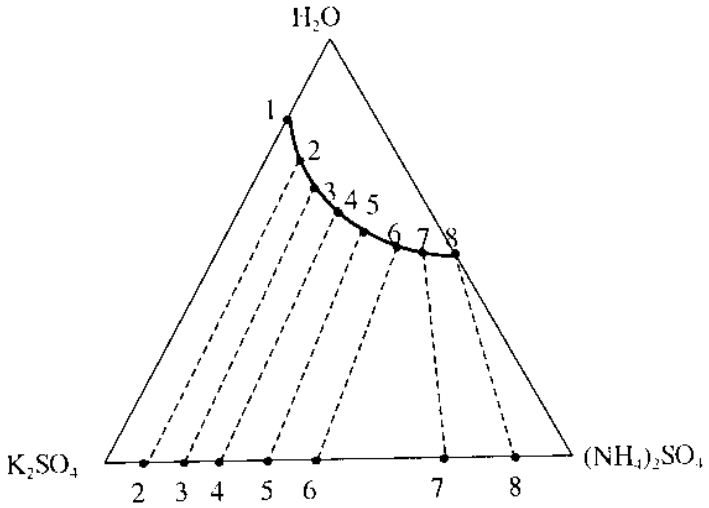
www.thuvien247.net

E. HỆ BẬC BA MUỐI - NƯỚC CÓ TẠO TINH THỂ HỖN TẠP

Trong một số ít hệ ba khi kết tinh thì thành phần pha rắn không phải là hợp chất hoá học đơn (muối tinh khiết, hydrat, muối kép) mà là một dung dịch rắn- nó là những tinh thể có thành phần biến đổi liên tục tương ứng với sự biến đổi thành phần về lượng của pha lỏng. Dung dịch rắn như vậy gọi là tinh thể hỗn tạp.

Bảng 9: Hệ K_2SO_4 - $(NH_4)_2SO_4$ - H_2O, 25°C

Điểm	% KL Pha lỏng		Pha rắn	
	K_2SO_4	$(NH_4)_2SO_4$	%KL $(NH_4)_2SO_4$	Công thức phân tử
1	10,79	0,00	0,00	K_2SO_4
2	9,03	13,99	6,80	$K_2SO_4.(NH_4)_2SO_4$
3	7,15	23,42	15,50	$K_2SO_4.(NH_4)_2SO_4$
4	5,09	32,25	28,30	$K_2SO_4.(NH_4)_2SO_4$
5	4,15	35,86	39,30	$K_2SO_4.(NH_4)_2SO_4$
6	3,83	36,92	51,00	$K_2SO_4.(NH_4)_2SO_4$
7	2,47	39,88	80,80	$K_2SO_4.(NH_4)_2SO_4$
8	2,06	40,62	85,60	$K_2SO_4.(NH_4)_2SO_4$
9	0,00	43,41	100,00	$(NH_4)_2SO_4$



Hình 29: Hệ K_2SO_4 – $(NH_4)_2SO_4$ – H_2O, 25°C.

www.thuvien247.net

Ở các đồ thị trước, trong khu vực hai pha, đường nối đỉnh pha rắn và pha lỏng cân bằng nhau sẽ giao nhau ở một điểm (là điểm thành phần pha rắn).

Ở hệ ba có tạo tinh thể hỗn tạp, thành phần pha rắn không phải là một điểm mà là một đường (ví dụ: đường 11, 22, 33....) ta gọi là đường kết tinh -không thể bỏ được và nó được xác định bằng thực nghiệm. (Mỗi một điểm trên đường lỏng phải tương ứng với trên đường rắn).

IV. GIỚI HẠN CÁC QUÁ TRÌNH THAO TÁC TRONG CHẾ BIẾN MUỐI

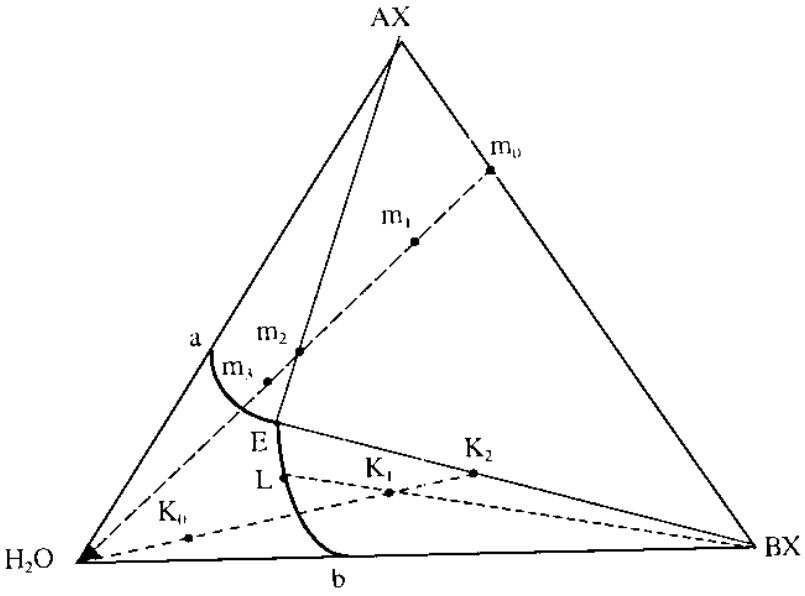
Đồ thị bậc 3 hệ muối - nước chủ yếu được dùng để tìm các điều kiện công nghệ thích hợp cho việc chế biến các loại muối tinh khiết (muối khan, muối ngậm nước, muối kép)

Điều kiện đầu tiên để điều chế được một muối là điểm hệ phải nằm trong khu kết tinh của muối đó - các biện pháp để đạt được mục đích đó là: cô đặc, pha loãng, biến đổi nhiệt độ , thêm hoặc bớt muối.

Hệ phải nằm trong trường kết tinh của muối cần sản xuất mới chỉ là điều kiện đầu tiên để hoàn thành quá trình công nghệ. Nhưng làm sao phải đạt được sản phẩm nhiều và tinh khiết liên quan đến việc này là giới hạn của quá trình thao tác.

1. Cô đặc và giới hạn

Thông thường, để sản xuất một muối từ dung dịch loãng phải tiến hành biện pháp cô đặc. Ví dụ: Từ dung dịch K phải cô đến hệ mới K_1 sẽ thu được muối nguyên chất BX kết tinh và dung dịch bão hoà BX là L. Nếu tiếp tục cô đến K_2 sẽ thu được muối BX kết tinh và dung dịch bão hoà chung AX và BX là E. Nếu cô quá K_2 sẽ có muối AX kết tinh cùng BX.



Hình 30: Hệ AX - BX - H_2O, t^0C. %KL.

www.thuvien247.net

Từ đồ thị hình 30 dễ dàng thấy rằng lượng BX nguyên chất kết tinh từ điểm K_2 lớn hơn từ điểm K_1. Vậy điểm K_2 là giới hạn của quá trình cô đặc hệ K ở nhiệt độ t để thu được muối BX nguyên chất kết tinh với lượng lớn nhất.

2. Pha loãng và giới hạn

Từ một hỗn hợp hai hoặc nhiều muối, để có một muối nguyên chất trong nhiều trường hợp có thể tiến hành hoà tan các tạp chất để thu được một muối nguyên chất.

Ví dụ: Từ hỗn hợp rắn m_0 do AX và BX tạo thành, để thu được AX nguyên chất với lượng nhiều nhất thì phải tiến hành hoà tan m_0 đến m_2 như trên hình 30. Vậy giới hạn của quá trình pha loãng là m_2.

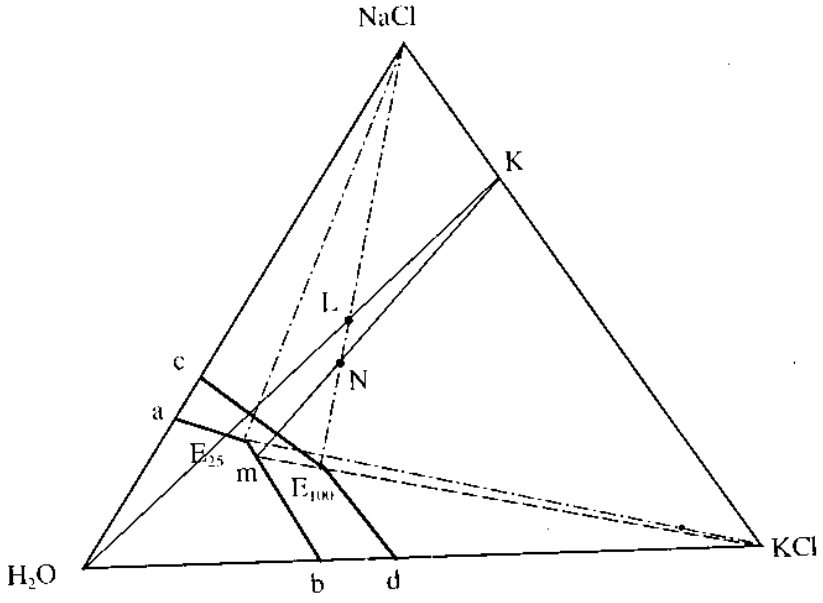
V. ỨNG DỤNG THỰC TẾ CỦA ĐỒ THỊ BẬC 3

Ví dụ 6: Lập trình tự và tính toán lượng của quá trình phân ly Simenhít biết thành phần của Simenhít là: NaCl 70%, KCl 30%.

Vì độ hoà tan của KCl biến thiên nhiều theo nhiệt độ còn NaCl thì ngược lại – nên ta dùng phương pháp biến thiên nhiệt độ để đạt mục đích phân ly Simenhít tạo KCl và NaCl. Ta chọn hai nhiệt độ để đạt được là 25^0C và 100^0C

Đồ thị hình 31 được lập từ bảng 4

Điểm K biểu diễn thành phần nguyên liệu đầu (70%, 30%). Đầu tiên ta dùng nước ở 100^0C để hoà tan Simenhít K. Đến điểm hệ muối L (là giới hạn của pha loãng) nó sẽ phân làm hai phần :



Hình 31: NaCl - KCl - H_2O, 25^0C và 100^0C, %KL.

www.thuvien247.net

Pha rắn là muối tinh NaCl.

Pha lỏng là dung dịch bão hoà chung E_{100} chứa toàn bộ KCl và một phần NaCl trong K tan ra. Đem phân ly pha rắn NaCl, dung dịch còn lại là E_{100}. Nằm trong trường kết tinh của KCl ở 25°C. Làm lạnh dung dịch E_{100} xuống 25°C ta sẽ thu được KCl. Dung dịch còn lại là m nằm trên đường bE_{25}. Dùng nó để hoà tan một phần nguyên liệu đầu sẽ được hệ muối N, các thao tác tiếp như ở trên chúng ta sẽ có được một quá trình tuần hoàn theo tam giác: mNE_{100}. Ta sẽ dùng cả ba phương pháp để tính lượng- ta tính theo sự phân ly một tấn Simenhit K

1. Tính theo phương pháp đồ thị: (theo quy tắc đòn bẩy)

Lượng nước cần hoà tan ở 100°C = Lượng K. $\frac{\overline{KL}}{\overline{H_2OL}} = 1000.\frac{40,5}{48,5} = 838$ kg

Lượng NaCl rắn thu được = Lượng hệ K. $\frac{\overline{LE_{100}}}{\overline{NaClE_{100}}}$

$= (1000 + 838).\frac{19,5}{75} = 476$ kg

Nên lượng dung dịch E_{100} = 1838 - 476 = 1362kg

Ở 25°C:

Lượng KCl rắn thu được = Lượng E_{100}. $\frac{\overline{mE_{100}}}{\overline{mKCl}} = 1362.\frac{8}{78,5} = 139$ kg

Nên lượng pha lỏng là dung dịch m sẽ là:

1362 - 139 = 1223 kg

2. Tính lượng theo phương pháp tỷ lệ

Ở giai đoạn đầu khi dùng nước hòa tan thì toàn bộ KCl chuyển vào E_{100} nên KCl là cấu tử có lượng tuyệt đối không đổi.

Từ bảng 4 ta tra được thành phần E_{100}:

NaCl 16,8%, KCl 21,7% còn lại là H_2O = 100 - 38,5 = 61,5

Từ đây ta có thể tìm ra lượng E_{100}

$$\frac{\text{Nồng độ cấu tử đã biết lượng tuyệt đối trong } E_{100}}{\text{Nồng độ của } E_{100}} = \frac{\text{Lượng tuyệt đối KCl}}{\text{Lượng } E_{100}}$$

Lượng $E_{100} = 1000.0,3.\frac{1}{0,217} = 1382$ kg. Toàn bộ nước nằm trong E_{100} nên:

Lượng nước thêm vào ở 100°C = Lượng E_{100} . 61,5%

= 1382. 0,615 = 850 kg

www.thuvien247.net

Lượng NaCl kết tinh = (Lượng K + lượng H_2O thêm) - Lượng E_{100} = (1000 + 850) - 1382 = 468 kg

E_{100} làm lạnh xuống 25°C chỉ có KCl kết tinh, lượng tuyệt đối m không đổi- thành phần của pha lỏng m tra được trên đồ thị NaCl 18,7%, KCl 12,8%, còn lại là H_2O

$$\frac{\text{Lượng dung dịch m}}{\text{Lượng NaCl trong m}} = \frac{1}{0,187}$$

$$\text{Lượng dung dịch m} = 1382.0,168.\frac{1}{0,187} = 1241 \text{ kg.}$$

Nên lượng KCl kết tinh= E_{100} - m = 1382 – 1241 = 141kg

3. Tính lượng theo phương pháp cân bằng vật chất

Bước 1: Phương trình cân bằng vật liệu chung:

$$1000K \left| \begin{array}{l} NaCl : 0,7 \\ KCl : 0,13 \\ H_2O : 0 \end{array} \right| + xH_2O = yE_{100} \left| \begin{array}{l} NaCl: 0,168 \\ KCl : 0,217 \\ H_2O : 0,615 \end{array} \right| + z\ NaCl$$

Phương trình cân bằng vật liệu cho từng cấu tử :

NaCl: $700 = 168y + z$

KCl : $300 = 0,217y$

H_2O : $x = 0,615y$

Từ đó giải ra được:

Lượng H_2O đem pha loãng : x = 852kg

Lượng NaCl kết tinh: z = 467kg

Lượng dung dịch E_{100}: y = 1382kg

Bước 2: Phương trình cân bằng vật liệu chung:

$$1382\ E_{100} \left| \begin{array}{l} NaCl: 0,168 \\ KCl : 0,217 \\ H_2O : 0,615 \end{array} \right| = xm \left| \begin{array}{l} NaCl: 0,187 \\ KCl : 0,128 \\ H_2O : 0,685 \end{array} \right| + y\ KCl$$

Phương trình cân bằng vật liệu từng cấu tử :

NaCl: $1382 \times 0,618 = 0,187x$

KCl: $1382 \times 0,217 = 0,128x+y$

H_2O: $1382 \times 0,615 = 0,685x$

www.thuvien247.net

Giải hệ trên sẽ được: Lượng KCl kết tinh y = 141kg

Lượng dung dịch m: x = 1241kg

Nhận xét: Phương pháp đồ thị đơn giản nhưng số liệu phải chuẩn khi đọc trên đồ thị. Hai phương pháp sau hơi phức tạp nhưng độ tin cậy cao hơn - chỉ cần xác định điểm thành phần dung dịch đúng.

Cuối cùng dựa vào đồ thị hình 34 ta tính toán về lượng của quá trình tuần hoàn mNE_{100} theo 100kg sản phẩm KCl

Qua tính toán trên ta có được quan hệ về lượng như sau:

KCl 141 Dung dịch m 1241 E_{100} 1382		Đổi thành 100kg SP KCl →		KCl : 100 Dung dịch m: 883 E_{100} : 983

Để tuần hoàn ta đun nóng m lên 100^0C để hoà tan nguyên liệu:

$$\text{Dung dịch m} + \text{nguyên liệu K} \xrightarrow{100^0C} \text{hệ mới N(NaCl}\downarrow + E_{100})$$

Gọi lượng NL K thêm vào là x kg, lượng NaCl kết tinh là ykg, sẽ có phương trình cân bằng sau:

883m	NaCl: 0,187 KCl : 0,128 H_2O : 0,685	+ 0,7.NaCl + 0,3.KCl = yNaCl + 983 E_{100}		NaCl: 0,168 KCl : 0,217 H_2O : 0,615

Các phương trình cân bằng vật liệu cho từng cấu tử :

$$\text{NaCl: } 883.0,187 + 0,7x = y + 983.0,618 \quad (1)$$

$$\text{KCl : } 883.0,128 + 0,3x = 983.0,217 \quad (2)$$

$$H_2O : 883.0,685 = 983.0,615 \quad (3)$$

Từ (2) giải được x =333,3kg

(3) 604,8 ~ 604,5 nói lên quá trình không cần thêm nước cũng không cần làm bốc hơi nước

(1) Lượng NaCl kết tinh y = 233,3kg

Toàn bộ quá trình tuần hoàn có thể biểu diễn ở hình 32.

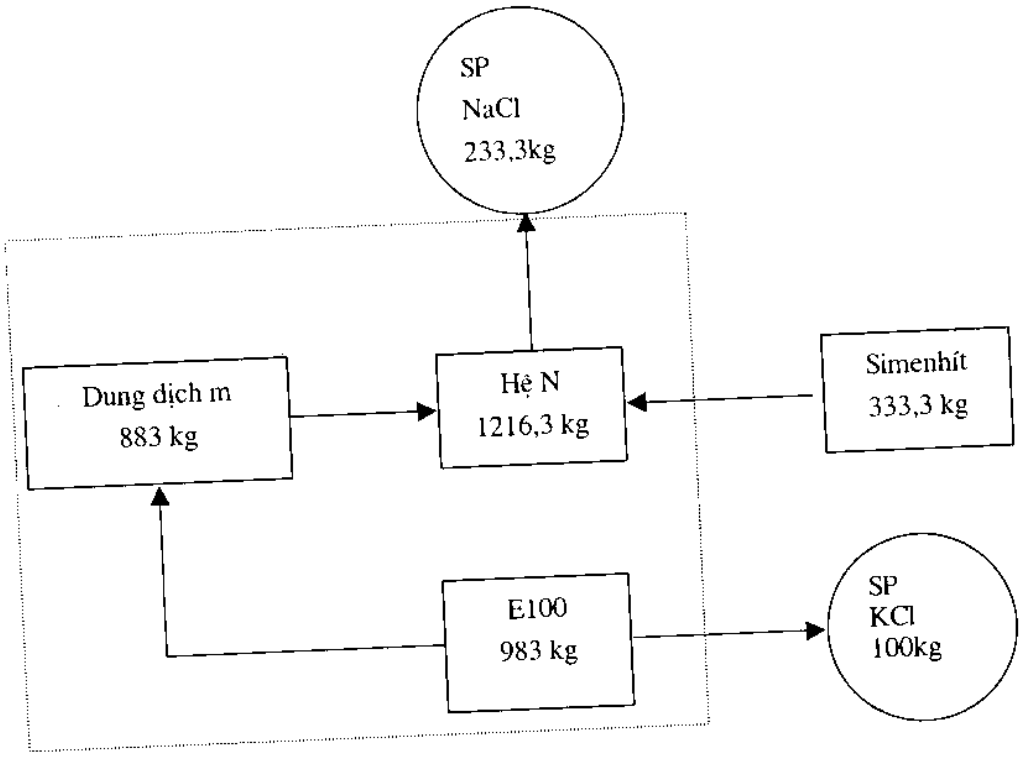
Ví dụ 7: Phân ly hỗn hợp rắn $NaNO_3$, KNO_3. Ta thử tìm quy trình phân ly ứng với nguyên liệu có các thành phần khác nhau. Ta xét ba trường hợp sau:

1. Nguyên liệu chứa 80% KNO_3, 20%$NaNO_3$.

www.thuvien247.net

Bảng 10: Hệ $NaNO_3$, KNO_3, H_2O, ^0C, %KL

Nhiệt độ	Điểm	%KL pha lỏng		Pha rắn
		$NaNO_3$	KNO_3	
25	L	47,90	0,00	$NaNO_3$
	A	40,30	19,10	$NaNO_3$ +KNO_3
	M	0,00	27,10	KNO_3
75	L'	58,70	0,00	$NaNO_3$
	A'	38,30	39,10	$NaNO_3$ + KNO_3
	M'	0,00	60,40	KNO_3
100	L"	63,70	0,00	$NaNO_3$
	A"	36,70	48,10	$NaNO_3$ + KNO_3
	M"	0,00	70,10	KNO_3

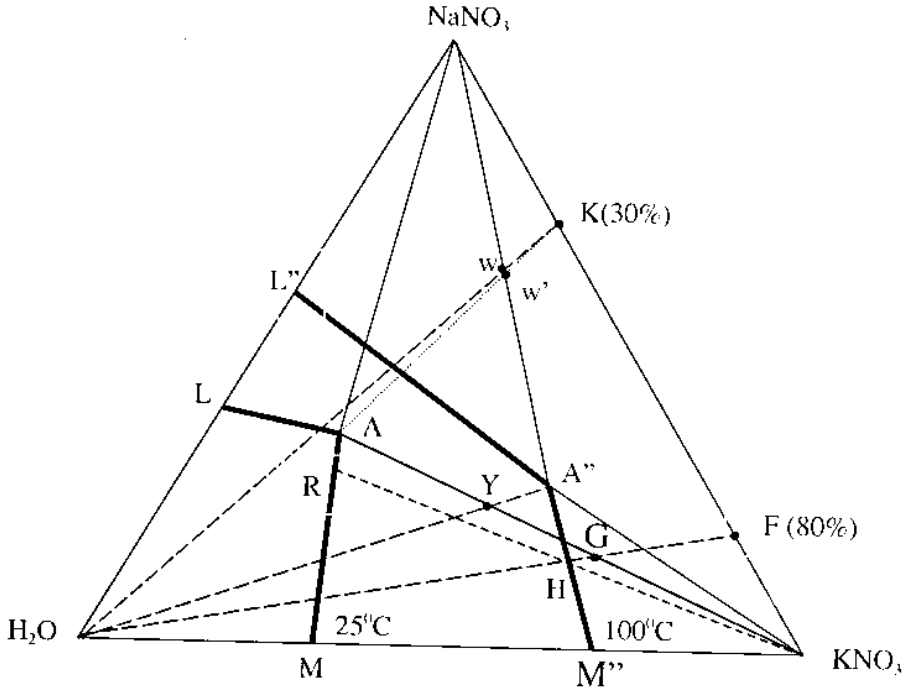


Hình 32: Sơ đồ tuần hoàn sản xuất NaCl và KCl từ Simenhit.

www.thuvien247.net

Điểm thành phần nguyên liệu là F. Trong nguyên liệu có giàu KNO_3 nên chỉ cần thêm nước đã có thể phân ly tạo KNO_3 từ trong F.

Nếu nhiệt độ thao tác chọn là 25°C thì giới hạn của hoà tan là điểm G. Về mặt lý thuyết điều trên hoàn toàn hợp lý .



Hình 33: Hệ $NaNO_3$ - KNO_3 H_2O, 25°C và 100°C, %KL.

Nhưng trong nguyên liệu thông thường còn chứa tạp chất không tan (như cát, bụi...) nên dùng phương pháp trên sẽ không loại được chúng. Phương pháp thường được dùng là dùng nước để hoà tan toàn bộ nguyên liệu ở 100°C thành hoàn toàn lỏng, lọc bỏ tạp chất rồi tiến hành làm lạnh dung dịch sạch để thu KNO_3 tinh khiết.

Vì mục đích trên lượng nước hoà tan cần khống chế sao cho hệ mới phải nằm trong trường kết tinh của KNO_3 ở 25°C và phải nằm trong khu toàn dung dịch ở 100°C. Trên hình 33 điểm H là điểm cần tìm - nó gần H_2O hơn G nên lượng sản phẩm thu được sẽ ít đi, song nó lại phù hợp với yêu cầu thực tế của công nghệ.

2. Nguyên liệu chứa 30% KNO_3, 70% KNO_3.

Trên đồ thị, điểm nguyên liệu là K. Nối H_2OK, tất cả các điểm nằm trên H_2OK đều không qua trường kết tinh của KNO_3, nên chỉ một lần thêm nước vào nguyên liệu sẽ không thu được KNO_3 mà phải tiến hành như sau:

Ở 100°C thêm một lượng nhỏ nước vào K để được hệ mới w.

www.thuvien247.net

w là do pha rắn $NaNO_3$ và pha lỏng là dung dịch A" giàu KNO_3 tạo nên phân ly rắn $NaNO_3$ còn lại dung dịch A"nằm trong vùng ba pha ở 25^0C. Ta lại thêm nước vào A" để được hệ mới Y và làm lạnh đến 25^0C sẽ thu được rắn KNO_3 và pha lỏng A. Phân ly rắn KNO_3, còn lại là dung dịch A. Đem gia nhiệt dung dịch A và thêm một phần nguyên liệu K sẽ được hệ mới w'.

Sau đó quá trình sẽ tuần hoàn theo Aw'A"YA để thực hiện quá trình phân ly tạo hai muối tinh (sinh viên tự tính lượng).

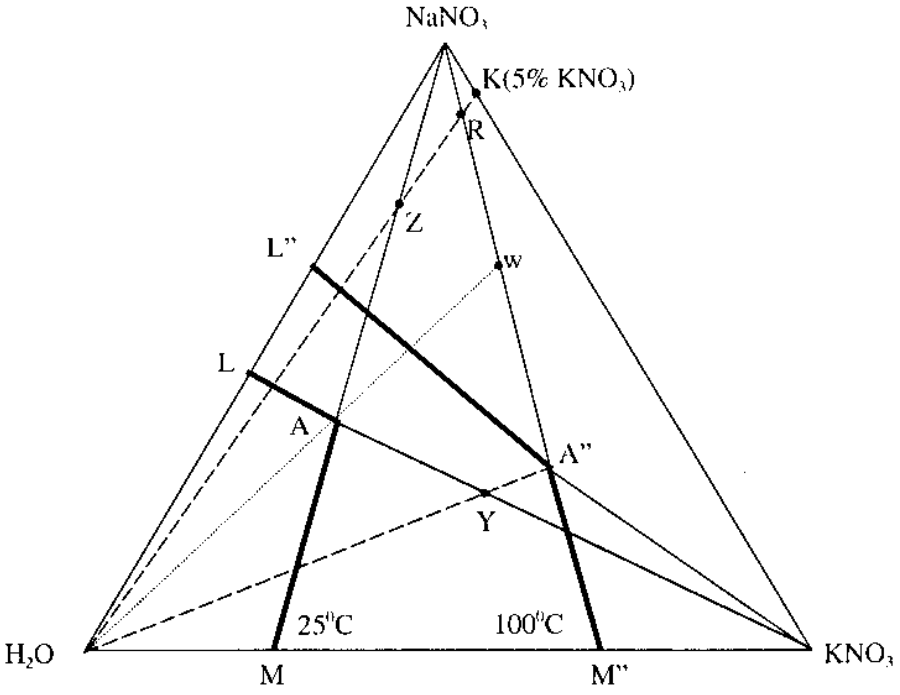
3. Nguyên liệu chứa 5% KNO_3, 95% $NaNO_3$:

Biểu diễn bởi điểm K trên đồ thị.

Nếu ở 100^0C mà thêm nước hoà tan để được hệ muối R thì việc phân ly $NaNO_3$ sẽ khó khăn vì cánh tay đòn $NaNO_3R$ ứng với lượng dung dịch A" quá ngắn, vì vậy chúng ta có thể tiến hành theo cách sau:

Ở 25^0C thêm nước hoà tan nguyên liệu K để được hệ mới Z: phân ly rắn $NaNO_3$, còn lại dung dịch lỏng A, đem cô cho mất nước đến w (giới hạn của cô) ở 100^0C - phân ly rắn $NaNO_3$, còn lại là dung dịch A" đem thêm nước đến hệ muối Y rồi làm lạnh đến 25^0C sẽ thu được KNO_3 rắn và dung dịch A.

Vì ở 25^0C dung dịch A đã bão hoà $NaNO_3$ nên mỗi lần xử lý nguyên liệu theo cách trên đều phải dùng nước sạch, dung dịch A có thể tiến hành cô đặc ở 100^0C để tách $NaNO_3$ rắn và lấy dung dịch A", quá trình sau đó lại tiếp tục như trên.



Hình 34: Hệ $NaNO_3$ - KNO_3 - H_2O, 25^0C và 100^0C, %KL.

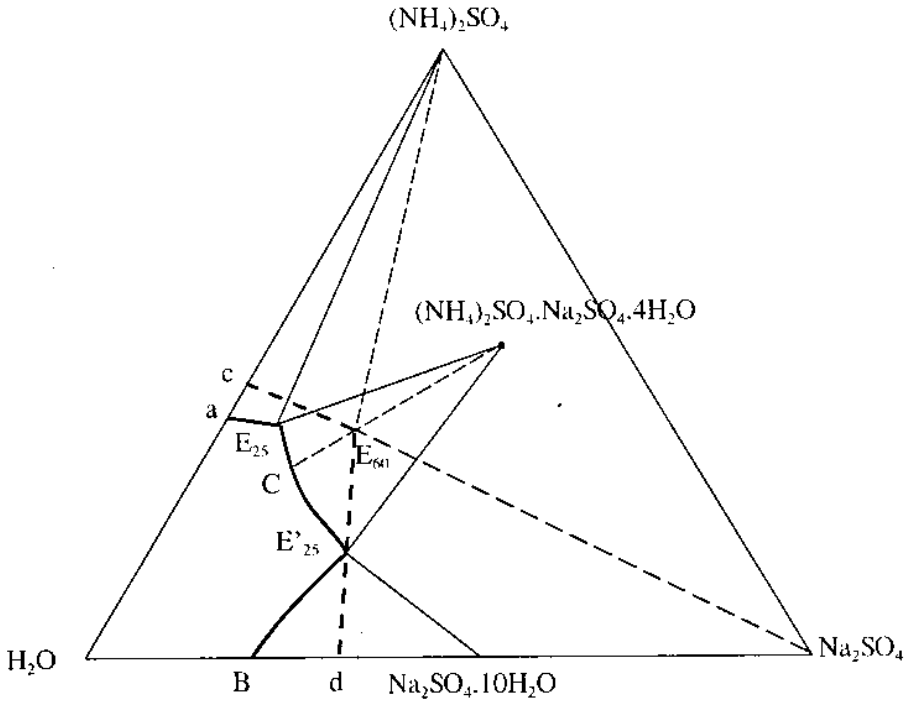
www.thuvien247.net

Ví dụ 8: Phân ly hỗn hợp rắn $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4

Đây là hai muối có thể tạo thành hai muối phức (muối kép) nên việc phân ly chúng để thu được một muối đơn sẽ phải qua một số thao tác phức tạp hơn - ta lấy hệ Na_2SO_4- $(NH_4)_2SO_4$ - H_2O làm đối tượng nghiên cứu

Bảng 11: Hệ $(NH_4)_2SO_4$ - Na_2SO_4 - H_2O

Nhiệt độ 0^0C	Điểm	%KL dung dịch		Pha rắn
		$(NH_4)_2SO_4$	Na_2SO_4	
25	a	43,40	0,00	$(NH_4)_2SO_4$
	E_{25}	38,70	8,20	$(NH_4)_2SO_4$. Na_2SO_4.4H_2O + $(NH_4)_2SO_4$
	E_{25}	14,10	25,76	$(NH_4)_2SO_4$. Na_2SO_4.4H_2O + Na_2SO_4
	b	0,00	21,71	Na_2SO_4.4H_2O
60	c	46,80	0,00	$(NH_4)_2SO_4$
	E_{60}	36,91	16,33	$(NH_4)_2SO_4$ + Na_2SO_4
	d	0,00	31,20	Na_2SO_4



Hình 35: Hệ $(NH_4)_2SO_4$ - Na_2SO_4 - H_2O, 25^0C và 60^0C, %KL.

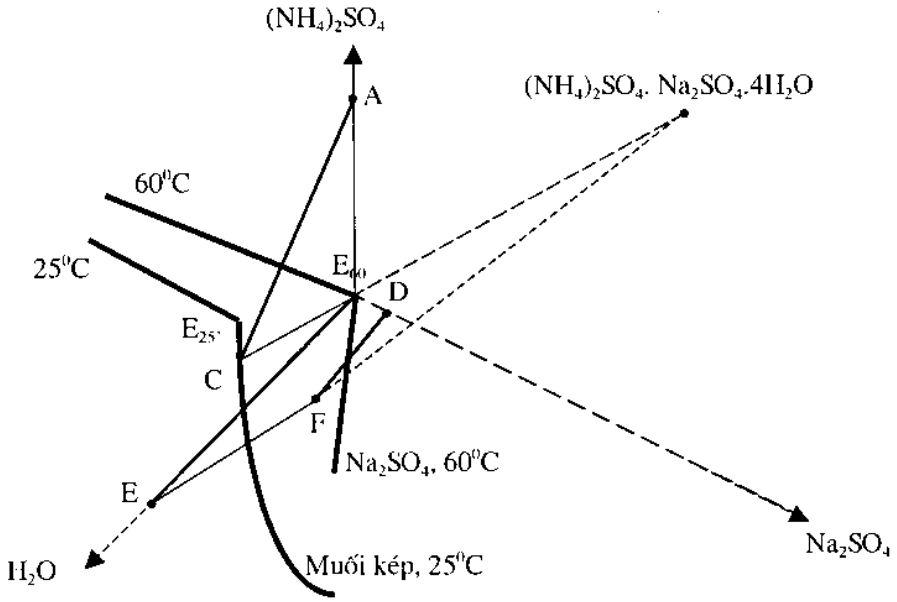
www.thuvien247.net

Trong $(NH_4)_2SO_4$. $Na_2SO_4.4H_2O$ có 31,8%$(NH_4)_2SO_4$ và 41,1%Na_2SO_4

Trong $Na_2SO_4.10H_2O$ có 44,1% Na_2SO_4

Từ đồ thị thấy ở 25°C hệ có hợp chất hydrat $Na_2SO_4.10H_2O$ và muối kép ngậm nước $(NH_4)_2SO_4$. $Na_2SO_4.4H_2O$, còn E_{60} thuộc trường kết tinh của muối kép ngậm nước. Nên khi làm lạnh xuống 25°C thì muối kép ngậm nước sẽ kết tinh và dung dịch còn lại là c.

Từ bảng số liệu hoà tan 11 và đồ thị ta có thể tìm ra các bước thao tác để phân ly hỗn hợp rắn cùng lượng muối $(NH_4)_2SO_4$ và Na_2SO_4. Vì mục đích đó , ta phóng to đồ thị hình 35 thành hình 36 sau:



Hình 36: Phóng đại cục bộ.

Đầu tiên có 2632g dung dịch biểu diễn bởi điểm E ở 60°C, E có thành phần: 10,8% Na_2SO_4, 24,5% $(NH_4)_2SO_4$ còn lại là H_2O - đem 917g muối phức ($(NH_4)_2SO_4$. Na_2SO_4 .$4H_2O$) thêm vào E ta sẽ được hệ mới F. Sau đó thêm vào F 1000g hỗn hợp muối (mỗi thứ 50%) sẽ được hệ mới D. D có thành phần: 25,5%Na_2SO_4,32,8% $(NH_4)_2SO_4$ còn lại là H_2O và có lượng là 4549g. D nằm trên đường $E_{60}Na_2SO_4$ nên sẽ có kết tinh Na_2SO_4 là 500g, còn lại là dung dịch E_{60} có lượng la 4049g. Làm lạnh E_{60} xuống 25°C sẽ có muối phức ngậm nước kết tinh 917g (bằng lượng đã cho ban đầu)

Dung dịch C còn lại (3132kg) có ở 60°C đến điểm hệ mới A ứng một điểm trên đường E_{60} $(NH_4)_2SO_4$, có thành phần 12,6%Na_2SO_4, 51%$(NH_4)_2SO_4$ còn lại là H_2O, quá trình này đã bay hơi mất 887g nước,và kết tinh được 500g $(NH_4)_2SO_4$, dung dịch E_{60} còn lại 1745g. Sau đó thêm 887g

www.thuvien247.net

nước vào E_{60} để pha loãng sẽ thu được 2632g dung dịch E. Như vậy là hoàn thành một chu trình tuần hoàn để phân ly 1000g hỗn hợp muối thành hai loại muối đơn với số lượng của mỗi loại là 500g.

Ví dụ 9: Xác định lượng và thành phần pha lỏng, pha rắn của cân bằng được tạo thành khi phân huỷ 100kg hydroxyl apatit bằng axit photphoric chứa 55% là P_2O_5. Điều kiện phân huỷ là: nhiệt độ 100^0C, lượng axit tiêu chuẩn là 102,5% so với lượng tính theo lý thuyết còn mức phân huỷ của apatit là 70%. Biết thành phần qua monocanxiphotphat khan ngậm nước và dicanxi photphat theo P_2O_5, CaO và H_2O như sau:

$M_1(Ca(H_2PO_4)_2)$ P_2O_5: 60,65%, CaO: 23,96%

M_1k $(Ca(H_2PO_4)_2.H_2O)$ P_2O_5: 56,31%, CaO: 23,96%

$M_2(CaHPO_4)$ P_2O_5: 52,16%, CaO: 41,21%

- Từ đồ thị ở 100^0C, tuỳ thành phần của dung dịch có thể kết tinh tạo monocanxiphotphat $Ca(H_2PO_4)_2$ - Điểm M_1. Monocanxiphotphat ngậm nước $Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$- Điểm M_1K. Đicanxiphotphat - $CaHPO_4$ - điểm M_2

- Điểm biểu diễn thành phần của hệ thu được sau khi phân huỷ hydroxyl apatit bằng axit photphoric phải nằm trên đường axit- hydroxyl apatit.

1. Tính thành phần của hydroxyl apatit theo P_2O_5, CaO và H_2O:

$$P_2O_5 : \frac{1,5.142.100}{502} = 42,38 \text{ kg tức } 42,38\%$$

Trong đó: 142 - khối lượng phân tử của P_2O_5

502 - khối lượng phân tử của $Ca_5(PO_4)_3OH$

$$CaO: \frac{5.56.100}{502} = 55,82 \text{ kg, tức } 55,82\%$$

Trong đó 56 là khối lượng phân tử của CaO.

$$H_2O : \frac{0,5.18.100}{502} = 1,80 \text{ kg tức } 1,80\%$$

Biểu diễn thành phần trên lên đồ thị được điểm thành phần $Ca_5OH(PO_4)_3$ là M.

2. Tính lượng axit photphoric 55% đã lấy để phân huỷ 100kg hydroxyl apatit, theo phương trình:

$$Ca_5(PO_4)_3OH + 7H_3PO_4 + H_2O = 5Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$$

Cứ 1,5 P_2O_5 muối sẽ tác dụng với 3,5 P_2O_5 của axit thì 42,38kg P_2O_5 muối sẽ tác dụng với Xg P_2O_5 của axit:

$$X = \frac{42,38.3,5}{1,5.0,55} = 185,0 \text{ kg.}$$

www.thuvien247.net

(1,025 là lượng axit tiêu chuẩn lấy theo 102,5% lượng tính toán)

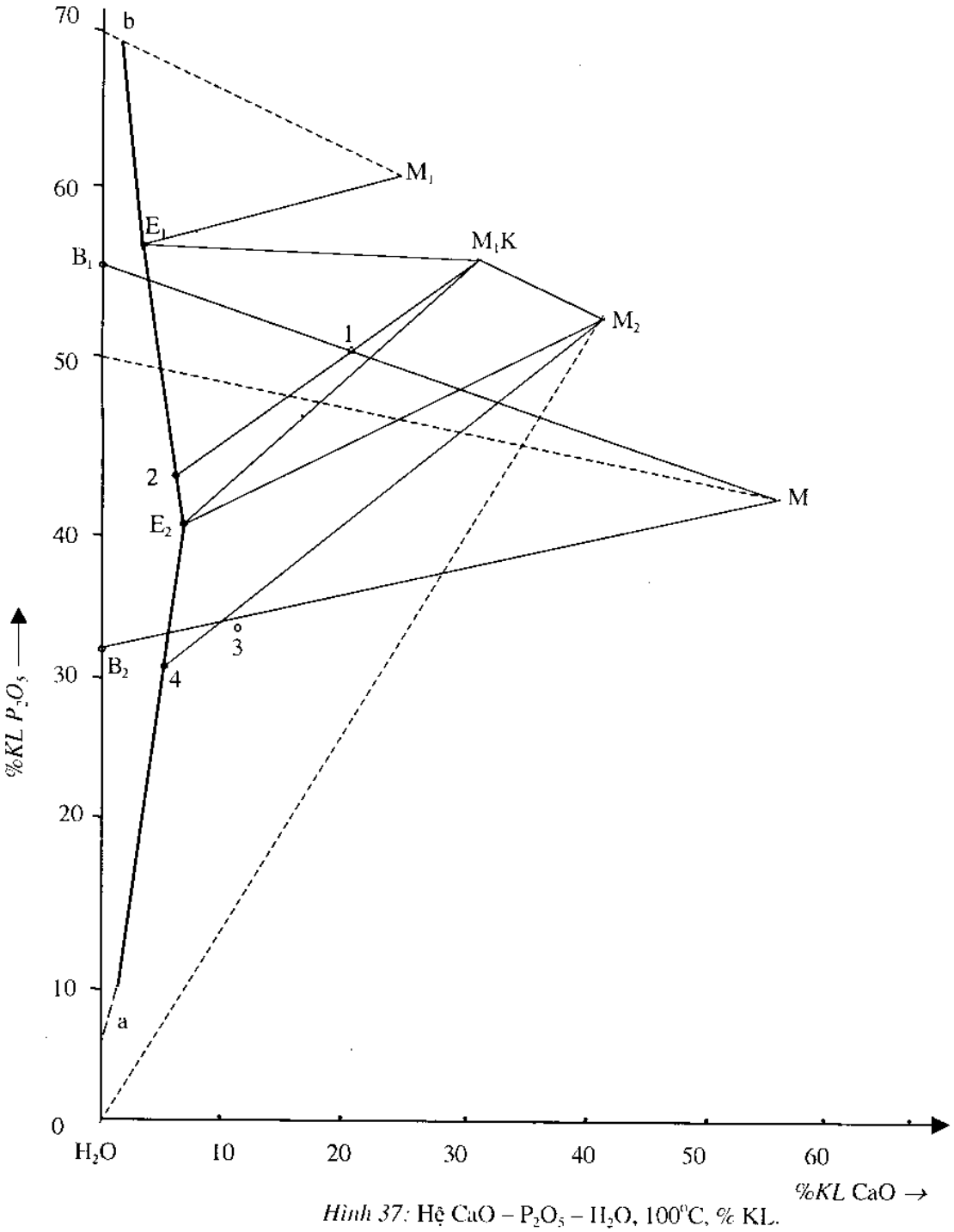
Bảng 12: Hệ $CaO - P_2O_5 - H_2O$, 100°C, %Kl.

Điểm	%KL Pha lỏng		Pha rắn
	P_2O_5	CaO	
a	5,05	0,87	$CaHPO_4$
	14,90	2,43	$CaHPO_4$
	24,70	3,97	$CaHPO_4$
	32,89	5,00	$CaHPO_4$
	33,82	5,12	$CaHPO_4$
E_2	40,27	5,54	$CaHPO_4 + Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$
	40,15	5,53	$CaHPO_4 + Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$
	40,80	5,43	$Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$
	41,67	5,18	$Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$
	45,37	4,30	$Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$
	49,67	3,41	$Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$
	52,91	2,82	$Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$
	53,57	2,72	$Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$
	55,30	2,48	$Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$
	55,48	2,46	$Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$
E_1	55,98	2,41	$Ca(H_2PO_4)_2.H_2O + Ca(H_2PO_4)_2$
	57,15	1,87	$Ca(H_2PO_4)_2$
	58,00	1,70	$Ca(H_2PO_4)_2$
	58,83	1,57	$Ca(H_2PO_4)_2$
	58,22	1,49	$Ca(H_2PO_4)_2$
	59,55	1,44	$Ca(H_2PO_4)_2$
	61,48	1,13	$Ca(H_2PO_4)_2$
	65,35	0,72	$Ca(H_2PO_4)_2$
b	70,03	0,58	

www.thuvien247.net

Vậy lượng axit là 185. 0,55 = 101,7kg, H_2O: 185 - 101,7= 83,3kg

Điểm thành phần axit biểu diễn bởi B_1



Hình 37: Hệ CaO – P_2O_5 – H_2O, 100°C, % KL.

www.thuvien247.net

3. Tính thành phần dung dịch sau khi phân huỷ hydroxyl apatit với mức *phân huỷ 70% apatit*:

P_2O_5 : 42,38.0,7 + 101,7 = 131,37kg tức là 51,52%

CaO : 55,82.0,7 = 39,07 kg tức là15,32%

H_2O : 1,8.0,7 + 83,7 = 84,56kg tức là 33,16%

Tổng 255 kg hay 100%

Biểu diễn lên đồ thị là điểm 1. Nó nằm trong khu kết tinh của monocanxiphotphat ngậm nước do pha rắn $Ca(H_2PO_4)_2 . H_2O$ (điểm M_1K) và pha lỏng là dung dịch bão hoà 2 của nó. Điểm 2 có thành phần đọc được trên đồ thị là: P_2O_5 44%, CaO 4,6% còn lại là H_2O 51,4%

4. Lượng $Ca(H_2PO_4)_2 . H_2O$ kết tinh (X kg) được xác định theo quy tắc đòn bẩy

$$\frac{\text{Lượng tinh thể } Ca(H_2PO_4)_2.H_2O}{\text{Lượng dung dịch 2 còn lại}} = \frac{\overline{1-2}}{\overline{1-M_{1K}}} = \frac{x}{255-x} = \frac{113}{73} = 1,55$$

→ x = 155kg

Lượng dung dịch còn lại: 255 – 155 = 100kg

Ví dụ 10: Xác định lượng và thành phần của pha lỏng và rắn được tạo thành khi phân huỷ 100kg hydroxyl apatit bằng axit photphoric chứa 32% P_2O_5. Điều kiện phân huỷ là nhiệt độ 100°C. Lượng axit tiêu chuẩn là 102% so với lượng tính theo lý thuyết, mức phân huỷ là 55%

Giải:

1. Lượng axit 32% P_2O_5 dùng để phân huỷ 100kg tại hydroxyl apatit

$$\frac{42,38.3,5}{1,5.0,32} .1,02 = 315 \text{ kg}$$

Trong đó: P_2O_5 là 315. 0,32 = 100,8kg, H_2O: 315 - 100,8 = 214,2kg

2. Thành phần về lượng của hệ thu được sau khi phân huỷ, với mức phân huỷ 55%(0,55)

P_2O_5 : 42,38 . 0,55 + 100,8 = 124,11kg tức 33,54%

CaO : 55,82 . 0,55 = 30,7kg tức 8,30%

H_2O : 1,8 . 0,55 + 214,2 = 215,19kg tức 58,16%

Tổng cộng : 370kg tức 100%

Biểu diễn lên đồ thị là điểm 3 (phải nằm trên đường nối điểm trần của axit B_2 và hydroxyl apatit M)

Điểm 3 nằm trong vùng kết tinh của dicanxiphotphat vì vậy nó phân thành hai pha: pha rắn kết tinh của $CaHPO_4$ và pha lỏng: dung dịch bão hoà $CaHPO_4$: 4

Pha lỏng 4 có thành phần xác định từ đồ thị: P_2O_5 :31,5% ; CaO: 4,8%và; H_2O: 63,7%

www.thuvien247.net

Lập phương trình cân bằng vật liệu của hệ 3 theo P_2O_5 và CaO đối với trạng thái đầu : (apatit và axit) và trạng thái cuối (đicanxiphotphat và dung dịch 4) để tính lượng rắn $CaHPO_4$ (Xkg) và dung dịch 4 (Ykg)

Theo P_2O_5 : 124,11 = X.0,5216 + Y. 0,315.

Theo CaO : 30,7 = X .0,4121 + Y. 0,048

Giải hệ hai phương trình trên ta được: X = 34,8kg, Y = 335,2kg

Dùng đồ thị để tính về lượng của các quá trình ở những ví dụ trên đều hoàn toàn có tính lý thuyết vì rằng:

a. Giữa các pha hoàn toàn ở vào trạng thái cân bằng.

b. Sự phân lý giữa các pha là hoàn toàn (trong rắn không có giọt lỏng nào và trong lỏng cũng sẽ không có hạt rắn nào).

c. Không khảo sát các tổn thất do rửa, lọc, thăng hoa và sự dao động của nhiệt độ .

Do vậy các tính toán được tuy có ý nghĩa chỉ đạo cho sản xuất, và cải tiến các quy trình sản xuất có sẵn nhưng so với thực tế thì vẫn còn một khoảng cách.

www.thuvien247.net

Chương III. HỆ BỐN CẤU TỬ ĐƠN GIẢN MUỐI – NƯỚC

I. KHÁI NIỆM

Đó là hệ do ba muối có chung ion và nước tạo nên. Ba ion chung đó có thể là ba cation cũng có thể là ba anion và có thể viết dưới dạng công thức chung là:

AX - BX - CX - H_2O

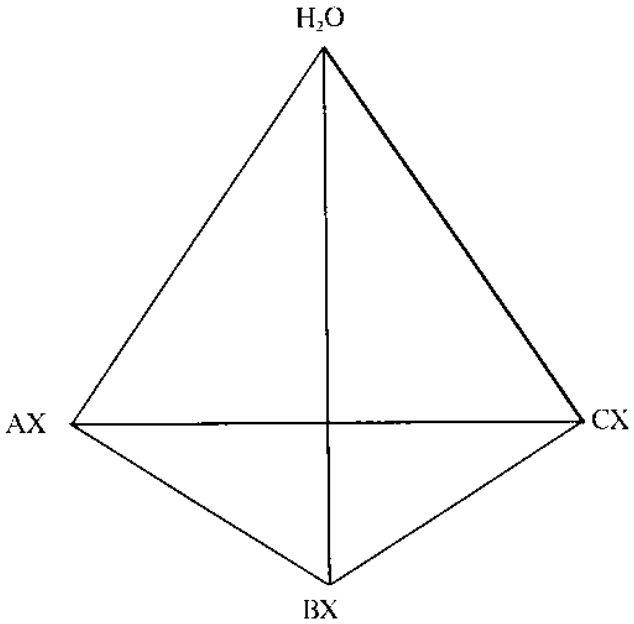
hoặc AX - AY - AZ - H_2O

Theo quy tắc pha $C_1 = K - \Phi = 4 - 1 = 3$

Nên đồ thị biểu diễn hệ bốn đơn giản đẳng nhiệt này phải là một hình không gian. Trong hệ bốn đơn giản này bao gồm:

Sáu hệ bậc 2: AX - BX, AX - H_2O, AX - CX, BX - H_2O, BX - CX, CX- H_2O. Bốn hệ bậc3: AX - BX - CX, AX - BX - H_2O, AX - CX - H_2O và CX-BX-H_2O. Bốn điểm muối và nước nguyên chất và một thể tích biểu diễn thành phần hệ 4.

Như vậy hình tứ diện tam giác đều thoả mãn điều kiện cho việc biểu diễn hệ trên



Hình 38: Giản đồ hệ AX, BX, CX - H_2O .

www.thuvien247.net

Một đồ thị không gian là gồm các đường, mặt, điểm tạo thành. Trên cơ sở là các điểm - sau đây là cách thể hiện một điểm trên đồ thị.

Ví dụ: Dung dịch K có thành phần:

AX	BX	CX	H_2O
10%	5%	5%	80%

Để biểu diễn điểm K lên đồ thị ta phải dùng đến khái niệm thành phần khô là % của từng cấu tử trong tổng lượng muối khô.

Nên thành phần khô của điểm K là:

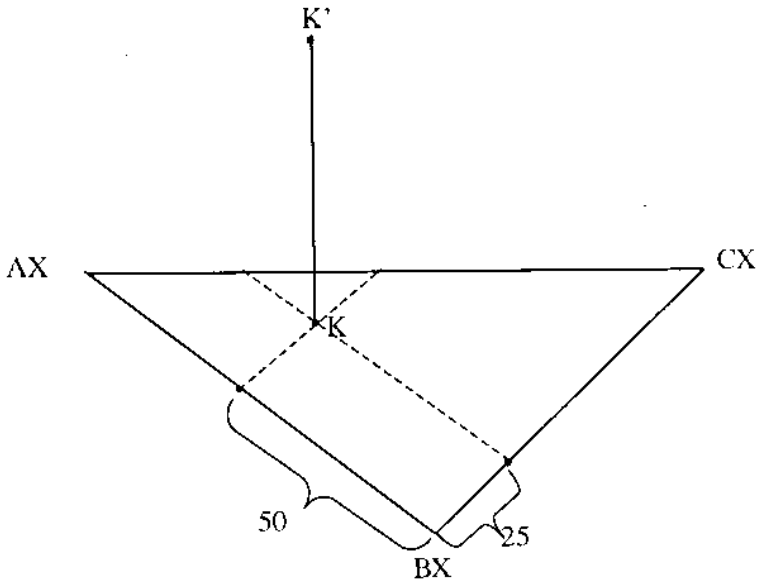
$$AX : \frac{10}{20}.100 = 50g/100g \text{ muối khô}$$

$$BX : \frac{5}{20}.100 = 25g/100g \text{ muối khô}$$

$$CX : \frac{5}{20}.100 = 25g/100g \text{ muối khô}$$

$$H_2O : \frac{80}{20}.100 = 400g/100g \text{ muối khô}$$

Để biểu diễn được hàm lượng nước, người ta lập những đường thẳng góc với hình chiếu bằng của đồ thị đẳng nhiệt ở những điểm riêng biệt của nó: Với điểm K ta lập đường vuông góc tại K với tam giác AX BX CX Và lấy KK' = 400g/100g muối khô. Như vậy điểm H_2O nguyên chất sẽ ở vô cực trên tất cả các đường vuông góc với tam giác AX BX CX.



Hình 39: Biểu diễn hàm lượng nước trên hệ bậc 4.

www.thuvien247.net

Những điểm cho hàm lượng nước trong dung dịch bão hoà hợp nhất lại thành những mặt cong và ta sẽ có đồ thị nước không gian. Hình chiếu bằng của đồ thị không gian nước trên tam giác đều AX BX CX là giản đồ khan và hình chiếu của đồ thị theo một trong ba mặt thẳng đứng gọi là giản đồ nước. Trong tính toán chúng ta chỉ dùng giản đồ khan và giản đồ nước. Hình chiếu của các đường giao nhau giữa các mặt đẳng nước và mặt cong bão hoà trên đồ thị nước không gian là các đường đẳng nước trên giản đồ khan. Số liệu ghi trên đồ thị là số gam nước/100g muối khô. Đồ thị khan dùng để tính lượng muối. Đồ thị nước dùng để tính toán về lượng của nước, nó sẽ giúp ta giải quyết những vấn đề thực tế của công nghệ.

II. ĐỒ THỊ HOÀ TAN ĐƠN GIẢN

Đó là đồ thị của hệ không tạo hợp chất hydrat, không tạo muối kép - như đồ thị hình 41 ở phần trên.

A. PHÂN TÍCH ĐỒ THỊ KHÔNG GIAN (hình 40):

Nó được cấu thành bởi các điểm, các đường, các mặt và các thể tích.

Ba mặt nghiêng của hình 40 biểu diễn ba hệ muối – nước bậc 3 đơn giản:

AX - BX - H_2O, BX - CX - H_2O và AX - CX - H_2O

Các mặt cong: AX'E_3'E'E_2'AX'là mặt bão hoà của AX, BX'E_3'E'E_1'BX' là mặt bão hoà của BX, CX'E_2'E'E_1'CX' là mặt bão hoà của CX

Ba mặt bão hoà giao nhau tạo ba đường bão hoà chung hai muối

E_3'E' là đường bão hoà chung của AX và BX;

E_2'E' là đường bão hoà chung của AX và CX;

E_1'E' là đường bão hoà chung của CX và BX.

Điểm giao nhau của ba đường bão hoà chung E'. Là điểm bão hoà chung cuả ba muối AX, BX, CX.

Toàn bộ giản đồ chia làm 8 thể tích:

1 thể tích dung dịch chưa bão hoà - phía trên mặt bão hoà.

3 thể tích kết tinh muối đơn:

AXAX' E_2'E'E_3'AX'thể tích kết tinh của AX (hình chóp)

BXBX'E_3'E'E_1'BX' thể tích kết tinh của BX (hình chóp)

CXCX'E_2'E'E_1'CX' thể tích kết tinh của CX (hình chóp)

3 thể tích kết tinh hai muối:

AXE'E_3'BX' thể tích kết tinh của AX + BX (tứ diện)

BXE'E_1'CX' thể tích kết tinh của BX + CX (tứ diện)

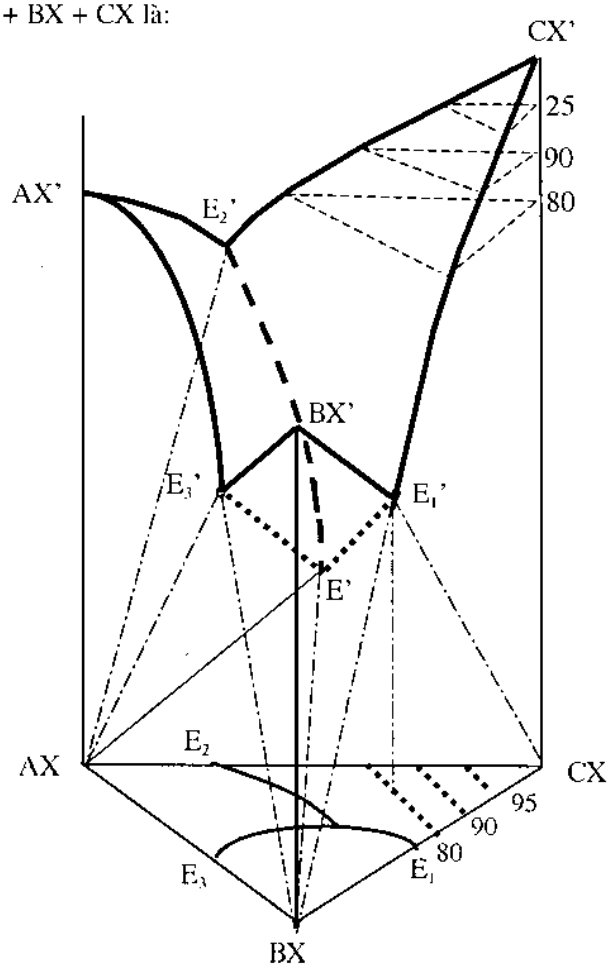
www.thuvien247.net

CXE'E_2'AX' thể tích kết tinh của BX + AX (tứ diện)

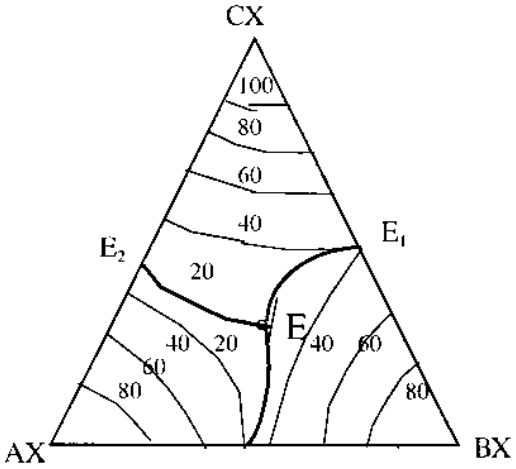
Một thể tích kết tinh ba muối AX + BX + CX là:

AX. BX. CX. E' (hình chóp)

8 thể tích tất cả

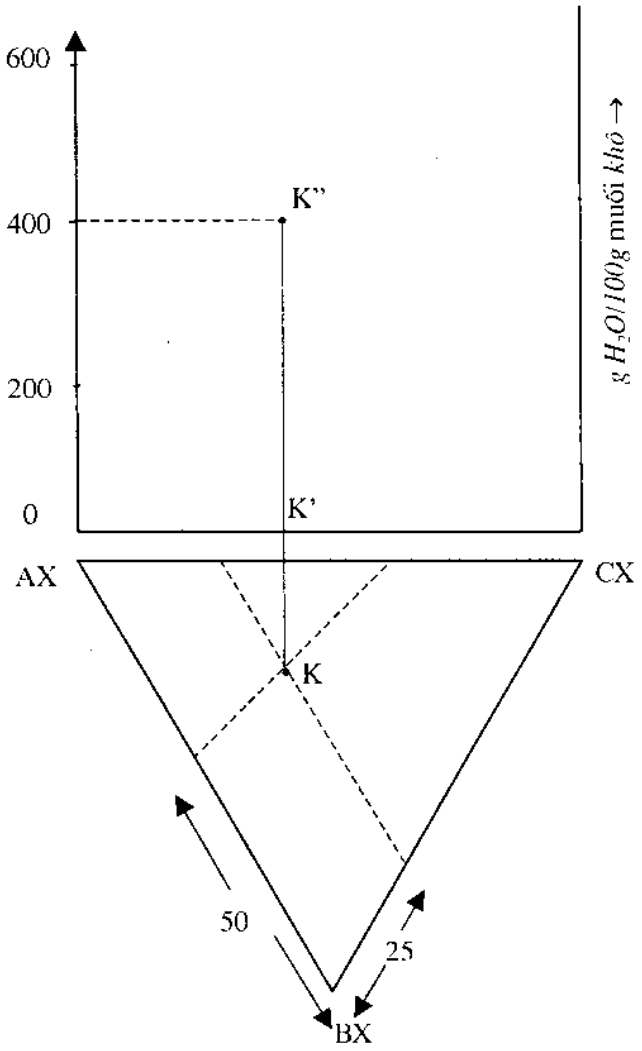


Hình 40: Đồ thị không gian.



Hình 41: Đồ thị hình chiếu đẳng nước.

www.thuvien247.net



Hình 42: Đồ thị khan và đồ thị nước.

B. QUÁ TRÌNH BỐC HƠI ĐẲNG NHIỆT DUNG DỊCH

Nghiên cứu quá trình cô bốc hơi đẳng nhiệt dung dịch sẽ gặp một loạt các quá trình biến đổi pha - khi đó ta cần phải giải quyết được những vấn đề chính sau:

1. Quĩ tích dịch chuyển điểm hệ, lỏng, rắn và quan hệ của chúng

Dùng đồ thị hình 43 và hình 44 để nghiên cứu vấn đề này, các quy tắc liên kết đường đều được ứng dụng ở đây. Ta lấy điểm dung dịch chưa bão hoà m_0 để tiến hành cô đẳng nhiệt. Điểm hệ sẽ dịch chuyển từ trên xuống có thể chia làm 4 giai đoạn như sau trên đồ thị không gian và đồ thị nước

www.thuvien247.net

Hệ		Pha lỏng	Pha rắn
$m_0 \rightarrow m_1$	Dung dịch từ chưa đến bão hoà	$m_0 \rightarrow m_1$	
$m_1 \rightarrow m_2$	Kết tinh tạo AX	$m_1 \rightarrow K'$	AX
$m_2 \rightarrow m_3$	AX + BX cùng kết tinh	$K' \rightarrow E$	$AX \rightarrow S$
$m_3 \rightarrow m_4$	AX + BX + CX cùng kết tinh	E'	$S \rightarrow m$

Ứng với mỗi thời điểm, điểm hệ, lỏng, rắn cùng nằm trên một đường thẳng (ví dụ AXm_2K').

Tương tự với hệ m_1 ta cũng có $AX'm_1K'$ cùng nằm trên một đường thẳng vì: Dung dịch bão hoà AX nên điểm bão hoà phải nằm trên mặt bão hoà của AX là $AX'E_2'E'A'X$ và trong giai đoạn $m_1 \rightarrow m_2$, Hệ cấu tử kết tinh $AX \Rightarrow$ tỷ lệ của BX, CX trong dung dịch sẽ không đổi, như vậy điểm pha lỏng phải nằm trong mặt tạo bởi AX AX' và m_0

Giao nhau của hai mặt trên chính là đường $AX'm_1K'$. Để tiện lợi cho tính toán có thể coi mặt bão hoà là một mặt phẳng thì đường nối lỏng-rắn-hệ cũng sẽ là đường thẳng.

Quá trình có đẳng nhiệt trên hình 43 sau khi đem chiếu lên một mặt phẳng, các giai đoạn của quá trình sẽ được tổng kết ở bảng trang 80.

Rõ ràng chỉ có sử dụng đồ thị khan không (như hệ ba cấu tử) sẽ không chỉ rõ được số pha và thành phần các pha (vì điểm hệ trước sau vẫn chỉ là một điểm). Nên khi nghiên cứu hệ 4 đơn giản chúng ta phải sử dụng các đồ thị khan và đồ thị nước.

2. Tính lượng của quá trình có đẳng nhiệt

Dùng đồ thị khan để tính sự biến thiên lượng của muối, dùng đồ thị nước để tính lượng nước biến thiên.

- *Giai đoạn 1:* Chỉ làm bay hơi nước:

$$\text{Lượng nước bay hơi} = \frac{m_0 - m_1(m_1')}{100}. \text{ Số gam muối khô trong } m_0$$

- *Giai đoạn 2* : AX kết tinh, nước bay lên:

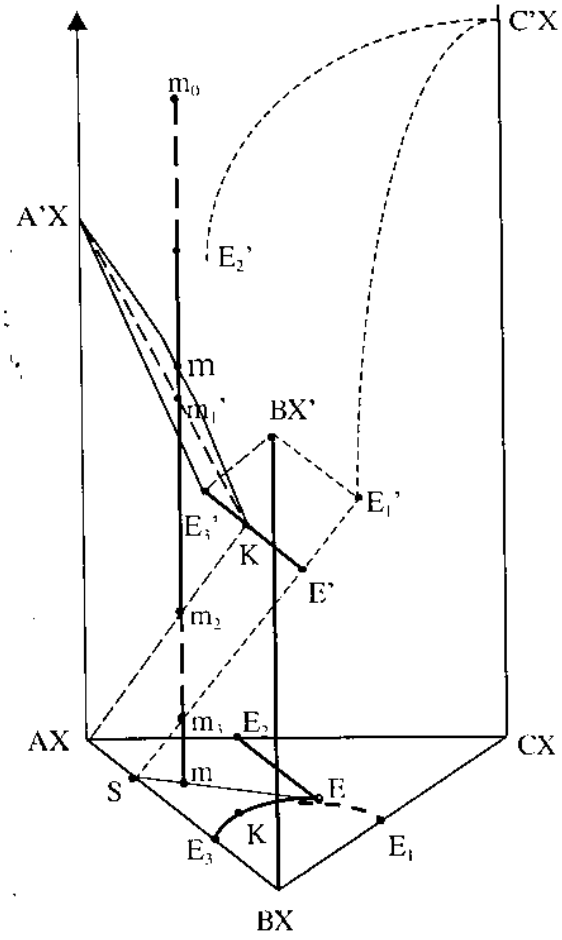
$$\frac{\text{Lượng AX kết tinh}}{\text{Tổng lượng muối khan trong m}} = \frac{\overline{mK}}{\overline{AXK}}$$

$$\text{Lượng nước bay hơi của giai đoạn 2} = \frac{m_1(m_1') - m_0}{100}. \text{ Số gam muối trong hệ } m_0$$

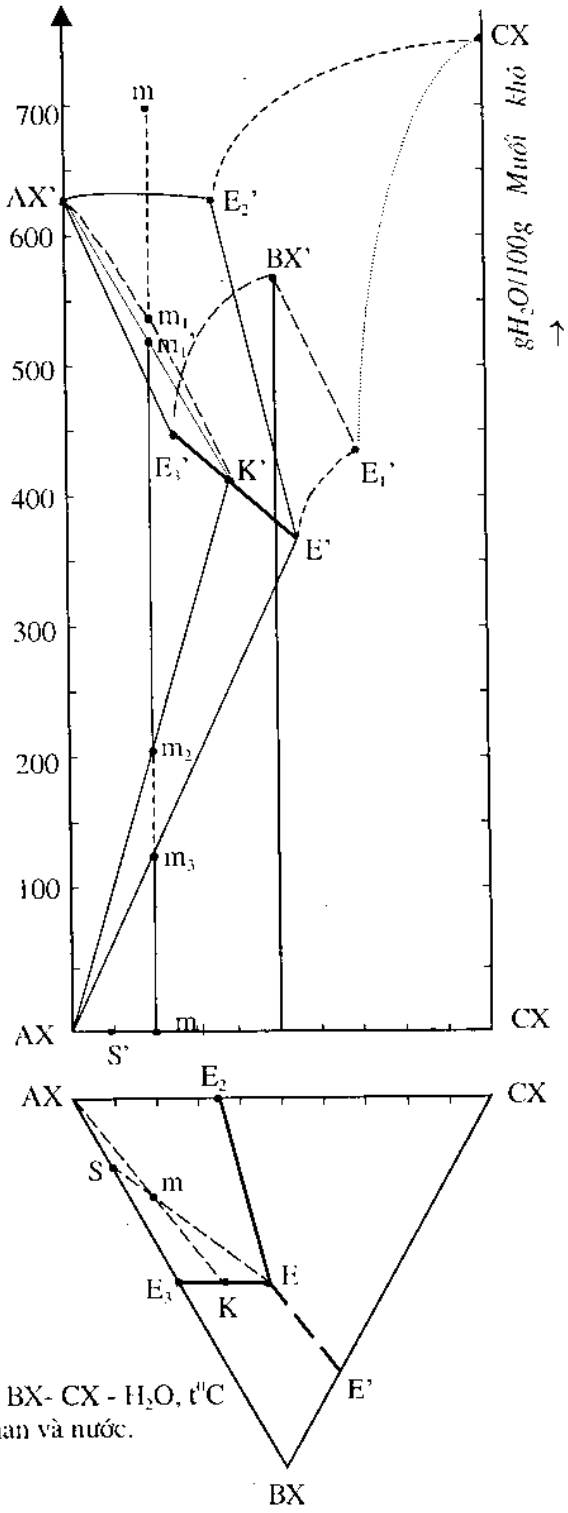
- *Giai đoạn 3*: (AX + BX) kết tinh, H_2O bay hơi.

$$\frac{\text{Lượng } (AX_{2,3} + BX) \text{ kết tinh}}{\text{Tổng muối khan trong m}} = \frac{\overline{mE}}{\overline{SE}}$$

www.thuvien247.net



Hình 43: Cô bốc hơi dung dịch trên đồ thị không gian.



Hình 44: Hệ AX- BX- CX - H_2O, t^0C
Đồ thị khan và nước.

Lịch trình của quá trình cô đẳng nhiệt m_0

Hệ	Đồ thị khan	Đồ thị nước	Pha lỏng			Pha rắn		
Trạng thái			Trạng thái	Đồ thị khan	Đồ thị nước	Loại muối kết tinh	Đồ thị khan	Đồ thị nước
DD chưa bão hoà	m	$m_0 \rightarrow m_1$	DDchưabão hoà	m	$m_0 \rightarrow m_1$	không	không	không
DD + muối AX	m	$m_1 \rightarrow m_2$	DDbão hoà+AX	m→K	$m_1 \rightarrow K'$	AX	AX	AX
DD+(AX+BX)KT	m	$m_2 \rightarrow m_3$	DDcùng bão hoà(AX+BX)	K→E	K'→E'	AX+BX	AX→S	AX→S'
DD+(AX+BX+CX)↓	m	$m_3 \rightarrow m_4$	DDcùng bão hoà (AX+BX+CX)	E	E'	AX+BX+CX	S →m	S'→m_4

www.thuvien247.net

www.thuvien247.net

Trong đó: $\frac{\text{Lượng BX kết tinh}}{\text{Lượng } (AX_{2,3} + BX)} = \frac{\overline{AXS}}{\overline{AXBX}}$

$$\frac{\text{Lượng } AX_{2,3} \text{ kết tinh}}{\text{Lượng } (AX_{2,3} + BX)} = \frac{\overline{BXS}}{\overline{AXBX}}$$

Lượng nước bay hơi trong giai đoạn 3 $= \frac{m_2 - m_3}{100}$ .Lượng muối khô trong m_{II}

- *Giai đoạn 4*: kết tinh (AX + BX + CX) , H_2O bay hơi.

Lượng muối kết tinh tổng cộng là m, thành phần các muối kết tinh dọc được theo đồ thị khan.

Chỉ lượng muối kết tinh của giai đoạn 4 = tổng lượng muối trong m - lượng muối kết tinh của các giai đoạn trên .

Lượng nước bay hơi của giai đoạn 4 $= \frac{m_3 - 0}{100}$. Lượng muối khô có trong m_0

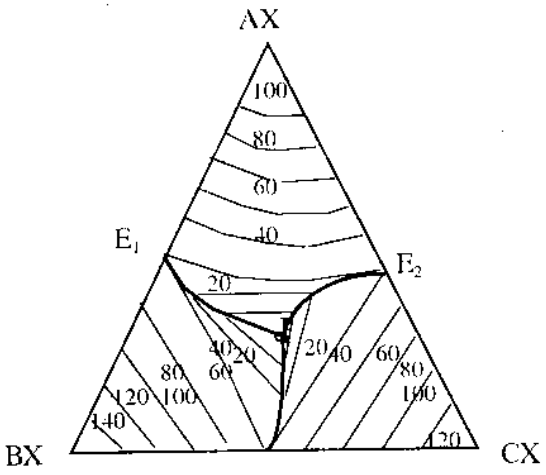
Khi tính lượng trên đồ thị khan chú ý là cánh tay đòn chỉ đại diện cho lượng pha rắn và lượng muối khan trong pha lỏng.

Ví dụ: Do kết tinh AX mà dung dịch sẽ dịch chuyển từ $m_I \rightarrow K$ thì :

$$\frac{\text{Lượng pha rắn AX kết tinh}}{\text{Lượng muối khô trong dung dịch K}} = \frac{\overline{mK}}{\overline{m - AX}}$$

3. Các phương pháp để tính lượng nước biến thiên

Ngoài cách dùng đồ thị nước trên, trong một điều kiện nhất định có thể dùng phương pháp nội suy hay dùng đồ thị có đường đẳng nước để tính toán lượng nước.



Hình 45: Biểu đồ đẳng nước.

www.thuvien247.net

a. Dùng đồ thị có đường đẳng nước để tính toán lượng nước

Ví dụ: Hệ ban đầu có lượng như trên đồ thị điểm m. Trong đó có 300g muối khô, 500 g nước. Tính lượng nước cần bay hơi khi cô dung dịch trên để nó vừa đạt bão hoà BX.

Giải: Vì m nằm giữa đường 80 và 100 gH_2O/100g muối khô, xác định là 90 gH_2O/100 g muối khô nên lượng nước cần bay hơi là:

$$500 - \frac{90}{100} . 300 = 230 \text{ g}$$

Sử dụng phương pháp này nếu đường đẳng nước càng dày thì độ chính xác càng cao.

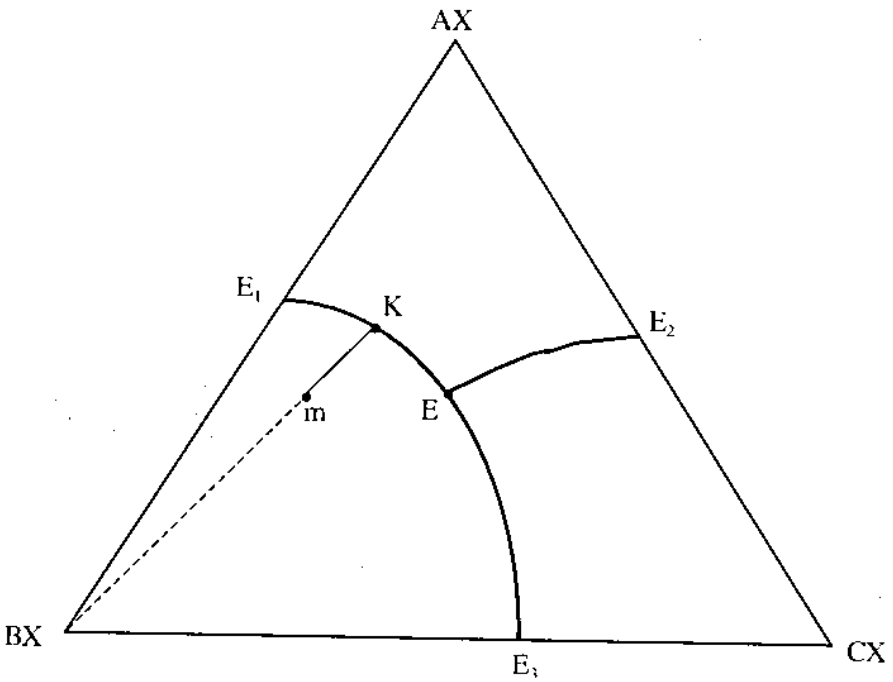
b. Dùng phương pháp nội suy để tính lượng nước

Dùng phương pháp này để tính lượng nước phải chấp nhận hai giả thuyết sau :

- Coi mặt bão hoà là mặt phẳng.

- Đường bão hoà chung của hai muối phải là đường thẳng. Như vậy thì sự biến thiên của nước là đều đặn.

Tính hàm lượng nước của dung dịch vừa bão hoà BX của hệ m. Ta làm như sau: từ lượng nước đã biết của E_1'E (từ bảng số liệu) Tính ra lượng nước của K. Sau đó tính lượng nước của m qua hàm lượng nước đã biết K và BX.



Hình 46: Tìm lượng nước bằng phương pháp nội suy.

www.thuvien247.net

Cụ thể: $\%H_2O(E_1) = \%H_2O(E) + \frac{\%H_2O(E_1) - \%H_2O(E)}{E_1E}.\overline{KE}$

$= \%H_2O(E_1) + \frac{\%H_2O(E_1) - \%H_2O(E)}{E_1E}.\overline{KE_1}$

Trong đó: $\%H_2O$ là hàm lượng nước tại các điểm tương ứng.

Với điểm m ta cũng tính như vậy. Sau đó ta đổi ra lượng nước tuyệt đối: ví dụ tổng muối khô trong m là 250g và do tính nội suy trên ta được hàm lượng nước trong m là 300g/100 g muối khô.

Vậy lượng nước trong m là: $\frac{300}{100}.\ 250 = 750$ g

III. CÁC LOẠI ĐỒ THỊ HOÀ TAN KHÁC

Đó là các loại đồ thị của hệ 4 đơn giản có tạo hợp chất hydrat hoặc muối kép.

A. ĐỒ THỊ HOÀ TAN HỆ 4 ĐƠN GIẢN CÓ TẠO HỢP CHẤT HYĐRAT

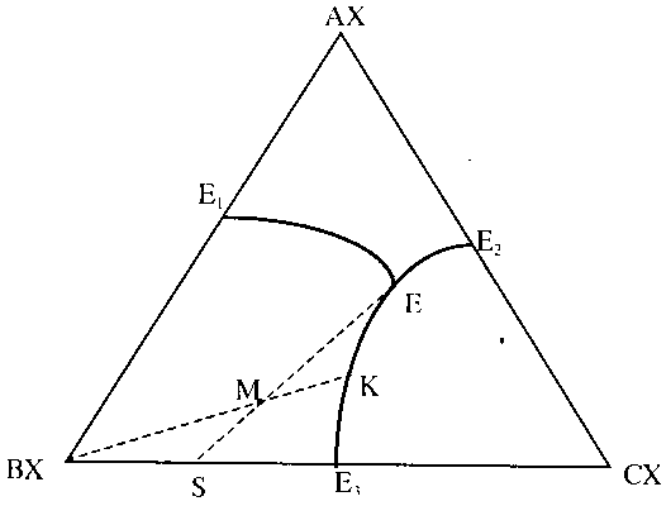
Có thể đo một hoặc hai hoặc cả ba loại muối trong hệ 4 tạo hợp chất hydrat.

- Nếu một loại muối trong hệ chỉ kết tinh hợp chất hydrat thì đồ thị thuộc loại thứ nhất.

- Nếu một muối có thể vừa kết tinh hợp chất hydrat vừa kết tinh muối khan thì đồ thị thuộc loại hai.

1. Hệ đồ thị hệ 4 đơn giản tạo hợp chất hydrat I: (Hình 47)

Hình 47 không khác biệt các đồ thị bậc 4 đơn giản đã gặp ở phần trên. Vì hàm lượng nước không được thể hiện trên đồ thị khan nhưng trong bảng số liệu thì được ghi rất rõ ràng.



Hình 47: Hệ tạo hợp chất hydrat I.

www.thuvien247.net

Ở đây ta coi BX là muối có tạo hydrat BX. nH_2O còn AX, CX không tạo hợp chất hydrat. Ta thử nghiên cứu quá trình cô bốc hơi dung dịch và cách tính lượng của quá trình.

Cô dung dịch chưa bão hoà m cho mất nước để tạo bão hoà BX. nH_2O (giai đoạn này đồ thị không biểu diễn được).

Cô tiếp dung dịch từ m đến K. Pha rắn BX.nH_2O kết tinh

Cô tiếp rắn gồm (BX.nH_2O+CX) cùng kết tinh

Dung dịch từ K đến E . Đến E có pha rắn là (BX. nH_2O + CX + AX) cùng kết tinh.

Dung dịch bất biến ở E cho đến khô. Nếu tiếp tục cô BX. nH_2O sẽ mất nước để cuối cùng thành hỗn hợp muối khô (AX + BX + CX) - m. Để tính lượng muối kết tinh có thể dùng quy tắc đòn bẩy, nhưng vì muối kết tinh có ngậm nước nên phải tiến hành tính đổi.

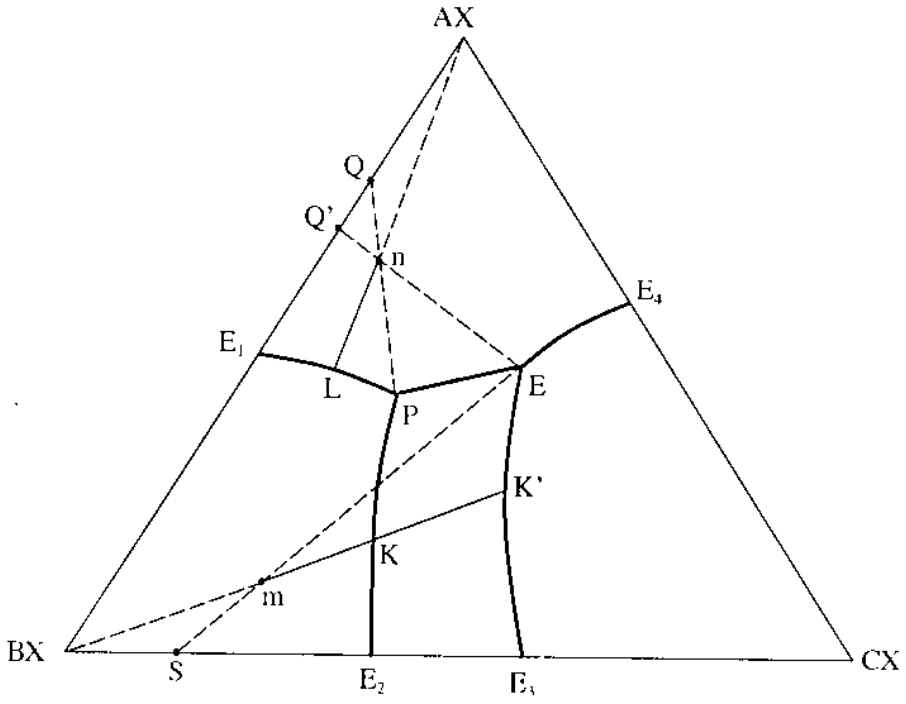
Ví dụ :

$$\text{Lượng BX (của BX.}nH_2O\text{ kết tinh)} = \frac{\overline{mK}}{\overline{BXK}}.\text{Lượng hệ m.}$$

$$\rightarrow \text{Lượng BX.}nH_2O = \text{Lượng hệ m.}\frac{\overline{mK}}{\overline{BXK}}.\frac{M_{BX.nH_2O}}{M_{BX}}$$

Trong đó M là khối lượng phân tử của chất tương ứng.

2. Đồ thị hệ 4 đơn giản có tạo hợp chất hydrat loại II: (hình 48)



Hình 48: Hệ tạo hợp chất hydrat II.

www.thuvien247.net

Trên hình 48: hình 4 cạnh PEE_3E_2P là trường kết tinh của BX. $E_1PE_2BXE_1$ là trường kết tinh của $BX.nH_2O$. Khi cô bốc hơi bốc hơi dung dịch m:Điểm hệ bất biến ở m. Quỹ tích dịch chuyển của pha lỏng: mKK'E, quỹ tích dịch chuyển của pha rắn BX.Sm. Cần lưu ý ở đây là:

- Khi pha lỏng đến K dung dịch cũng sẽ bão hoà thêm BX

- Nếu tiếp tục cô pha lỏng bất biến ở K, pha rắn sẽ có sự thoát nước của $BX.nH_2O$ đã kết tinh trước để tạo thành BX. Sau quá trình thoát nước dung dịch (pha lỏng) sẽ rời K→K' và muối kết tinh của giai đoạn KK' là BX (quá trình cô tiếp chúng ta tự tìm hiểu).

Khi cô bốc hơi dung dịch n: Hệ bất biến tại n

Quỹ tích điểm lỏng (pha lỏng) n L P E

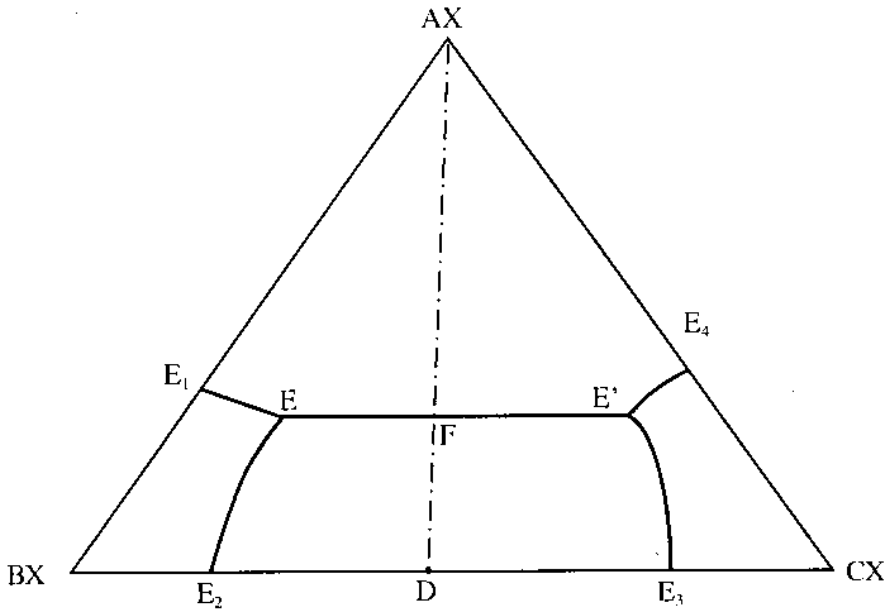
Pha rắn AX.Q.Q'n

B. ĐỒ THỊ HOÀ TAN HỆ 4 ĐƠN GIẢN CÓ TẠO MUỐI KÉP

Phân làm hai loại là : loại tương hợp (tương xứng), loại không tương hợp (không tương xứng)

1. Hệ 4 đơn giản có tạo muối kép tương hợp

Hình 49 muối kép D là do BX và CX tạo thành, tỷ lệ thành phần hai muối xác định ngay trên đồ thị còn ngậm nước hay không thì đồ thị khan không thể hiện được. Đặc điểm của đồ thị này là: đường nối muối kép với muối thành phần không tạo muối kép (như AX.D), chia đồ thị làm hai phần là hai đồ thị bậc bốn đơn giản có hai điểm bão hoà chung cùng thành phần (tương xứng) của hai hệ 4 đơn giản là E và E'.



Hình 49: Đồ thị bậc bốn đơn giản tạo muối kép tương hợp.

www.thuvien247.net

Bản thân AX D là một hệ 3 cấu tử có điểm bão hoà chung là F. Nên khi cô đặc tất cả các dung dịch nằm trên đường AX D. Đầu tiên là kết tinh AX - dung dịch đến F thì AX và D cùng kết tinh theo tỷ lệ:

$$\frac{\text{Lượng AX kết tinh}}{\text{Lượng D kết tinh}} = \frac{\overline{FD}}{\overline{AXF}} \text{ cho đến cạn khô}$$

2. Tạo thành muối kép không tương xứng (không tương hợp)

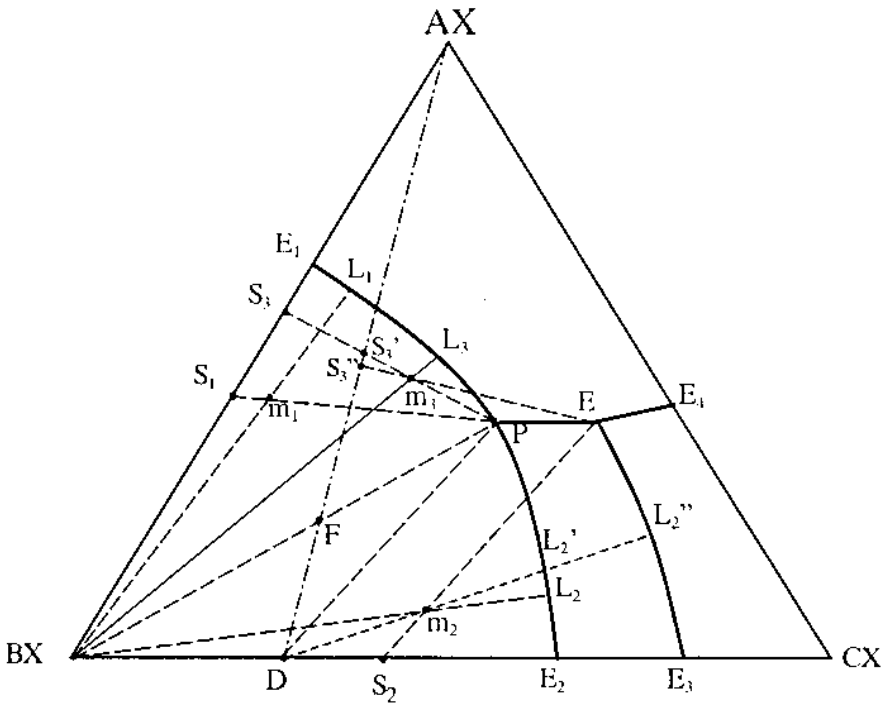
Hình 50 là đồ thị biểu kiến của hệ này, muối kép D là do BX và CX tạo thành, nó có hai đặc điểm:

a. AX D không chia đồ thị làm hai đồ thị bậc bốn đơn giản - hai điểm bão hoà chung đều nằm phía phải AX D- trong đó P là điểm bão hoà chung không tương xứng.

b. Dung dịch P cùng bão hoà AX, BX, D nhưng hàm lượngBX trong P ít hơn hàm lượng BX trong D, có thể viết thành bất đẳng thức: $\left(\frac{BX}{CX}\right)_D > \left(\frac{BX}{CX}\right)_P$.

Vì vậy cô bốc hơi dung dịch P thì pha rắn BX (giả sử đã được kết tinh ở giai đoạn trước) sẽ hoà tan để bổ sung BX trong P theo phương trình:

$$BX(\text{rắn}) + \text{pha lỏng } P \rightarrow D\downarrow + AX\downarrow + H_2O\uparrow$$



Hình 50: Đồ thị bậc bốn tạo muối kép không tương xứng.

www.thuvien247.net

Để tiện việc theo dõi ta phân hình 50 thành các khu vực như sau: Tam giác AX.BX.CX gồm: Hình 4 cạnh: AX.P.E_2.CX.AX và Hình 4 cạnh: AX.P.E_2.BX.AX. Hình 4 cạnh: AX.P.E_2.BX.AX bao gồm hình 4 cạnh AX. D.E_2.P.AX (các tam giác AX.P.F, P.D.F, P.D.E_2) và tam giác AX.BX.D (gồm Δ AX.BX.F và Δ BX.F.D).

- *Cô bốc hơi hệ trong khu AX. P.E_2.CX.AX tương ứng với các loại trước ta đã gặp*

- *Cô hệ m_1 trong tam giác AX.BX.F* : đại diện các hệ nằm trong tam giác AX.BX.D.Hệ bất biến ở điểm m_1

$$\text{Pha lỏng } m_1L_1P \rightarrow$$
$$\text{Pha rắn } BXS_1m_1$$

Sau khi dung dịch đến P tuy một phần BX rắn có tan ra để bổ sung cho dung dịch nhưng đến khi P khô,BX rắn vẫn còn vì: $\left(\frac{BX}{CX}\right)_{m_1} > \left(\frac{BX}{CX}\right)_D$

Cô điểm m_3 trong tam giác AX.P.F thì:

Hệ bất biến ở m_3

$$\text{Pha lỏng } \rightarrow m_3.L_3.P.E \rightarrow$$
$$\text{Pha rắn } BX.S_3.S_3'S_3''.m_3$$

Quá trình xảy ra ở P cũng giống như ở phần trên, chỉ khác là dung dịch P vẫn tồn tại khi rắn BX đã tan hết vì: $\left(\frac{BX}{CX}\right)_{m_1} > \left(\frac{BX}{CX}\right)_D$

Nên nếu tiếp tục cô thì dung dịch phải rời P→E, còn điểm thành phần hỗn hợp rắn: S_3'→S_3'' cuối cùng cô cạn tại E.

Cô bốc hơi điểm m_2 trong hình ba cạnh P.D.E_2: hệ bất biến ở m_2, quỹ tích pha lỏng : $\rightarrow m_2L_2L_2'L_2''E$, quỹ tích pha rắn: $\rightarrow BXDS_2m_2$. L_2 bão hoà D và BX. Khi bốc hơi thì dung dịch sẽ dịch chuyển từ L_2→L_2' còn pha rắn sẽ dịch chuyển từ BX về D, chứng tỏ BX hoà tan và D kết tinh không ngừng, đến D thì BX tan hết. Tiếp tục cô thì dung dịch sẽ dịch chuyển trên mặt bão hoà của D từ L_2→L_2'' và chỉ có D kết tinh và cuối cùng cô cạn ở E. Điểm m_2 chỉ khác điểm m_3 là dung dịch không qua điểm P.

IV. VECTƠ KẾT TINH VÀ ỨNG DỤNG

Khi nghiên cứu quá trình cô bốc hơi dung dịch trên đồ thị hệ tạo muối kép không tương xứng, để biết muối là kết tinh hay hoà tan, chúng ta đã dùng tỷ lệ tương ứng của các muối để xem xét - ngoài ra cũng có thể dùng vectơ kết tinh để phân biệt.

Ví dụ trên hình 51: khi làm bốc hơi dung dịch E có ba muối AX, BX, D cùng kết tinh. Ta xem xét từng cấu tử :

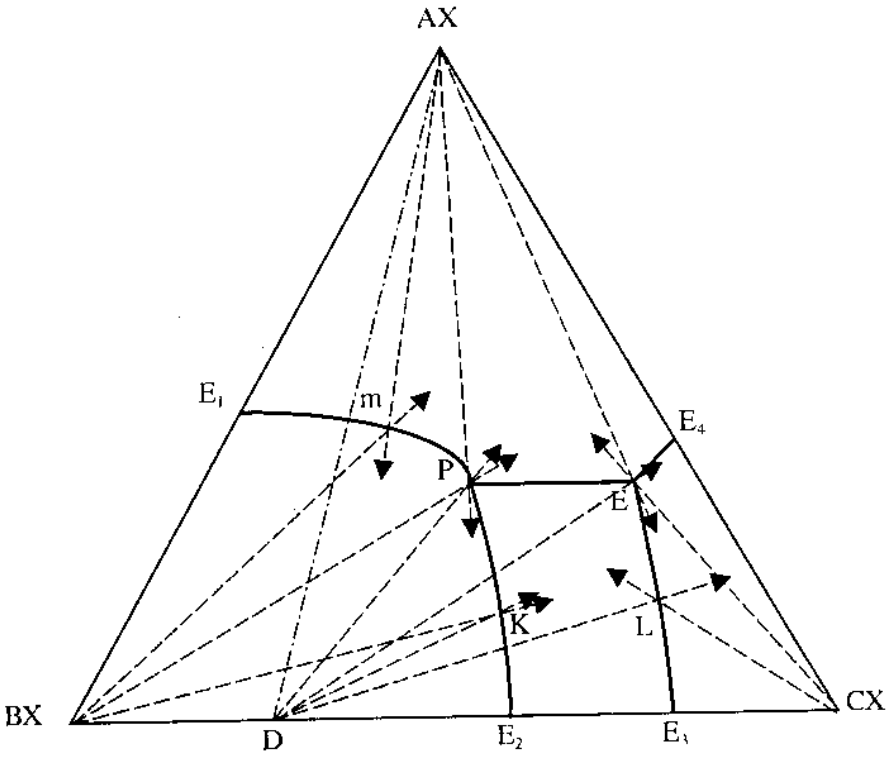
www.thuvien247.net

- Chỉ có AX kết tinh, dung dịch sẽ dịch chuyển theo chiều $\overrightarrow{AX\ E}$, ta được một vectơ (biểu diễn bởi một mũi tên nhỏ theo chiều AX→E tại E)

- Tương tự với CX ta cũng được vectơ theo chiều $\overrightarrow{CX\ E}$

- Với D ta cũng được một vectơ theo chiều $\overrightarrow{DE}$

Ta có ba vectơ tại E. Với một điểm bão hoà chung tương xứng thì tổng ba vectơ phải bằng :0 và ba muối cũng sẽ kết tinh theo tỷ lệ nhất định, còn dung dịch có thành phần không đổi.



Hình 51: Ứng dụng vectơ kết tinh.

Với điểm P, hợp của ba vectơ thành phần không thể bằng 0 được mà luôn có xu thế rời từ P→E. Như vậy ba muối rắn này cùng kết tinh và tồn tại là không được. Theo quy tắc pha $C_1 = K - \Phi = 4 - 4 = 0$, nó nói lên thành phần của pha lỏng không đổi. Trên thực tế vectơ kết tinh của BX phải ngược lại tức BX phải tan ra, chỉ còn AX, D kết tinh - dung dịch dừng lại ở P cho đến khi tan hết BX. Có thể ứng dụng phương pháp vectơ kết tinh cho các điểm trên đường bão hoà chung hai muối. Ví dụ điểm m trên đường bão hoà chung AX, BX: hai muối kết tinh, dung dịch sẽ dịch chuyển theo chiều tổng của hai vectơ kết tinh (tức →P)

www.thuvien247.net

Với điểm K, hợp hai vectơ chỉ hướng dịch chuyển pha lỏng là rời K →về phải. Nên sự tồn tại của BX là không được, do vậy vectơ kết tinh của BX phải ngược lại tức rắn BX phải tan ra, chỉ có D kết tinh.

Phương pháp này có thể ứng dụng trên tất cả các loại đồ thị hoà tan.

V. QUÁ TRÌNH LÀM LẠNH DUNG DỊCH

Cũng giống như ở hệ ba cấu tử, mục đích của làm lạnh là để chế ra muối sạch. Do vậy cần giải quyết hai vấn đề: có thể dùng phương pháp làm lạnh không? Nếu được thì giới hạn làm lạnh đến đâu?

Hình 52 thể hiện độ hoà tan ở bốn nhiệt độ $t_1 > t_2 > t_3 > t_4$

Ta quy định trước một số ký hiệu:

$A'X_n$: độ hoà tan ở các nhiệt độ khác nhau của AX đã đổi thành gnước/100g muối khô. Ví dụ: $A'X_1$: đại diện cho độ hoà tan của AX ở nhiệt độ t_1

Điểm hệ P_n (cũng là điểm lỏng) là vị trí của hệ khi AX vừa đạt bão hoà ở các nhiệt độ trên đồ thị nước. Ví dụ: P_1 là đại diện ở nhiệt độ t_1.

K'_n: vị trí của điểm pha lỏng ở các nhiệt độ , khi pha lỏng vừa đạt bão hoà hai muối trên đồ thị nước (AX+CX). Ví dụ: K'_1 là đại diện cho pha lỏng vừa đạt bão hoà (AX + CX) ở nhiệt độ t_1.

R_n vị trí của điểm hệ trên đồ thị nước khi dung dịch vừa đạt bão hoà hai muối (AX+CX). Ví dụ: R_1 là đại diện ở nhiệt độ t_1. Nếu từ dung dịch đầu m (m') chỉ dựa vào phương pháp làm lạnh để chế tạo AX sạch: vì ở tất cả các nhiệt độ m đều nằm vào khu kết tinh của AX và nhiệt độ càng giảm khu kết tinh càng to ra, nên có thể khẳng định là sẽ tạo được AX sạch bằng phương pháp làm lạnh.

Để giải quyết giới hạn của làm lạnh ta xem xét trạng thái m' ở các nhiệt độ khác nhau trên đồ thị nước:

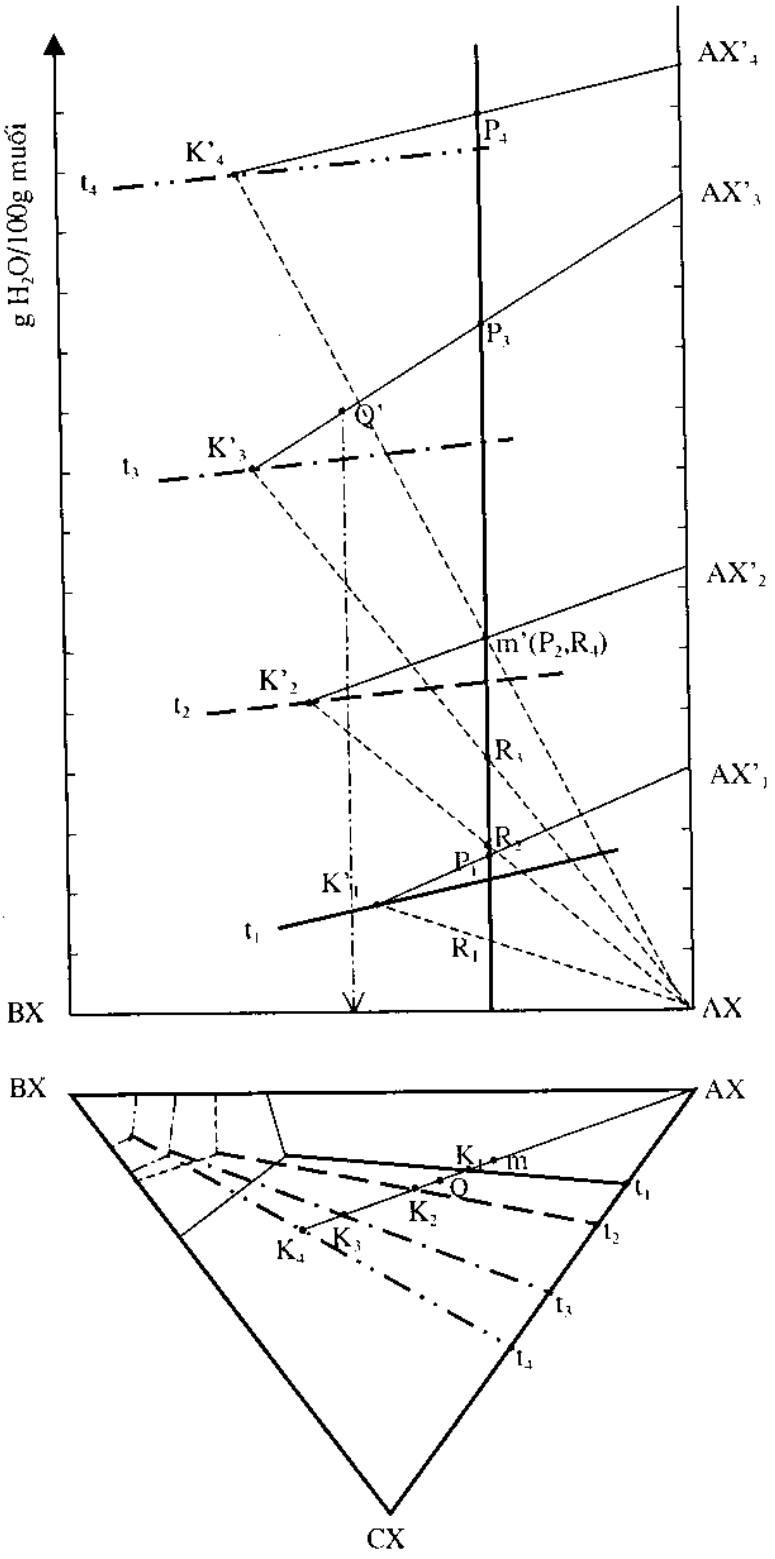
Ở nhiệt độ t_1 : m' nằm phía trên P_1 - nó là một dung dịch chưa bão hoà (chỉ có một pha lỏng)

Ở nhiệt độ t_2: m' trùng P_2: chứng tỏ dung dịch bắt đầu bão hoà AX nên hệ là do hai pha (rắn AX và lỏng P_2 tạo nên) nhưng vì AX mới bão hoà nên lượng AX rắn là vi lượng - vì vậy, thực tế chỉ có một pha lỏng P là tồn tại.

Ở nhiệt độ t_3 : m' nằm giữa P_3 và R_3 nên nó do hai pha: rắn AX và lỏng Q tạo nên (Q tìm được là do nối AX với m' cắt $P_3AX'_3$ tại Q) - AX có kết tinh nhưng còn ít, nên tiếp tục làm lạnh.

Ở nhiệt độ t_4: m' trùng với R_4 tức m' do hai pha là: rắn AX và dung dịch bão hoà hai muối AX, CX là K'_4 tạo nên.

www.thuvien247.net



Hình 52: Giới hạn làm lạnh dung dịch.

www.thuvien247.net

Nếu tiếp tục làm lạnh thì CX sẽ kết tinh, nên giới hạn của làm lạnh để được nhiều AX và sạch chỉ nên đến t_4

Có thể dùng quy tắc đòn bẩy để tính lượng:

Ở t_3: Lượng AX kết tinh G_3 = Tổng lượng muối khan trong m. $\frac{\overline{mQ}}{\overline{AXQ}}$

Ở t_4: Lượng AX kết tinh G_4 = Tổng lượng muối khan trong m. $\frac{\overline{mK_4}}{\overline{AXK_4}}$

Như vậy: $\frac{G_4}{G_3} = \frac{\overline{mK_4}.\overline{AXQ}}{\overline{AXK_4}.\overline{mQ}} = \frac{30.41}{57,5.13,5} = 1,582$.

Rõ ràng là làm lạnh đến t_4 có hiệu quả hơn ở t_3

VI. ỨNG DỤNG THỰC TẾ CỦA ĐỒ THỊ HỆ BỐN ĐƠN GIẢN

Ví dụ 9: trong 720g dung dịch của hồ nước mặn thiên nhiên có chứa 50g NaCl, 40g Na_2SO_4, 30g $NaHCO_3$ và 600g H_2O.

Phân tích và tính lượng của quá trình cô đẳng nhiệt 720g dung dịch trên đến điểm bão hoà chung.

Để giải ví dụ này ta lập đồ thị khan và nước hình 53 dựa theo bảng số liệu 13. Tính thành phần nước hồ m (m_0)theo chỉ số đồ thị (biểu diễn m(m_0)). Tổng lượng muối khô: 50 + 40 +30 = 120g, lượng nước: 600 g.

Thành phần theo muối khô:

NaCl: $\frac{50}{120}.100 = 41,7$ g/100g muối khô.

Na_2SO_4: $\frac{40}{120}.100 = 33,3$ g/100g muối khô.

$NaHCO_3$: $\frac{30}{120}.100 = 25,0$ g/100g muối khô.

H_2O: $\frac{600}{120}.100 = 500$ g/100g muối khô.

Đặt điểm hệ lên đồ thị khan được m, trên đồ thị nước là m_0 - vẽ các đường liên quan, ta thấy toàn bộ quá trình sẽ chia làm ba giai đoạn, với quỹ tích điểm như sau:

Hệ: Đồ thị nước $\overrightarrow{m_0m_1m_2m_3}$, đồ thị khan

Pha lỏng: Đồ thị nước $\overrightarrow{m_0m_1A'E_{35}}$, đồ thị khan $\overrightarrow{mAE_{35}}$

Pha rắn: Đồ thị nước $\overrightarrow{K'S'}$, đồ thị khan $\overrightarrow{K\ S}$

www.thuvien247.net

Bảng 13: Hệ $NaHCO_3$ - Na_2SO_4 - NaCl - H_2O

Nhiệt độ 0^0C	Điểm	Pha lỏng (% KL muối)				Pha rắn
		$NaHCO_3$	Na_2SO_4	NaCl	gH_2O/ 100g M	
0	A	100,00	0,00	0,00	1450	$NaHCO_3$
	B	0,00	10,00	0,00	2080	Na_2SO_4. $10H_2O$
	C	0,00	0,00	100,00	280	NaCl
	D	61,00	33,00	0,00	1102	$NaHCO_3$ + Na_2SO_4. $10H_2O$
	F	0,00	4,50	95,50	272	Na_2SO_4.$10H_2O$ + NaCl
	G	2,30	0,00	97,70	277	NaCl + $NaHCO_3$
	E_0	2,45	4,48	93,07	268	$NaHCO_3$ +NaCl+ Na_2SO_4.$10H_2O$
35	H	8,55	91,45	0,00	199	$NaHCO_3$ + Na_2SO_4
	I	0,00	21,60	78,40	234	Na_2SO_4 + NaCl
	J	4,22	0,00	95,78	266	$NaHCO_3$ + NaCl
	E_{35}	4,30	20,30	75,40	234	$NaHCO_3$ + Na_2SO_4 + NaCl
	K	100,00	0,00	0,00	840	$NaHCO_3$
	L	0,00	100,00	0,00	207	Na_2SO_4
	M	0,00	0,00	100,00	275	NaCl

Tính lượng: *Giai đoạn 1:* Dung dịch từ chưa bão hoà đến bắt đầu bão hoà $NaHCO_3$: chỉ có nước bốc hơi. Dựa vào đồ thị nước tính lượng:

$$\text{Lượng nước bay hơi giai đoạn 1} = \frac{m_0 - m_1}{100}.\text{Tổng lượng muối trong hệ.}$$

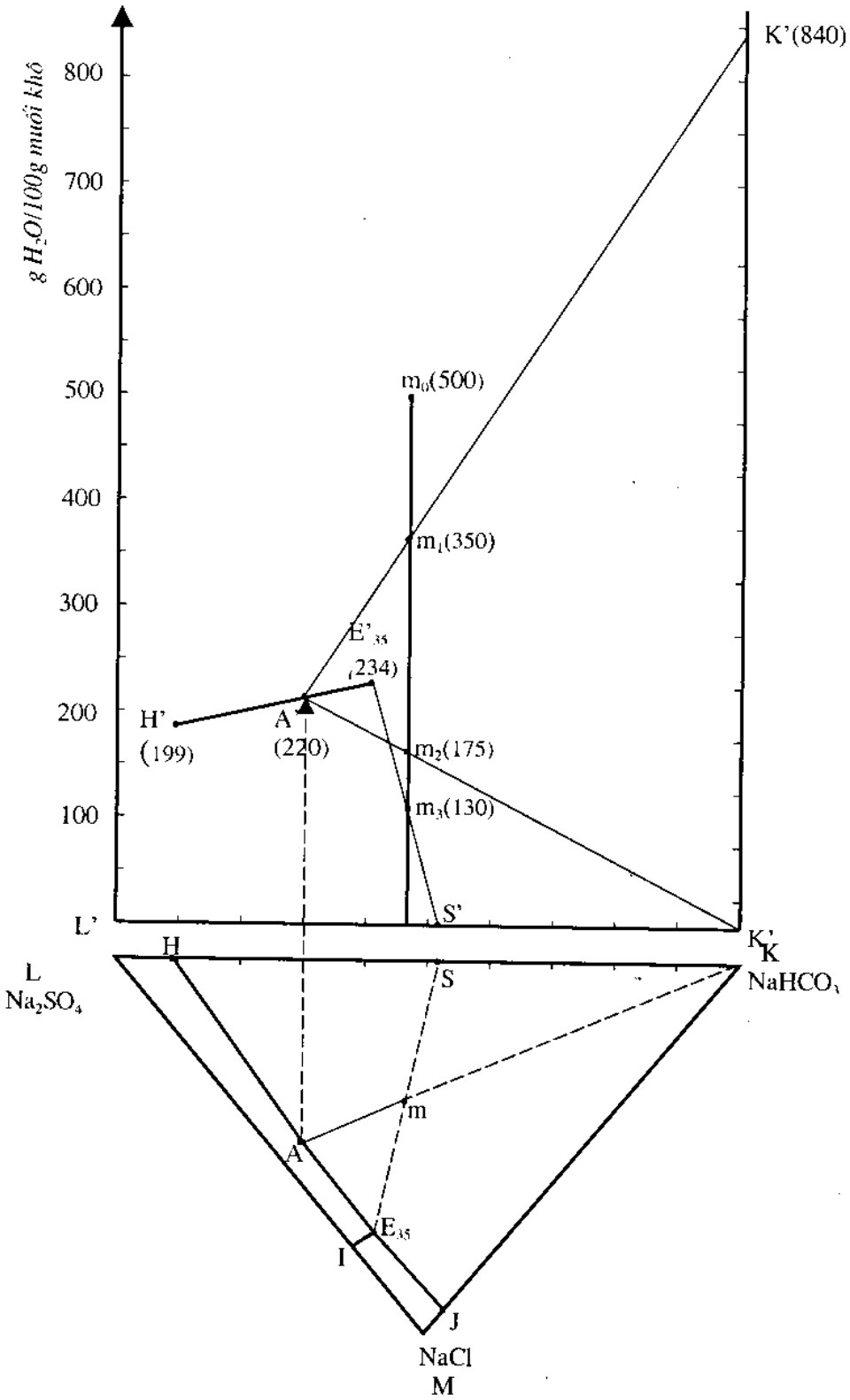
$$\text{Lượng nước bay hơi} = \frac{500-350}{100}.120 = 180\ g$$

Dựa vào đồ thị khan tính lượng: phải dùng phương pháp nội suy để tính lượng của nước của m phải biết lượng nước của K và A. Để tìm được hàm lượng nước của A phải dựa vào hàm lượng nước của H và E_{35} đã biết.

$$\text{Lượng nước trong A} = \frac{H_2O_{(E_{35})} - H_2O_{(H)}}{\overline{HE_{35}}}.\overline{HA} + H_2O(H)$$

$$= \frac{234-199}{74}.52 + 199 = 223,6\ g/100g \text{ muối khô}$$

www.thuvien247.net



Hình 53: NaCl - Na_2SO_4 - $NaHCO_3$ - H_2O, 35°C, %KL.

www.thuvien247.net

Lượng nước trong m = $\frac{H_2O_{(E_{35})} - H_2O_{(H)}}{HE_{35}} . \overline{mA} + H_2O_{(A)}$

$= \frac{840 - 223,6}{83} .18 + 223,6 = 357,1$ g

→ Lượng nước tuyệt đối có trong m là : $\frac{357,1}{100} .120 = 427$ g.

→ Lượng nước bay hơi là : 600 - 427 = 173g

Giai đoạn 2: $NaHCO_3$ kết tinh, H_2O bay hơi, Na_2SO_4 bắt đầu bão hoà - điểm pha lỏng là A(A'). Ta tính lượng muối kết tinh theo hai phương pháp sau đây:

a. Tính theo quy tắc đòn bẩy

$$\frac{\text{Lượng } NaHCO_3 \text{ kết tinh}}{\text{Tổng lượng muối khô trong hệ}} = \frac{\overline{mA}}{\overline{KA}}$$

Lượng $NaHCO_3$ kết tinh = $\frac{18}{82} .120 = 26,3$ g

b. Theo phương pháp tỷ lệ: trong giai đoạn này NaCl, Na_2SO_4 đều nằm lại toàn bộ trong dung dịch, dựa vào chúng làm cấu tử không biến đổi để tính lượng. Trên đồ thị thành phần pha lỏng mới A đọc được là: $NaHCO_3$ 5%, Na_2SO_4 42%, NaCl 53%. Ta có biểu thức tỷ lệ:

$$\frac{\text{Lượng } Na_2SO_4 \text{ trong A (40)}}{\text{Lượng } NaHCO_3 \text{ trong A (x)}} = \frac{42}{5}, \quad x = 40.\frac{5}{42} = 4,76 \text{ g.}$$

$NaHCO_3$ kết tinh trong giai đoạn này là 30 – 4,76 = 25,24g

Tính lượng nước bốc hơi của giai đoạn hai theo hai phương pháp :

- Tính theo đồ thị nước:

Lượng nước bay hơi giai đoạn 2 = $\frac{350 - 175}{100} .120 = 210$ g

- Theo phương pháp nội suy:

Do giai đoạn một ta đã tính được lượng nước trong A là 223,6g/100g muối khô nên lượng tuyệt đối của nước trong A là:

$$\frac{223,6}{100} .(120 - 25,24) = 212 \text{ g}$$

Lượng H_2O bay hơi trong giai đoạn hai là: 427 - 212 = 215g

Giai đoạn 3: Pha lỏng từ A đến E_{35}, Na_2SO_4, $NaHCO_3$ cùng kết tinh, H_2O bay hơi. Ta cũng tính lượng muối kết tinh theo hai phương pháp:

www.thuvien247.net

a. Tính theo quy tắc đòn bẩy

$$\frac{\text{Lượng kết tinh } (NaHCO_3 \text{ (cả giai đoạn 2) và } Na_2SO_4)}{\text{Lượng muối trong hệ } m_0\ (120)} = \frac{\overline{mE_{35}}}{\overline{SE_{35}}}$$

Tổng muối kết tinh: $\frac{29,5}{66,5}.120 = 53,1$ g

Trong đó: Lượng Na_2SO_4 kết tinh là: $\frac{53,1}{100}.48 = 25,5$ g

Lượng $NaHCO_3$ kết tinh là : 53,1 – 25,5 = 27,6g

Thực ra, $NaHCO_3$ ở giai đoạn 3 là:

$$27,6 - 26,3 = 1,3g$$

b. Phương pháp tỷ lệ: ở giai đoạn này NaCl là cấu tử có lượng không biến đổi (50), ta tra được trên bảng số liệu thành phần của E_{35} là:

4,3% $NaHCO_3$; 20,3% Na_2SO_4; 75,4% NaCl, H_2O là 234g/100g muối khô.

Ta có các phương trình tỷ lệ:

$$\frac{50}{\text{Lượng } NaHCO_3 \text{ trong } E_{35}\ (x)} = \frac{75,4}{4,3} \rightarrow x = 2,85.$$

$\Rightarrow$ Lượng $NaHCO_3$ kết tinh giai đoạn 3 là: 4,76 – 2,85 =1,91g

Và: $\frac{50}{\text{Lượng } Na_2SO_4 \text{ trong } E_{35}\ (y)} = \frac{75,4}{20,3} \rightarrow y = 13,3$ g

$\Rightarrow$Lượng Na_2SO_4 kết tinh giai đoạn 3 là: 40 – 13,3 = 26,7 g

Tính lượng nước bay hơi theo hai phương thức:

- Tính theo đồ thị nước:

$$\text{Lượng nước bay hơi} = \frac{175 - 130}{100}.120 = 54 \text{ g}$$

- Theo đồ thị khan:

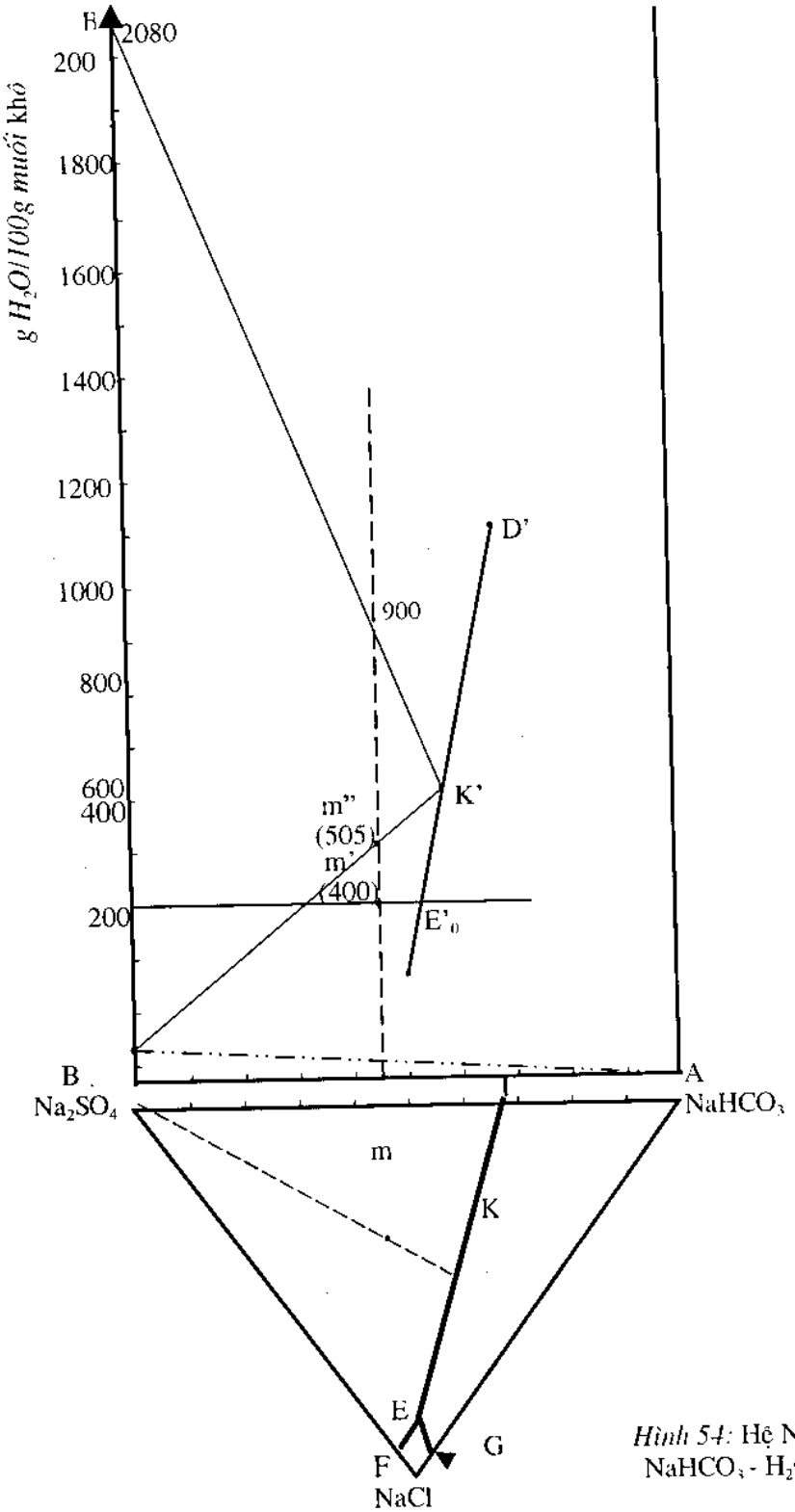
Lượng nước bốc hơi giai đoạn 3 = Lượng nước trong A - Lượng nước trong E_{35} = 212 - $\frac{234}{100}$.(120 - (24+1,91+26,7)) = 57g

Các kết quả tính toán tuy có sai số nhưng đối với kỹ thuật thì sai số này có thể chấp nhận được.

Ví dụ 10: Ứng dụng phương pháp làm lạnh để chế muối.

Cho 1000g dung dịch của hồ nước mặn có thành phần: NaCl 83,4g; Na_2SO_4 66,6g; $NaHCO_3$ 50g; H_2O 800g. Làm lạnh dung dịch này đến 0^0C phải đạt được một muối sạch, hiệu suất cao nhất, hỏi phải dùng biện pháp gì?

www.thuvien247.net



Hình 54: Hệ NaCl - Na_2SO_4 - $NaHCO_3$ - H_2O, 0°C, KL%.

www.thuvien247.net

Giải: Đem hàm lượng của m (m') đã cho đổi thành chỉ số đồ thị (g/100g muối khô). Sau khi chuyển đổi , ta được kết quả :

NaCl : 41,7g/100g muối khô

Đồ thị khan : Na_2SO_4 33, $NaHCO_3$ 25g/100g muối khô

Đồ thị nướcH_2O: 400g/100g muối khô

Đặt lên đồ thị ta được điểm m (m'). Từ đồ thị Hình 54 ta thấy làm lạnh đến 0°C, sẽ có $Na_2SO_4.10H_2O$ và $NaHCO_3$ cùng kết tinh - vậy không lấy được Na_2SO_4 sạch. Biện pháp đơn giản nhất là thêm vào hệ một ít nước (X g) để hệ từ m'→m"(505) như hình 54. Nếu làm lạnh đến 0°C sẽ chỉ có $Na_2SO_4.10H_2O \downarrow$ còn $NaHCO_3$ chỉ mới bắt đầu bão hoà.

Lượng nước thêm vào:

$$X = \frac{m''-m'}{100} \text{ . tổng muối khô trong m.}$$

$$X = \frac{505-400}{100} . 200 = 210 \text{ g.}$$

$$\text{Lượng } Na_2SO_4 \text{ kết tinh} = \frac{\overline{mK}}{BK}.200 = \frac{14,5}{73,5}.200 = 39,4 \text{ g}$$

$$\text{Lượng } Na_2SO_4.10H_2O \text{ kết tinh} = \frac{39,5.322}{142} = 98,1 \text{ g}$$

www.thuvien247.net

Chương IV: HỆ BỐN CẤU TỬ MUỐI - NƯỚC TƯƠNG TÁC

I. KHÁI NIỆM

Đây là hệ do nước và hai muối không có ion chung tạo nên. Trong hệ có cân bằng giữa bốn muối:

$$AX + BY \leftrightharpoons AY + BX$$

Ví dụ: Hệ $KCl + NaNO_3 \leftrightharpoons KNO_3 + NaCl$

Khi trong hệ bốn các ion có hoá trị khác nhau - thì công thức của muối trong phương trình cân bằng phải viết sao cho các muối có sự tương dương (tức là phải viết theo cùng đương lượng) ví dụ như:

$$Na_2Cl_2 + MgSO_4 \leftrightharpoons Na_2SO_4 + MgCl_2$$

(Đương lượng của Na^+ và Cl^- phải tăng lên một để bằng đương lượng của Mg^{2+} và SO_4^{2-}). Viết như vậy sẽ đơn giản cho quá trình tính toán sau này vì các ion có cùng đương lượng nên trong hệ bốn tương tác tổng anion = tổng cation và bằng một đơn vị (hay 100%) và bằng số mol tổng các muối trong hệ.

Ví dụ: Hoà tan hỗn hợp hai muối có thành phần $MgSO_4$ 10,8kg; NaCl 24,57kg; bằng 21,6kg H_2O sẽ tạo được dung dịch m thuộc hệ bốn tương tác:

$$Na_2Cl_2 + MgSO_4 \leftrightharpoons Na_2SO_4 + MgCl_2$$

(Viết tắt là $Na_2^{2+}, Mg^{2+} // SO_4^{2-}, Cl_2^{2-} - H_2O$)

Đổi hàm lượng các muối ra số phân tử gam (phần mol) với $MgSO_4$: $\frac{10800}{120} = 90$mol, Na_2Cl_2: $\frac{24570}{2.58,5} = 210$ mol; H_2O: $\frac{21600}{18} = 1200$mol.

Hàm lượng đương lượng các ion (phần đương lượng): Mg^{2+} 90 đương lượng (đl); SO_4^{2-} 90 đl; Na_2^{2+} 210 đl; Cl_2^{2-} 210đl. Rõ ràng là tổng đương lượng các anion (90 +120) = tổng đương lượng các cation (90 +120) = tổng mol các muối trong hệ (90 + 120).

Trong hệ 4 tương tác, thành phần thường được biểu diễn bằng phần đơn vị hoặc % đương lượng hoặc phần tử, tức là:

www.thuvien247.net

Mg^{2+}: $\frac{90}{90+210}$ = 0,3 đlg/1đlg các cation

Hoặc $\frac{90}{90+210}.100$ = 30 đlg/100đlg các cation

$2Na^{2+}$: $\frac{210}{90+210}$ = 0,7 đlg/1 đlg các cation

Hoặc $\frac{210}{90+210}.100$ = 70 đlg/ 100 đlg các cation

SO_4^{2-} : $\frac{90}{90+210}$ = 0,3 đlg/1đlg các anion

Hoặc $\frac{90}{90+210}.100$ = 30 đlg/100 đlg các anion

Cl_2^{2-} : $\frac{210}{90+210}$ = 0,7 đlg/1 đlg các anion

Hoặc $\frac{210}{90+210}.100$ = 70 đlg/100 đlg các anion

Còn hàm lượng nước tính theo ptg/100ptg các muối khô hoặc ptg/100đlg các cation hoặc anion.

Hàm lượng nước là: $\frac{1200}{300}.100$ = 400 ptg/100 đlg các ion

= 400 ptg/100 ptg muối khô = 400 mol/100 mol muối khô

Đồ thị biểu diễn hệ bốn tương tác cũng phải là đồ thị không gian, tất cả những lý giải đều giống như trong hệ bốn đơn giản, chỉ khác hai điểm là:

- Vì có bốn muối tồn tại nên mặt đáy của đồ thị phải là hình vuông (đồ thị phải có 5 mặt).

- Vì các muối tương tác nhau theo cùng đương lượng nên thành phần không thể biểu diễn trên đồ thị bằng % các muối mà phải là phần mol hoặc phần đương lượng, còn trên đồ thị nước thì biểu diễn bằng molH_2O/100mol muối khô.

Đồ thị không gian hệ bốn tương tác (hình 55)

Trong thực tế, chúng ta chỉ sử dụng hai hình chiếu: là đồ thị khan và đồ thị nước để tính toán các quá trình.

Lập và sử dụng đồ thị khô và nước như sau:

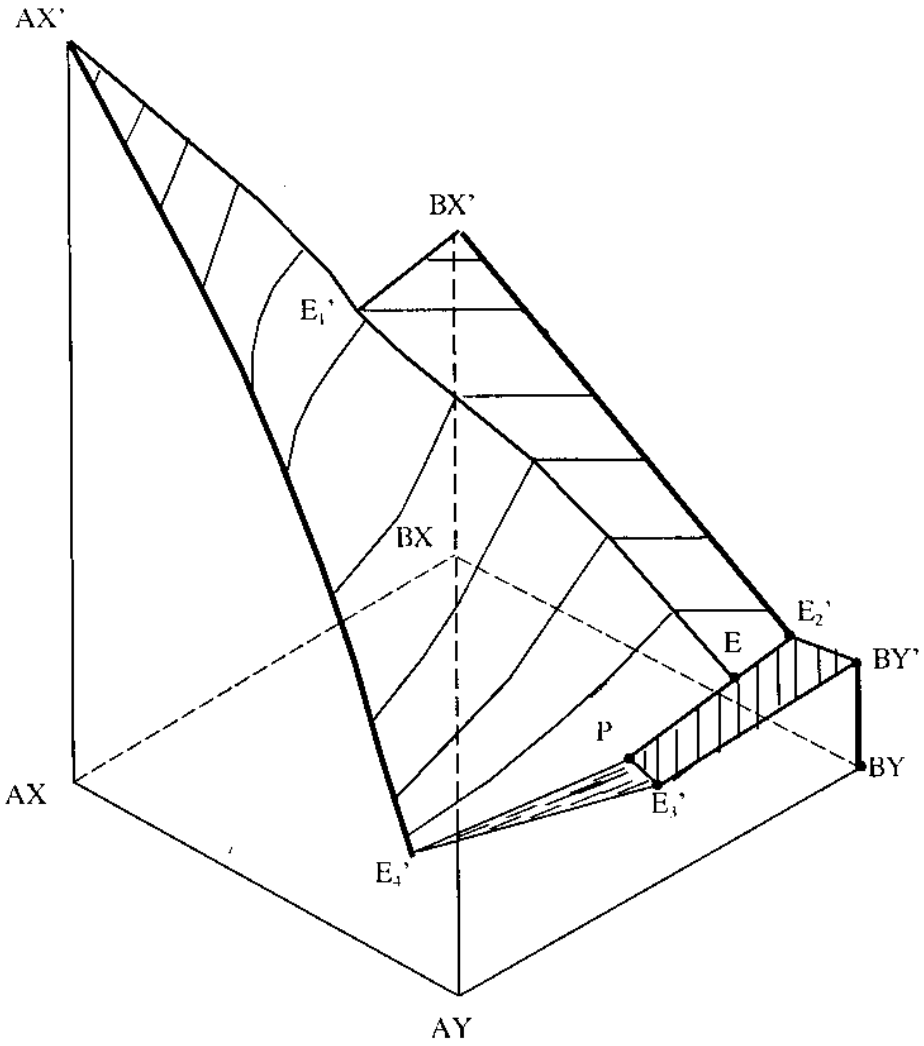
- Đồ thị khan: bốn đỉnh: hai đỉnh đối diện nhau qua đường chéo biểu diễn hai muối của một cặp tương tác (hai muối của một vế phương trình). Bốn cạnh: biểu diễn hàm lượng tương đối của hai muối một. Phần giữa bốn cạnh biểu diễn hàm lượng tương đối của bốn muối

www.thuvien247.net

- Đồ thị nước: cũng giống như với hệ bốn đơn giản. Đồ thị được xác lập trên cơ sở các điểm, các điểm sẽ liên kết nhau theo quy tắc đường liên kết để tạo thành một đồ thị hoàn chỉnh. Trong hệ bốn tương tác còn có thể biểu diễn thành phần theo %mol muối khô. Như ví dụ trên có thành phần là:

$MgSO_4$: $\frac{90}{90+210}.100 = 30$ mol/100 mol muối khô

Na_2Cl_2: $\frac{210}{90+210}.100 = 70$ mol/100 mol muối khô



Hình 55: Hệ $A^+, B'//X^-, Y^- - H_2O$. t^0C
Đồ thị không gian H_2O.

www.thuvien247.net

II. ĐỒ THỊ HOÀ TAN ĐƠN GIẢN

Đó là đồ thị hệ bốn tương tác không tạo hợp chất hydrat, không tạo muối kép

Tương ứng bốn muối đơn là: 4 khu kết tinh muối đơn, 5 đường bão hoà chung hai muối, 2 điểm bão hoà chung ba muối.

Chúng có thể phân chia thành hai loại chính sau đây:

A. ĐỒ THỊ HOÀ TAN ĐƠN GIẢN NHẤT

Đó là đồ thị của hệ bốn tương tác có hai điểm bão hoà chung ba muối là điểm bão hoà chung tương xứng (bão hoà chung có cùng thành phần). Ví dụ: hình 56 hai điểm bão hòa chung E_1, E_2. Đường chéo góc AX - BY là một hệ ba cấu tử muối - nước mà điểm bão hoà chung là F. Tức tất cả dung dịch có điểm thành phần nằm trên đường này nếu cô bốc hơi sẽ cạn tại F chứ không dịch chuyển về E_1 hoặc E_2. Ta dùng đồ thị hình 57 để nghiên cứu quá trình cô đặc, pha loãng, biến nhiệt và tính lượng biến thiên của các quá trình đó. Ở đây, quy tắc nối đường thích ứng đồ thị khan và đồ thị nước, còn quy tắc đòn bẩy chỉ thích ứng với đồ thị khan.

Tiến hành quá trình cô đẳng nhiệt dung dịch trong hệ bốn tương tác loại này tương tự như quá trình đã trình bày ở hệ bốn đơn giản, vì vậy chúng ta có thể tự quan sát kết quả được ghi trên đồ thị. Các kết quả của quá trình như sau:

Với hệ $m(m_0)$:

Điểm hệ: đồ thị khan m, đồ thị nước $\overrightarrow{m_0m_1m_2m_3m_4}$

Điểm pha lỏng: đồ thị khan $\overrightarrow{mKE_1}$, đồ thị nước $\overrightarrow{m_0m_1K'E_1'}$

Điểm pha rắn: đồ thị khan $\overrightarrow{BXSm}$, đồ thị nước B'X S'm_4

Với hệ $n(n_0)$ nằm trên đường AX - BY - $1H_2O$, nó thuộc hệ ba cấu tử thì tình hình khi cô như sau:

Điểm hệ: đồ thị khô n, đồ thị nước $\overrightarrow{n_0n_1n_2n_3}$

Điểm pha lỏng: đồ thị khô $\overrightarrow{nF}$, đồ thị nước $\overrightarrow{n_0n_1F_1}$

Điểm pha rắn đồ thị khô $\overrightarrow{AXn}$, đồ thị nước $\overrightarrow{AX'n_3}$

Để tính lượng, ta tính cho giai đoạn kết tinh AX khi cô đẳng nhiệt dung dịch $n(n_0)$

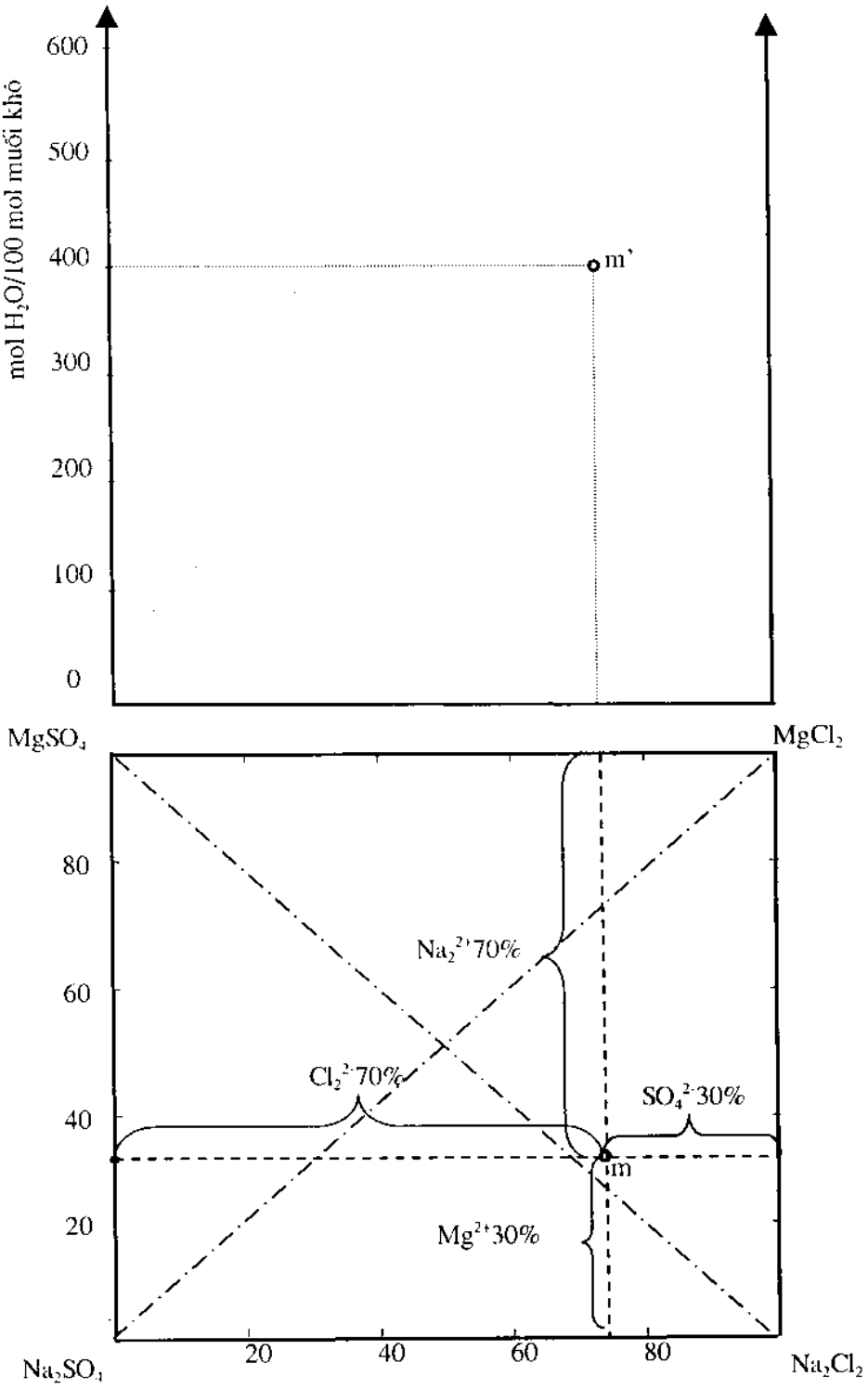
$$\frac{\text{Lượng AX kết tinh}}{\text{Lượng muối khô trong n}} = \frac{\overline{nF}}{\overline{AXF}}$$

→ Lượng AX kết tinh (mol muối khô).

Lượng H_2O bay hơi = $\frac{n_1 - n_2}{100}$. Tổng mol muối khô trong n.

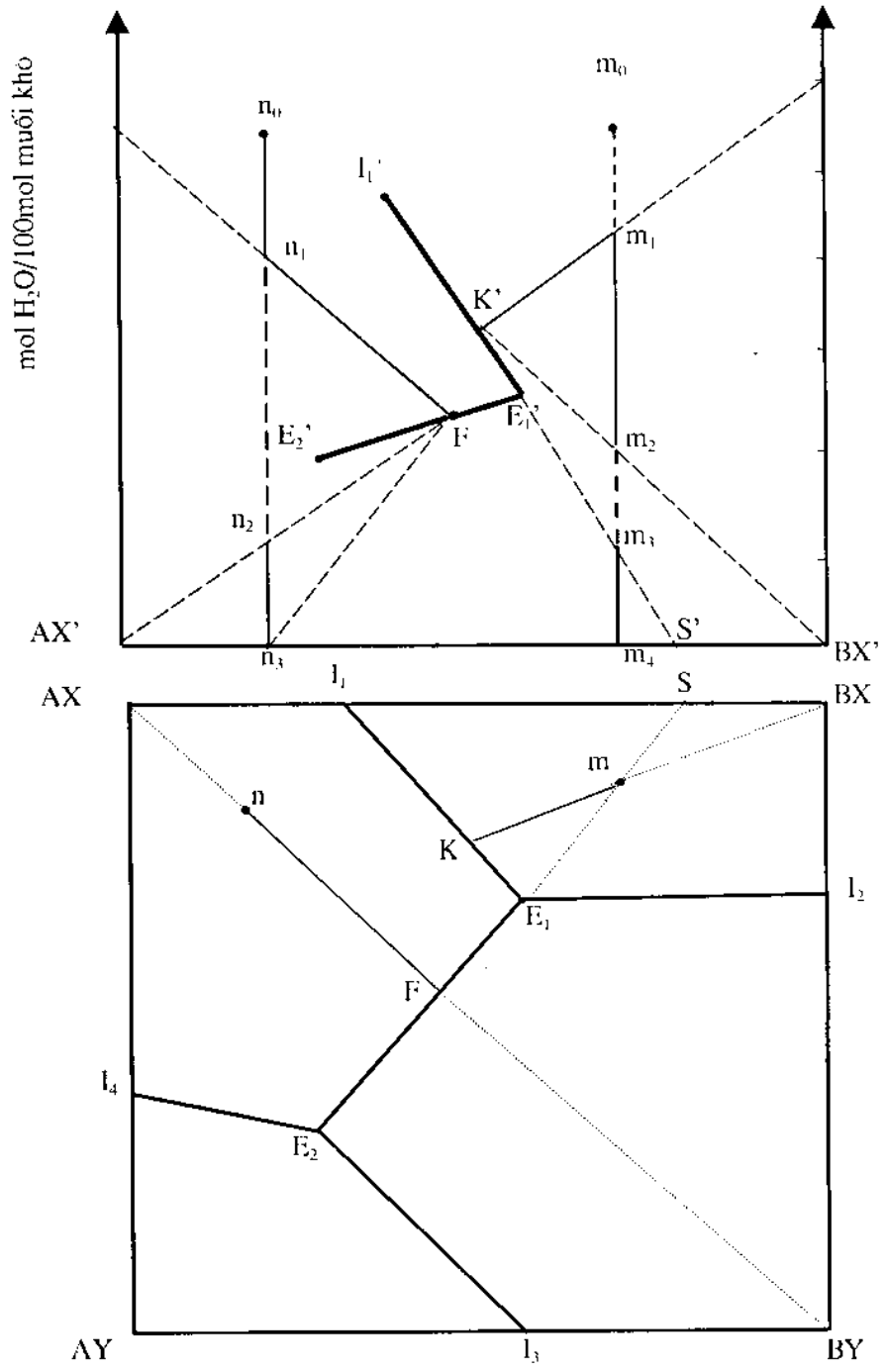
Chú ý:

www.thuvien247.net



Hình 56: Xác định vị trí hệ trên đồ thị khan và đồ thị nước.

www.thuvien247.net



Hình 57: A.B// X.Y- H_2O, t°C
Đồ thị khan và đồ thị nước.

www.thuvien247.net

- Phương pháp vectơ kết tinh cũng ứng dụng được cho loại đồ thị này.

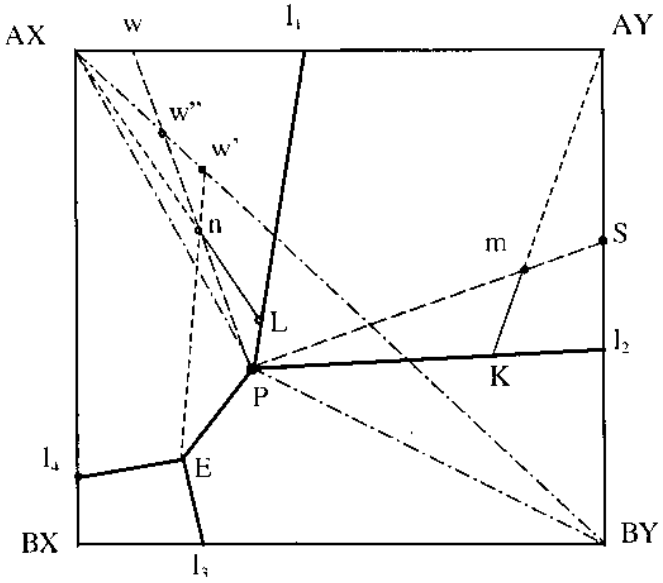
- Nếu dung dịch nằm trong tam giác: AX-BY-BX thì điểm cô cạn là E_1

- Nếu dung dịch nằm trong tam giác: AX-BY-AY thì điểm cô cạn là E_2

B. ĐỒ THỊ HOÀ TAN ĐƠN GIẢN CÓ MỘT ĐIỂM BÃO HOÀ CHUNG KHÔNG TƯƠNG XỨNG

P là điểm bão hoà chung không tương xứng. Toàn bộ đồ thị chia làm hai khu:

1) AX-BX-BY-P-AX. Khi cô các dung dịch nằm trong khu này – thuộc trường hợp đơn giản nhất - điểm cô cạn cuối cùng là điểm bão hoà chung E.



Hình 58. Đồ thị khan hệ bốn tương tác đơn giản có một điểm bão hoà chung không tương xứng.

2) AX-AY-BY-P-AX. Tất cả các dung dịch nằm trong khu vực này- khi tiến hành bốc hơi đẳng nhiệt đều phải qua điểm chuyển P (thấy được qua vectơ kết tinh). Khi cô bốc hơi dung dịch P, nếu không có pha rắn AY tồn tại thì dung dịch sẽ rời P về E. Khi có AY (rắn) tồn tại thì AY sẽ tan ra, còn AX, BY sẽ kết tinh tức là:

BX (trong dung dịch P)+ AY (pha rắn kết tinh giai đoạn trước) = pha rắn (AX+BY) kết tinh.

Kết quả của quá trình này tuỳ thuộc vào điểm dung dịch ban đầu, nó sẽ tiến hành theo hai chiều hướng như sau:

a. Dung dịch bất kỳ nằm trong tam giác AX. AY. BY thì

Hệ m bất biến

Pha lỏng $\xrightarrow{}$ mKP

www.thuvien247.net

Pha rắn $\xrightarrow{\text{AY.S.m}}$

Cuối cùng bốc hơi khô ở P. Vì có AY trong m nên sau khi dung dịch đến P, AY rắn có tan một phần nhưng vẫn chưa hết.

b. Dung dịch bất kỳ n nằm trong tam giác AX.BY.P thì kết quả quá trình cô bốc hơi sẽ là:

Hệ n bất biến

$\xrightarrow{}$

Pha lỏng n.L.P.E

$\xrightarrow{}$

Pha rắn AX.w.w'.w".n

Vì pha rắn w'nằm trên đường AX-BY tức rắn AY đã tiêu hao hết, Nếu tiếp tục cô, dung dịch không có AY bổ sung nên phải rời P về E. Tương ứng pha rắn kết tinh sẽ là (AX+BY). Trên đồ thị điểm rắn sẽ dịch chuyển từ w' về w". Dung dịch đến E, cả ba pha rắn AX, BY, BX sẽ kết tinh theo tỷ lệ của E cho đến khô cạn.

III. ĐỒ THỊ HOÀ TAN HỆ BỐN TƯƠNG TÁC PHỨC TẠP

Đó là đồ thị hệ bốn tương tác có tạo muối ngậm nước, muối kép ngậm nước. Ví dụ hệ:

$$Na_2(NO_3)_2 + K_2SO_4 \leftrightharpoons Na_2SO_4 + K_2(NO_3)_2$$

Nó vừa tạo muối đơn khan, muối đơn ngậm nước $Na_2SO_4.10H_2O$ hoặc muối kép ngậm nước: $NaNO_3$, $Na_2SO_4.10H_2O$ (biểu diễn bởi điểm D), và $Na_2SO_4.3K_2SO_4$ (biểu diễn bởi điểm G, $Na_2SO_4.3K_2SO_4$). Đồ thị của hệ này ở hình 59 lập được từ bảng 14.

A. QUY TẮC ĐƯỜNG LIÊN KẾT VÀ SỰ PHÂN TÍCH TRÊN ĐỒ THỊ HỆ BỐN TƯƠNG TÁC PHỨC TẠP

Chúng ta đã biết được các đồ thị hoàn chỉnh, để có chúng - chúng ta phải có được các điểm - việc này chúng ta đã biết. Vậy từ các điểm này liên kết lại như thế nào để được các đường. Nội dung quy tắc đường liên kết như sau: ký hiệu L biểu diễn dung dịch , S biểu diễn pha rắn:

Ví dụ: $L_1 \leftrightharpoons S_1$ biểu diễn dung dịch l_1 bão hoà pha rắn S_1

1. Nếu có $L_1 \leftrightharpoons S_1$ và $L_2 \leftrightharpoons S_1 + S_2$ thì L_1và L_2 có chung rắn S_1 nên L_1 nối được với L_2. Nếu $L_1 \leftrightharpoons S_1 + S_2$ và $L_2 \leftrightharpoons S_2 + S_3$ và nếu L_1 và L_2 cùng một hệ bậc 3 và có cùng pha rắn S_2 thì L_1nối được với L_2

Như vậy, trên hình 59 điểm K→F→n→X→J→m→A→B→C→L→E→K.

2. Nếu có $L_1 \leftrightharpoons S_1 + S_2$ và $L_2 \leftrightharpoons S_1 + S_2 + S_3$ thì L_1 nối được với L_2

Trên hình 60 có các điểm sau sẽ nối được với nhau thành cặp:

F.P, X.P, J.O, A.O, B.Q, C.S, E.S

Đó chính là các điểm bão hoà chung 3 và 4 cấu tử liên kết với nhau.

www.thuvien247.net

3. Nếu có $L_1 \rightleftharpoons S_1 + S_2 + S_3$ và $L_2 \rightleftharpoons S_2 + S_3 + S_4$ thì L_1 nối được với L_2 (có cùng S_2 và S_3).

Trên hình 59 có các điểm sau sẽ nối được với nhau thành cặp: P.R, R.S, R.Q, Q.O. Đây là đường nối các điểm bão hoà chung bốn muối. Thực ra các đường liên kết trên có thể không phải là đường thẳng, nhưng nếu có ít số liệu hoà tan thì có thể coi chúng là đường thẳng. Sau khi nối các điểm còn lại với nhau sẽ tạo được một đồ thị có 7 khu vực , tương ứng7 pha rắn có thể kết tinh được ở nhiệt độ tương ứng (ở đây là 30°C)

Bảng 14: Hệ $Na^+.K^+//NO_3^-, SO_4^{2-} - H_2O$, 30°C

Điểm	Thành phần dung dịch					Pha rắn
	mol/100mol muối khô				mol H_2O	
	KNO_3	$0,5K_2SO_4$	$NaNO_3$	$0,5Na_2SO_4$	100mol M khô	
K	100,0	0,0	0,0	0,0	1250	KNO_3
l	0,0	0,0	100,0	0,0	492	$NaNO_3$
n	0,0	100,0	0,0	0,0	2860	K_2SO_4
m	0,0	0,0	0,0	100	926	$Na_2SO_4.10H_2O$
e	30,3	0,0	69,7	0,0	317	$KNO_3 + NaNO_3$
f	86,0	14,0	0,0	0,0	1137	$KNO_3 + K_2SO_4$
x	0,0	62,6	0,0	37,4	2135	$K_2SO_4 + G$
j	0,0	13,6	0,0	86,4	775	$Na_2SO_4.10H_2O + G$
a	0,0	0,0	20,7	79,3	782	$Na_2SO_4 + Na_2SO_4.10H_2O$
b	0,0	0,0	69,7	30,3	650	$Na_2SO_4 + D$
c	0,0	0,0	93,3	6,7	478	$NaNO_3 + D$
s	29,6	0,0	66,7	3,7	312	$NaNO_3 + KNO_3 + D$
r	32,3	0,0	57,3	10,4	375	$KNO_3 + D + G$
q	26,5	0,0	54,7	18,8	442	$Na_2SO_4 + D + G$
o	0,0	11,7	9,5	78,8	733	$Na_2SO_4 +$ $Na_2SO_4.10H_2O + G$
p	76,5	0,0	6,1	17,4	903	$K_2SO_4 + KNO_3 + G$
g	0,0	75,0	0,0	25,0	0	$Na_2SO_4.3K_2SO_4$
d	0,0	0,0	33,30	66,7	33,3	$NaNO_3.Na_2SO_4.H_2O$

www.thuvien247.net

Cụ thể khu kết tinh của muối kép G là: XPRQOJX, của muối kép ngậm nước D là: BQRSC của Na_2SO_4 là: AOQB

Các điểm thành phần của G, D có thể tìm được qua công thức phân tử của chúng.

Chú ý: Vì đồ thị biểu diễn thành phần theo cùng đương lượng , nên công thức phân tử của muối D là $NaNO_3$. $Na_2SO_4.H_2O$ thì thành phần của $NaNO_3$: $\frac{1}{3}.100 = 33,3$ mol/100mol muối khô, còn thành phần $Na_2SO_4 = 66,7$ mol/100mol muối khô. Theo tỷ lệ đó ta sẽ tìm được điểm D trên đồ thị khan.

Tương tự như vậy, điểm D' trên đồ thị H_2O sẽ có thành phần : 1/3 x 100 = 33,3 molH_2O/100mol muối khô

Sau khi đã biết điểm thành phần của các pha rắn và các khu vực kết tinh tương ứng của nó. Bằng phương pháp vectơ kết tinh ta sẽ dễ dàng phân biệt được trong các điểm bão hoà chung P, Q, R, S , O thì chỉ có S là điểm bão hoà chung tương xứng; P, Q, R là các điểm có cạn có điều kiện còn O là điểm chuyển.

B. QUÁ TRÌNH BỐC HƠI ĐẲNG NHIỆT DUNG DỊCH A (A_0)

Tương tự như trong đồ thị đơn giản, dựa vào quy tắc đường thẳng và quy tắc tương ứng – ta phân quá trình thành các giai đoạn. Khi gặp đường bão hoà chung hoặc điểm bão hoà chung, chúng ta sử dụng phương pháp vectơ kết tinh để phán đoán xem muối kết tinh hay hoà tan, các kết quả đó được liệt kê ra bảng sau:

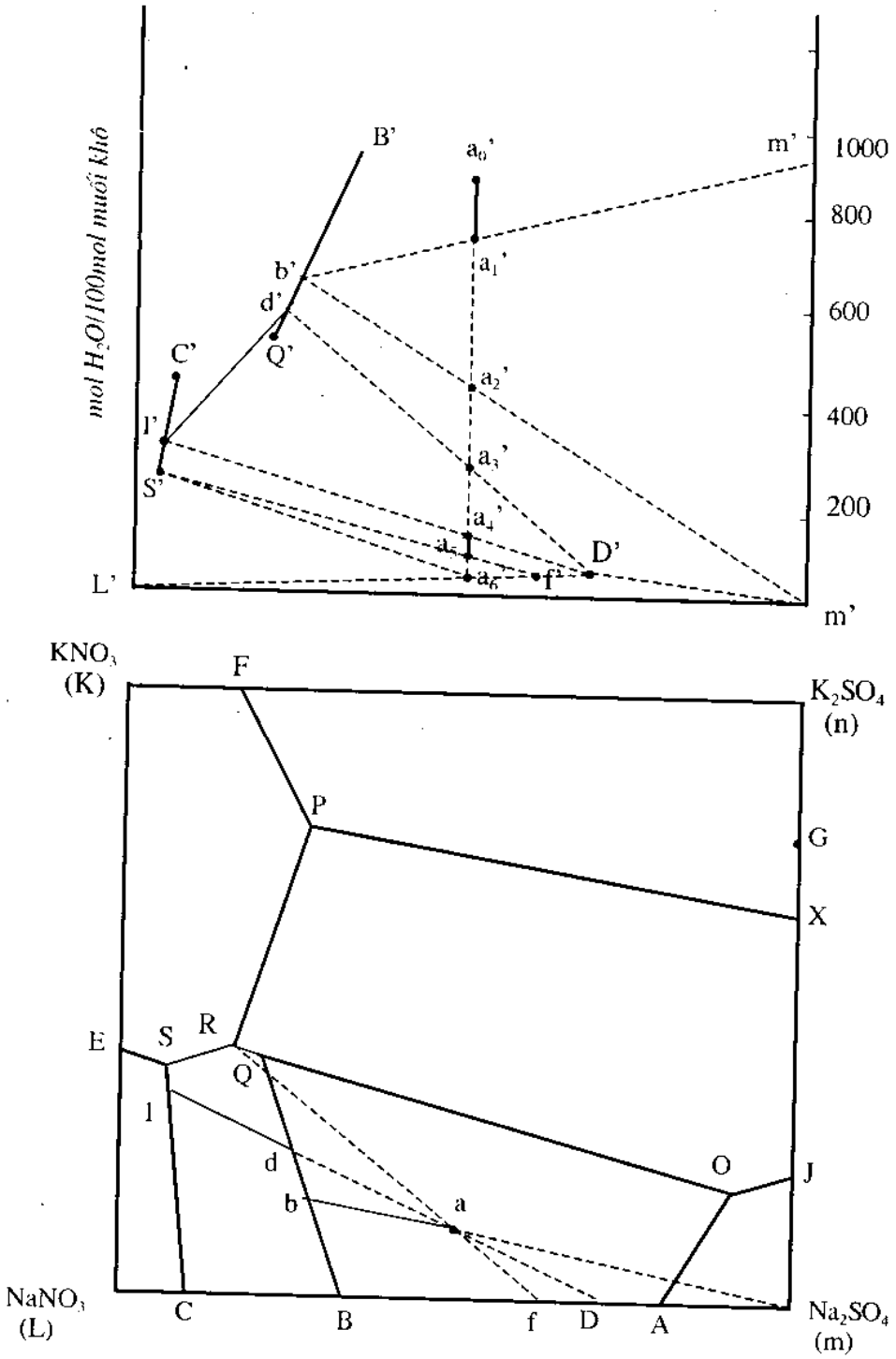
	Đồ thị khan	Đồ thị nước
Hệ	a	$a_0'a_1'a_2'a_3'a_4'a_5'a_6'$
Pha lỏng	abdes	$a_0'a'b'd'e'S'$
Pha rắn	mDf	m'D'f'

Phán đoán bằng phương pháp vectơ kết tinh thấy: trên đường bão hoà chung QB thì Na_2SO_4 sẽ hoà tan D sẽ kết tinh. Quá trình đó tiến hành cho đến khi hỗn hợp rắn trùng với D, có nghĩa Na_2SO_4 sẽ tiêu hao hết và dung dịch sẽ rời đường BQ dịch chuyển trên đường Dd kéo dài trên mặt bão hoà muối D (như vậy chỉ có muối D kết tinh). Giai đoạn eS có ($NaNO_3$ + D) cùng kết tinh, đến S có ba muối cùng kết tinh KNO_3 + $NaNO_3$ + D cho đến khô.

Quá trình bốc hơi đẳng nhiệt dung dịch m:

Dung dịch m cũng nằm trong khu kết tinh của Na_2SO_4 nhưng vị trí khác dung dịch a và quá trình bốc hơi đẳng nhiệt có phần phức tạp hơn. Trong phần này, ta xem xét lại vấn đề quan hệ tương ứng (lỏng, rắn, hệ) và cách vẽ các đường phụ sao cho hợp lý trên đồ thị.

www.thuvien247.net



Hình 59: Hệ $K^+, Na^+//NO_3^-, SO_4^{2-}, H_2O$, 30°C.
Bốc hơi đẳng nhiệt dung dịch a.

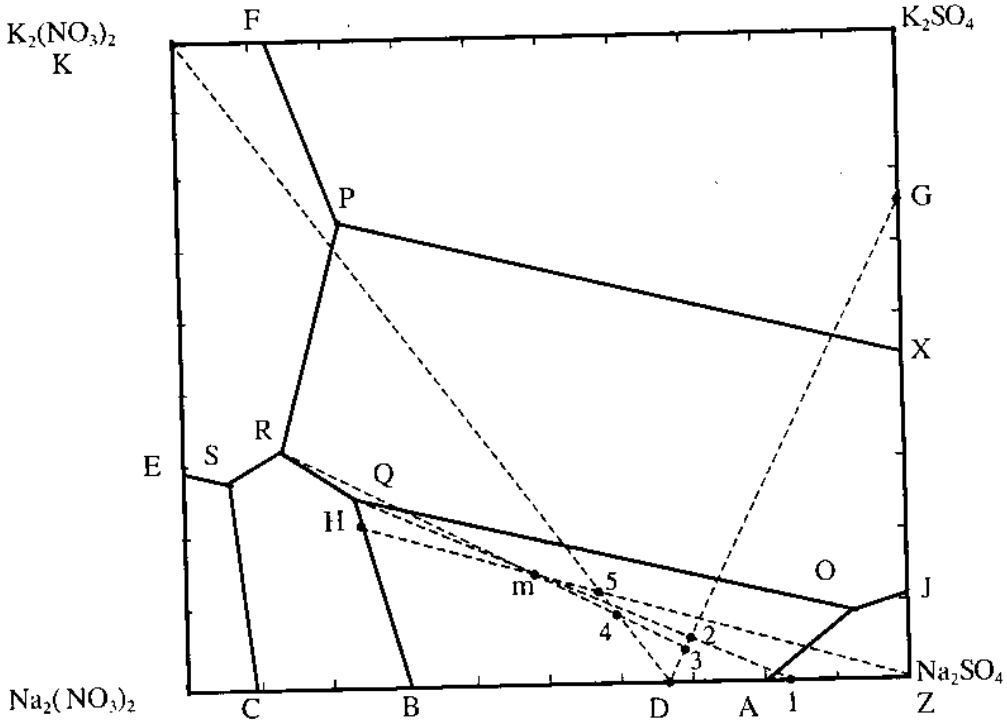
www.thuvien247.net

Đầu tiên, ta ghi lại tổng quỹ tích của toàn bộ quá trình cô trên hệ:, m. pha lỏng: mHQRS, pha rắn: Z12345m

Sau đây ta xem xét sự ứng dụng mối quan hệ tương ứng qua các giai đoạn m nằm trong khu kết tinh của Na_2SO_4 nên khi cô Na_2SO_4 phải kết tinh trước tiên. Theo quy tắc đường liên kết: cùng với sự kết tinh của Na_2SO_4, dung dịch phải nằm trên mặt bão hoà của Na_2SO_4 tức sẽ dịch chuyển trên đường Zm kéo dài của mặt bão hoà - điểm pha rắn bất động tại Z ứng Na_2SO_4 khan.

Điểm dung dịch (pha lỏng) sau khi đến H sẽ dịch chuyển đến Q. Trên đường BQ là đường bão hoà chung của muối D và Na_2SO_4 nên điểm thành phần pha rắn phải dịch chuyển trên đường theo đường Z→D

Phán đoán bằng vectơ kết tinh trong quá trình này Na_2SO_4 sẽ hoà tan ra, khi đạt đến Q điểm pha rắn là 1 thì rắn Na_2SO_4 vẫn còn. Nên:



Hình 60: Hệ $K^+, Na^- //NO_3^-, SO_4^{2-}, H_2O, 30^0C$.

Tiếp tục cô đẳng nhiệt Q, thấy (D + G) kết tinh, Na_2SO_4 tan ra (đoán bằng vectơ kết tinh). Vì Q (pha lỏng) và m (điểm hệ) bất biến nên: điểm thành phần pha rắn phải dịch chuyển theo hướng 1m. Trong tam giác GDZ cho đến điểm 2 trên đường GD thì quá trình tan Na_2SO_4 kết thúc- bước tiếp sau dung dịch sẽ rời Q về R: trong giai đoạn này vì QR là đường bão hoà chung

www.thuvien247.net

của G và D nên hỗn hợp pha rắn phải dịch chuyển từ G→D.(từ 2→3). Mặt khác, từ vectơ kết tinh ta thấy đây là giai đoạn G tan, D kết tinh.

R cũng là một điểm bão hoà chung nên giống như Q: khi cô bốc hơi m, R bất biến còn điểm pha rắn sẽ dịch chuyển từ 3→ 4 (4 là điểm giao nhau với KD- $K_2(NO_3)_2$). Đến 4 chứng tỏ G kết tinh trước đã tan hết chỉ còn lại có KNO_3 và D kết tinh.

Dung dịch từ R →S : K và D kết tinh thì điểm thành phần pha rắn sẽ dịch chuyển từ 4 về theo đường DK đến 5.

Cuối cùng bốc hơi đẳng nhiệt dung dịch S-là điểm bão hoà chung tương xứng - ứng với ba muối kết tinh là KNO_3, $NaNO_3$, D- Điểm pha rắn của nó sẽ dịch chuyển từ 5→m, đến khi S cạn thì điểm pha rắn trùng với điểm hệ ban đầu m.

IV. CÁC VÍ DỤ ỨNG DỤNG THỰC TẾ

Trong công nghệ sản xuất các muối vô cơ, phần lớn sử dụng quá trình chuyển hoá. Trong quá trình đó thì hai muối tương tác trong hệ tương tác là Nguyên liệu đầu, qua phản ứng phân huỷ tạo thành hai muối mới sẽ là sản phẩm cuối cùng.

Sử dụng đồ thị hệ bốn tương tác một mặt có thể lập được phương án công nghệ để chế tạo một loại muối và tính toán về lượng - mặt khác có thể lý giải và nghiệm chứng sự đúng sai của một quy trình công nghệ đã có sẵn. Ở đây- cần lưu ý là trong thực tế có rất nhiều yếu tố ảnh hưởng đến sự cân bằng của hệ Nên các kết quả tính toán cần phải xem xét để hiệu chỉnh cho hợp lý.

Ví dụ 11: Tính toán chế tạo amoni clorua từ amoni sunfat. Nghiên cứu hệ:

$$2NaCl + (NH_4)_2SO_4 \leftrightharpoons 2NH_4Cl + Na_2SO_4$$

Người ta đã đề ra quá trình tuần hoàn để chế tạo NH_4Cl bằng cách phân huỷ trao đổi amoni sunfat với NaCl. Với hệ này trên đồ thị thành phần cân bằng ở 25°C có sáu khu kết tinh (ngoài bốn muối còn có $Na_2SO_4.10H_2O$ và $Na_2SO_4.(NH_4)_2SO_4.4H_2O$).

Còn ở 80°C thì không có khu kết tinh của muối hydrat và muối kép, chúng bị mất đi ở 32°C và 59°C, nên chỉ còn có bốn khu kết tinh.

Dựa vào các đồ thị hoà tan ấy (hình 62), bằng phương pháp diêm tích và làm lạnh kết tinh ta sẽ tính toán được quá trình tuần hoàn.

Đồ thị hình 61 là trích các đường hoà tan đẳng nhiệt ở 25°C và 80°C đặt trên cùng một đồ thị khan hoặc nước.

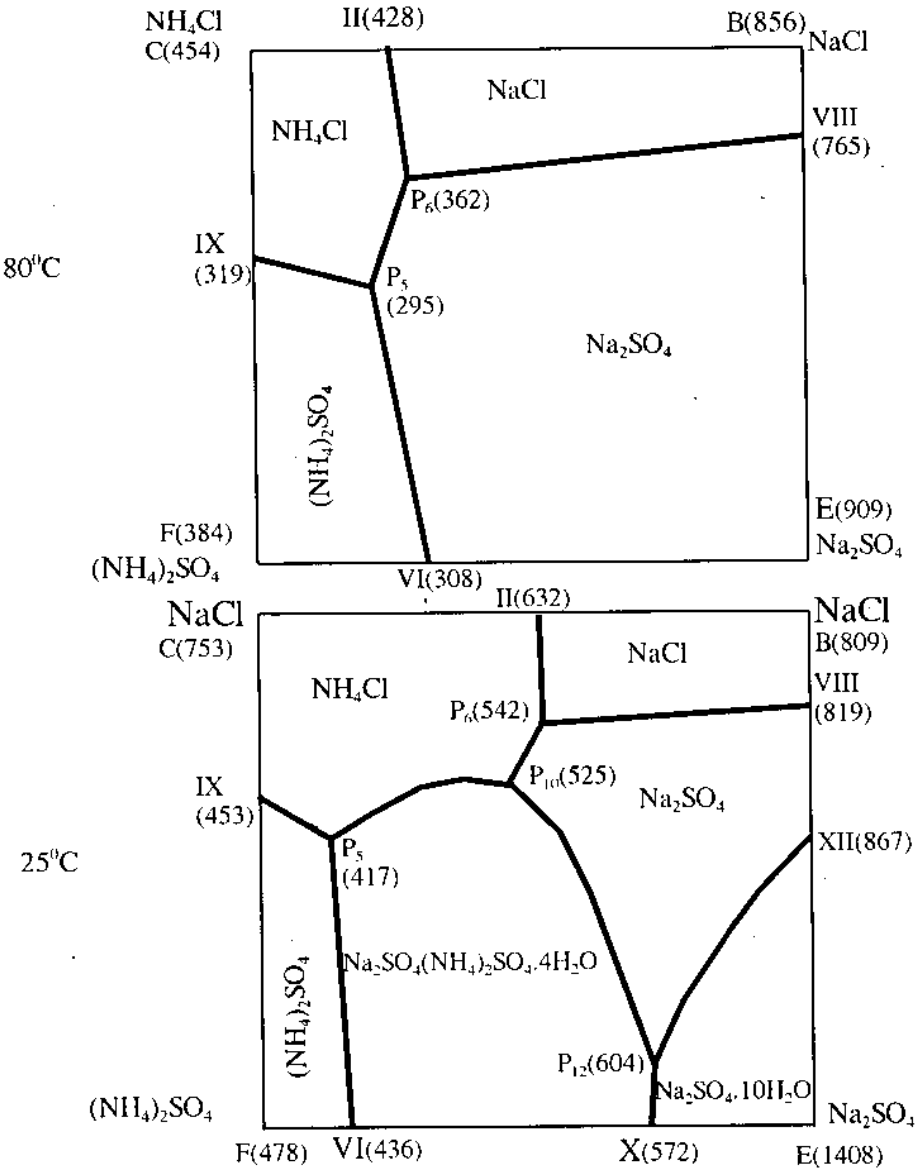
Ở 80°C dung dịch huyền phù nước của NaCl và $(NH_4)_2SO_4$ ban đầu – ở đây Na_2SO_4 sẽ kết tinh.

Từ đồ thị thấy:

www.thuvien247.net

- Na_2SO_4 đạt được cực đại khi thành phần dung dịch mới đến điểm P_6 trên đường đẳng nhiệt 80°C.

- Dung dịch P_6 ở 80°C bão hoà ba muối : Na_2SO_4, NaCl và NH_4Cl- đem làm lạnh dung dịch này thì hiệu suất kết tinh NH_4Cl theo một đơn vị thể tích dung dịch đem chế biến có thể sẽ đạt được cực đại.



Hình 61: Hệ: $Na_2Cl_2 + (NH_4)_2SO_4 \rightleftharpoons Na_2SO_4 + (NH_4)_2Cl_2\ H_2O$, 25°C và 80°C.

www.thuvien247.net

1. Ta chọn điểm thành phần của huyền phù ban đầu

Ở 80^0C là điểm 1, nó nằm trong trường bão hoà của Na_2SO_4 ở 80^0C.

Dung dịch huyền phù 1 là do hai muối NaCl và $(NH_4)_2SO_4$ nằm ở hai đầu đường chéo BF tạo ra nên 1 phải nằm trên đường chéo BF. Mặt khác, ta thấy dịch huyền phù sau khi phân tách Na_2SO_4 ở 80^0C phải trùng với P_6 là thành phần của dung dịch mới ở 80^0C của dung dịch 2.

Do vậy, có thể xác định được điểm thành phần dịch huyền phù ban đầu 1 là giao điểm của tia kết tinh Na_2SO_4 qua P_6 ở 80^0C và đường chéo góc BF.

Dung dịch 2 sau khi tách Na_2SO_4 (rắn) đem làm lạnh xuống 25^0C sẽ có NH_4Cl kết tinh và dung dịch 3 (vì dung dịch 2 nằm trong trường kết tinh của NH_4Cl ở đồ thị đẳng nhiệt 25^0C).

Tách kết tinh NH_4Cl, rồi thêm rắn $(NH_4)_2SO_4$ vào dung dịch 3 ở 80^0C sẽ được dung dịch 4.

Ở 80^0C tiếp tục thêm NaCl vào 4 sẽ được dịch huyền phù 5. Sự phân huỷ ở 80^0C sẽ làm tan NaCl và kết tủa Na_2SO_4 để tạo dung dịch mới 2(P_6)- sau đó quá trình lại tiếp tục như đã trình bày .

Để quá trình tuần hoàn khép kín thì lượng muối NaCl, $(NH_4)_2SO_4$ tạo huyền phù ban đầu phải bằng lượng muối tạo ra do kết tủa - để có điều này thì điểm 2 và 4 phải nằm trên đường yy//cF.

Muốn có điểm 4 này ta phải tìm được điểm 3 trên đồ thị khan, điểm 3 được xác định như sau:

Vẽ tia kết tinh SP_6 ở 80^0C của NH_4Cl trên đồ thị hình chiếu H_2O, nó sẽ cắt đường CK tại 3' (CK là giao tuyến của mặt bão hoà NH_4Cl ở 25^0C với mặt phẳng thẳng đứng tạo bởi P_6 ở 80^0C với cạnh biên NH_4Cl).

Chiếu thẳng đứng từ 3' xuống sẽ cắt tia kết tinh NH_4Cl-2 tại 3 trên đồ thị khô.

Từ F vẽ tia kết tinh của $(NH_4)_2SO_4$, đến 3 sẽ cắt đường yy tại 4.

Vẽ tia kết tinh của NaCl qua 4 và tia kết tinh của Na_2SO_4 qua 2 - giao điểm của hai tia này là điểm 5.

Trên đồ thị thẳng đứng : hình chiếu của 2 và 4 là 2' và 4' trùng nhau.

Hình chiếu của các đoạn kết tinh 2 -3 và 3 - 4 trùng nhau, hình chiếu của 4 - 5 và 5 - 2 cũng trùng nhau. Thành phần và lượng nước của dung dịch trong chu trình được xác định bởi các điểm 1-2-3-4-5.

2. Tính lượng của quá trình chuyển hoá tạo NH_4Cl

a. Tính lượng của quá trình phân huỷ ở 80^0C:

Giả thiết lấy dung dịch 2 làm chuẩn – 1CE - phương trình phân huỷ NaCl, $(NH_4)_2SO_4$ để tạo một đơn vị muối (1CE) dung dịch 2 và Na_2SO_4 kết tinh là:

www.thuvien247.net

$xNa_2Cl_2 + y(NH_4)_2SO_4 + mH_2O = zNa_2SO_4 + 1CE$ dung dịch 2

Na_2^{2+} : 28,7

$(NH_4)_2^{2+}$: 71,3

Cl_2^{2-} : 78,4

SO_4^{2-} : 21,6

Thành phần của dung dịch 2 đọc được trên đồ thị hình 62.

Chú ý: 1CE là lượng dung dịch của một đương lượng gam các muối (các muối đều tính cùng đương lượng)

Từ phương trình chung, ta có phương trình cân bằng theo từng cấu tử như sau:

Với: $(NH_4)^{2+}y = 71,3$

$Cl_2^{2-}x = 78,4$

$SO_4^{2-}\ y = z + 21,6 \rightarrow z = 49,7$

$H_2Om = 722$

Hoà tan 78,4 mol Na_2Cl_2 cùng 71,3 mol $(NH_4)_2SO_4$ với 722 mol H_2O sẽ kết tủa 49,7 mol Na_2SO_4 còn lại 1 CE dung dịch 2

b. Quá trình làm lạnh dung dịch 2 từ 80°C xuống 25°C

Phương trình làm lạnh dung dịch 2:

1CE dung dịch 2 = x $(NH_4Cl)\downarrow$ + z CE dung dịch 3 (nước ót tuần hoàn)

Thành phần dung dịch 2 và 3 đọc được trên đồ thị:

Dung dịch 2

Na_2^{2+} : 28,7

$(NH_4)_2^{2+}$: 71,3

Cl_2^{2-} : 78,4

SO_4^{2-} : 49,7

$= x(NH_4)_2Cl_2\downarrow + z$

Dung dịch 3

Na_2^{2+} : 42,4

$(NH_4)^{2+}$: 57,6

Cl_2^{2-} : 68,2

SO_4^{2-} : 31,8

Phương trình cân bằng từng phần

Với Cl_2^{2-}: $78,4 = x + 68,2z$

Với H_2O: $772 = 1067z \rightarrow z = 0,677$, $x = 32,2$ mol

Như vậy làm lạnh 1CE dung dịch 2 sẽ có 32,2mol $(NH_4Cl)_2$ kết tủa còn thừa lại 0,677 CE dung dịch 3

3. Để thiết lập được quá trình tuần hoàn kín ở 80°C cũng cần phải thêm vào dung dịch 3 một đương lượng $(NH_4)_2SO_4$ và $(NH_4Cl)_2$ tương đương với đương lượng $(NH_4Cl)_2$ đã kết tủa là 32,2.

www.thuvien247.net

Bước thứ nhất của giai đoạn này là thêm 32,2 mol $(NH_4)_2SO_4$ vào dung dịch 3 ở 80°C để tạo dung dịch 4 theo phương trình :

0,67CE dung dịch 3 + 32,2$(NH_4)_2SO_4$ = u CE dung dịch 4.

Thành phần của dung dịch 4 và 5 tính được từ phương trình cân bằng:

	Dung dịch 3		Dung dịch 4
0,677.CE	Na_2^{2+} : 42,4 $(NH_4)_2^{2+}$: 57,6 Cl_2^{2-} : 68,2 SO_4^{2-} :31,8	+ 32,2$(NH_4)_2SO_4$ = u.CE	Na_2^{+} : X $(NH_4)_2^{2+}$: (100-x) Cl_2^{2-} : y SO_4^{2-} :100-y

Phương trình cân bằng riêng:

Na_2^{2+} : 0,677. 42,4 = x (1)

$(NH_4)_2^{2+}$: 0,677.57,6 + 32,2 = (100-x)u (2)

SO_4^{2-} : 0,677. 31,8 + 32,2= (100-y)u (3)

Cl_2^{2-} : 0,677. 68,2 = y.u (4)

H_2O : 0,677.1067 = n.u (5)

Giải hệ trên, ta được: u = 1, x = 28,7; y = 46,2; n = 722.

Do đó thành phần của dung dịch 4 sẽ là:

Na_2^{2+} 0,677. 42,4 = x= 28,7

$(NH_4)_2^{2+}$ 0,677.57,6 + 32,2 = (100-x)u= 100 - 28,7 = 71,3

SO_4^{2-} 0,677.31,8 + 32,2= (100-y)u= 100 - 46,2 = 53,8

Cl_2^{2-} 0,677.68,2 = y.u = 46,2

H_2O 0,677.1067 = n.u= 722 mol

Từ đó có thể xác định vị trí của điểm dung dịch 4 trên đồ thị hình 62.

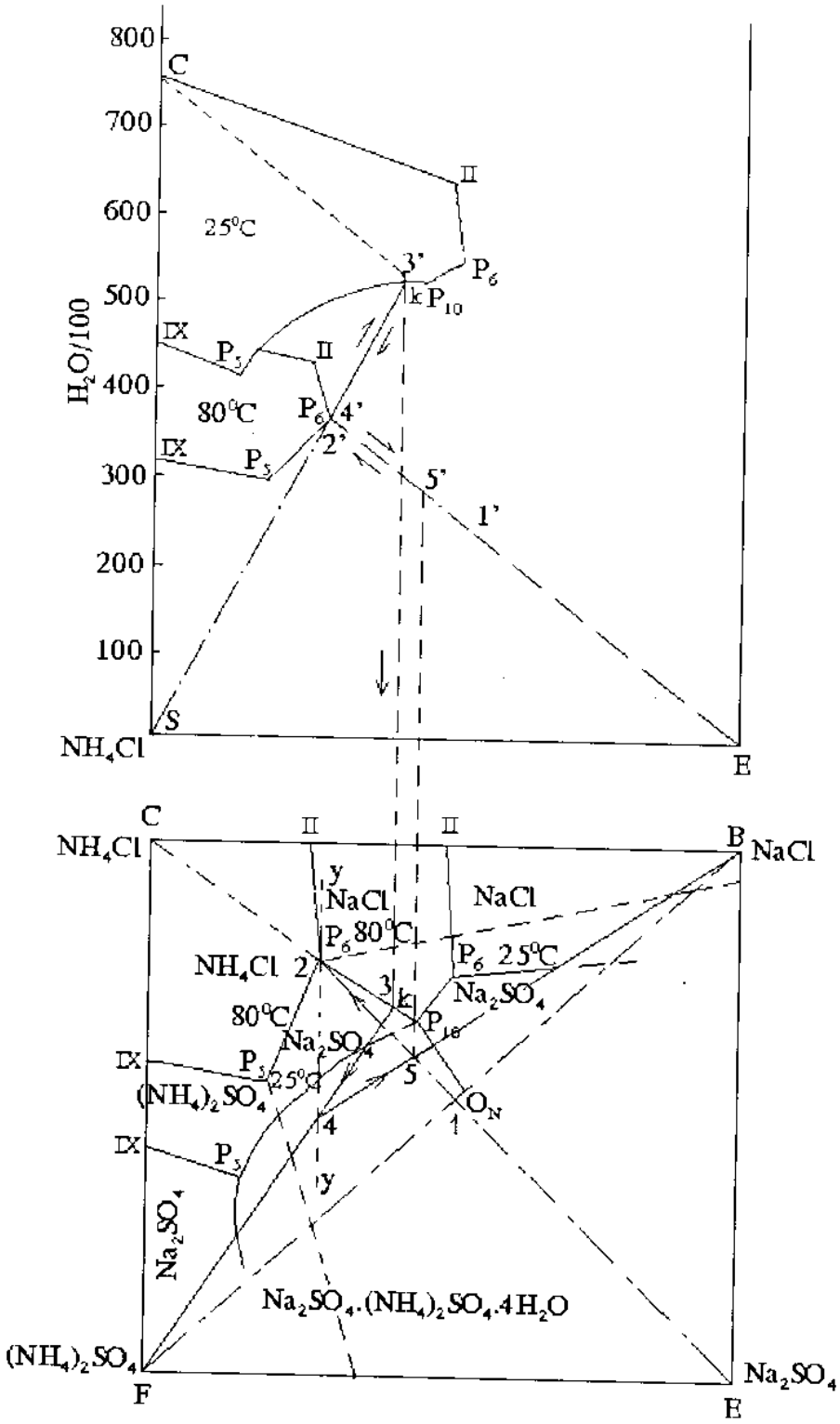
Phương trình tổng quát khi thêm 32,2 mol NaCl vào dung dịch 4 để tạo dung dịch huyền phù 5:

1CE dung dịch 4 + 32,2 Na_2Cl_2= zCE huyền phù 5.

Khi đó ta có:

Dung dịch 4(1CE)		Dung dịch 5(z CE)
Na_2^{2+} : 28,7 $(NH_4)_2^{2+}$: 71,3 Cl_2^{2-} : 46,2 SO_4^{2-} : 53,8 H_2O : 722	+32,2 Na_2Cl_2 = z	Na_2^{2+} : x $(NH_4)_2^{2+}$: (100-x) Cl_2^{2-} : y SO_4^{2-} : (100-y) H_2O : m

www.thuvien247.net



Hình 62: Hệ $Na_2^{2+},(NH_4)_2^{2+}$ // SO_4^{2-},Cl_2^{2-} – H_2O,25°C và 80°C

www.thuvien247.net

Phương trình cân bằng riêng:

Na_2^{2+} : 38,7 + 32,2 = x.z, z = 1,32

$(NH_4)_2^{2+}$: 71,3 = (100-x)z, x = 46,1

SO_4^{2-} : 53,8= (100-y)z, y = 59,3

Cl_2^{2-} : 46,2 + 32,2= y.z, m= 546

H_2O : 722 = mz

Do vậy thành phần điểm huyền phù 5 sẽ là:

Na_2^{2+} = 46,1; $(NH_4)_2^{2+}$ = 53,9; SO_4^{2-} = 40,7; Cl_2^{2-} = 59,3 và H_2O = 546

Ở 80°C huyền phù 5 tiến hành phân huỷ NaCl và $(NH_4)_2SO_4$ để tạo kết tủa Na_2SO_4 theo phương trình sau:

1,32 CE huyền phù 5 = y $Na_2SO_4\downarrow$ + z CE dung dịch 2

hoặc:

Huyền phù 5			Dung dịch 2
Na_2^{2+} : 46,1 $(NH_4)_2^{2+}$: 53,9 Cl_2^{2-} : 59,3 SO_4^{2-} : 40,7 H_2O : 546	= y Na_2SO_4 + z CE		Na_2^{2+} : 28,7 $(NH_4)_2^{2+}$: 71,3 Cl_2^{2-} : 78,4 SO_4^{2-} : 21,6 H_2O : 722

Cân bằng riêng:

Với Na_2^{2+} : 1,32 . 46,1= y +28,7z

Với $(NH_4^+)_2^{2+}$: 1,32 . 53,9= 71,3z, z = 1, y = 32,2.

Cuối cùng thì chu trình tuần hoàn kín sẽ tiến hành với lượng như sau: 1,32 CE huyền phù 5 ở 80°C hoà tan 32,2 mol $(NaCl)_2$ cùng 32,2 mol $(NH_4)_2SO_4$ sẽ kết tinh 32,2 mol Na_2SO_4 tạo ra 1CE dung dịch 2. Đem làm lạnh xuống 25°C sẽ kết tinh $(NH_4)_2Cl_2$ sẽ thừa ra dung dịch 3, sẽ thêm $(NaCl)_2$, $(NH_4)_2SO_4$ như trên ở 80°C để được 1,32CE huyền phù 5 – sau đó quá trình như vậy tiếp tục tiến hành.

Ví dụ 12: Lập quy trình công nghệ và tính lượng quá trình phân giải trực tiếp $Na_2SO_4.10H_2O$ và KCl để thu được K_2SO_4 với hiệu suất cao nhất. Cho biết:

1) Bảng số liệu hoà tan của hệ Na_2^{2+}, K_2^{2+}// Cl_2^{2-}, SO_4^{2-}, H_2O ở 25°C và đồ thị hoà tan vẽ theo bảng số liệu đó.

2) Khi tính toán lấy 100 mol tổng muối khan trong phối liệu.

www.thuvien247.net

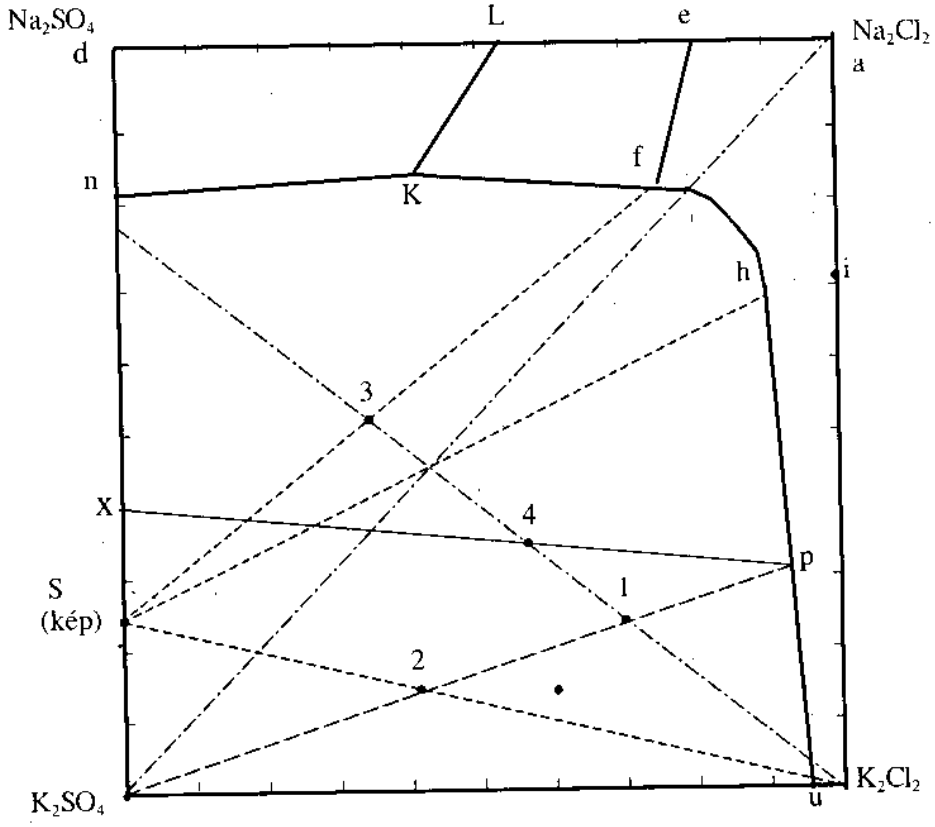
Giải:

* Đầu tiên dựa vào đồ thị lập được từ bảng số liệu để xác định được điều kiện công nghệ:

- Vì nguyên liệu ban đầu là KCl và $Na_2SO_4.10H_2O$ nên điểm thành phần phối liệu nhất định phải là một điểm nằm trên đường bd (KCl- $Na_2SO_4.10H_2O$)

Để thu được K_2SO_4 rắn có hiệu suất cao nhất thì trong dung dịch thu được sau khi kết tinh K_2SO_4 phải chứa NaCl lớn và K_2SO_4 nhỏ là hợp lý nhất. Vì vậy, chọn điểm thành phần pha lỏng sau khi kết tinh K_2SO_4 là p

- Cuối cùng điểm thành phần phối liệu (điểm hệ) phải là điểm giao nhau của đường bd và cp – chính là điểm 1.



Hình 63: Hệ $Na_2^{2+}, K_2^{2+} // Cl_2^{2-}, SO_4^{2-}, H_2O$, 25°C.

* Tính lượng theo hai phương pháp :

1. Tính lượng theo quy tắc đòn bẩy:

Theo đề bài tổng muối khô trong phối liệu là 100 mol, nên:

www.thuvien247.net

a. Phối liệu:

Lượng K_2Cl_2 dùng : $\frac{\overline{l.d}}{b.d} = \frac{74,5}{100} = 74,5$ mol

Lượng Na_2SO_4 dùng = 100 - 74,5mol = 25,5mol

Lượng H_2O kết tinh mang vào là 25,5.10=255 mol

b. Sản lượng K_2SO_4 kết tinh:

Lượng K_2SO_4 kết tinh = tổng muối khô trong $l.\frac{\overline{p.l}}{Op} = 100.\frac{20,1}{94,6} = 21,25$ mol

Hiệu suất thu K_2^{2+}: $\eta = \frac{21,25}{74,5}.100 = 28,5\%$

c. Lượng nước thêm vào

- Từ bảng số liệu tra được lượng nước là 1940 mol nước/100g muối khô.

- Tổng muối khô trong lỏng P(Lp) là: 100 – 21,25 = 78,75mol.

- Toàn bộ nước thêm vào sẽ nằm hết lại trong Lp (ý của đầu bài). Nên lượng tuyệt đối của nước trong Lp là: $\frac{1940}{100}.78,5 = 1525$ mol.

Vậy lượng nước thực tế cần thêm là: 1525 - lượng nước do kết tinh $Na_2SO_4.10H_2O$ mang vào1525 – 255 = 1270 mol H_2O.

2. Tính lượng theo phương pháp cân bằng vật chất

a. Phương trình cân bằng tổng quát:

$$xK_2Cl_2 + (100 - x)Na_2SO_4.10H_2O + yH_2O = 3K_2SO_4 + vl.p.$$

Từ bảng số liệu tra được thành phần của Lp như sau:

K_2^{2+}: 67,5%; Na_2^{2+}: 32,5%; Cl_2^{2-}: 94,6%; SO_4^{2-}: 5,4% và H_2O 1940mol/100mol muối khô.

b. Lập phương trình cân bằng vật liệu riêng

K_2^{2+} : 0,675x+ z = x(1)

Na_2^{2+} : 100 - x = 0,325v(2)

Cl_2^{2-} : 0,946v= x(3)

SO_4^{2-} : 0,054v + 3= (100-x)(4)

H_2O:10(100 – x)+y = 1940v(5)

c. Giải hệ trên

Từ (2)và (3) có: $\frac{100 - x}{x} = \frac{0,325}{0,946} \rightarrow x = 74,5$

www.thuvien247.net

Từ (3): $v = \frac{74,5}{0,946} = 79$

- Từ (1): $z = 74,5 - 0,675 \times 79 = 21,25$

- Từ (5): $y = 1940 \times 79 - (100 - 74,5).10 = 1275$

Bảng 15: Hệ Na_2^{2+}, K_2^{2+}// Cl_2^{2-}, SO_4^{2-}, H_2O, 25°C

Điểm	Thành phần pha lỏng			Pha rắn
	% ion		mH_2O/100mol muối khô	
	Na_2^{2+}	SO_4^{2-}		
a	100,0	0	1806	NaCl
b	0,0	0	2300	KCl
c	0,0	100	8030	K_2SO_4
d	100,0	100	2830	$Na_2SO_4.10H_2O$
e	100,0	19,9	1590	$NaCl + Na_2SO_4$
f	85,2	20,9	1460	$NaCl + Na_2SO_4 + NaK_3(SO_4)_2$
h	70,5	6,5	1465	$NaCl + NaK_3(SO_4)_2 + KCl$
i	70,0	6,5	1525	$NaCl + KCl$
K	87,8	57,0	1660	$Na_2SO_4 + Na_2SO_4.10H_2O + aK_3(SO_4)_2$
L	100,0	46,5	1730	$Na_2SO_4 + Na_2SO_4.10H_2O$
n	81,3	100,0	2070	$Na_2SO_4.10H_2O + NaK_3(SO_4)_2$
p	32,5	5,4	1940	$NaK_3(SO_4)_2 + KCl + K_2SO_4$
x	39,1	100,0	4445	$NaK_3(SO_4)_2 + K_2SO_4$
u	39,1	3,5	2285	$KCl + K_2SO_4$

d. Kết quả

Các chất đưa vào	K_2Cl_2 : x = 74,5mol $Na_2SO_4.10H_2O$: (100-x) = 25,5mol, H_2O: y = 1275mol	Lấy được	K_2SO_4 z = 21,25mol, Lp 1615 mol (muối khô: v=79, nước: y+255 =1530mol)

www.thuvien247.net

Ví dụ 13: Chế tạo $Na_2SO_4.3K_2SO_4$ bằng cách phân giải K_2Cl_2 và $Na_2SO_4.10H_2O$ và H_2O vẫn dùng bằng số liệu và đồ thị của ví dụ 12 - khi tính toán lấy tổng muối khô trong phối liệu là 100mol.

Bài giải :

Vì sản phẩm rắn cần đạt được là $NaK_3(SO_4)_2$ có chứa các ion: Na^+, K^+, SO_4^{2-}, nên dung dịch thu được sau khi kết tinh muối trên sẽ chứa ion K^+ ít nhất và ion Cl^- nhiều nhất - nếu muối có hiệu suất thu hồi K^+ là cao nhất. Như vậy, rõ ràng là điểm thành phần dung dịch còn lại phải nằm từ f→h. Về mặt hàm lượng K^+ thì f chứa K^+ ít hơn h, vì vậy ta chọn dung dịch còn lại là f và điểm phối liệu là điểm 3, là giao điểm của đường fS và bd.

Lượng nguyên liệu cần dùng:

$$\text{Lượng } K_2Cl_2 = \frac{\overline{d3}}{\overline{bd}}.100 = \frac{42}{100}.100 = 42 \text{ mol.}$$

Lượng $Na_2SO_4.10H_2O$ = 100 – 42 = 58 mol.

Nước do $Na_2SO_4.10H_2O$ mang vào : 58.10 = 580 mol.

Sản lượng $Na_2SO_4.3K_2SO_4$ (muối kép S)

$$\text{Lượng muối kép S} = \frac{\overline{3f}}{\overline{S_k f}}.100 = \frac{46}{99,5}.100 = 46,2 \text{ mol.}$$

Lượng nước cần thêm vào :

Tổng muối khan trong f: 100 – 46,2 = 53,8 mol

Từ bảng số liệu ta được lượng nước trong Lf là: 1460mol/100mol muối khan nên lượng nước tuyệt đối trong Lf: $\frac{1460}{100}.53,8 = 782$ mol.

Vậy lượng nước cần đưa vào là : 782 – 580 = 202 mol

$$\text{Hiệu suất thu } K^+ \ \eta = \frac{46,2}{42}.\frac{3}{4}.100 = 82,5\%$$

Bài tập:

1. Nếu chọn điểm thành phần dung dịch sau khi tách $Na_2SO_4.3K_2SO_4$ là h thì lượng nước cần đưa vào và hiệu suất tách K_2^{2+} là bao nhiêu?. Tổng muối trong phối liệu là 100mol.

2. Lập quy trình và tính toán về lượng biến thiên của quá trình sản xuất K_2SO_4 từ nguyên liệu đầu là K_2Cl_2 và $Na_2SO_4.10H_2O$ qua khâu trung gian là chế tạo $Na_2SO_4.3K_2SO_4$. Cho:

a/ Bảng số liệu hoà tan hệ và đồ thị vẽ từ bảng 15.

b/ Tổng muối khô trong phối liệu của giai đoạn tạo K_2SO_4 là 100mol.

www.thuvien247.net

Bài giải:

Câu 1): Điểm phối liệu là 4.

- Lượng nguyên liệu cần dùng :

$$\text{Lượng } K_2Cl_2 = \frac{\overline{d3}}{db}.100 = \frac{51}{100}.100 = 51\text{mol}$$

Lượng $Na_2SO_4.10H_2O = 100 - 51 = 49$ mol

Nước kết tinh do $Na_2SO_4.10H_2O$ mang vào: $49.10 = 490$ mol

Lượng muối kép $Na_2SO_4.3K_2SO_4$ kết tinh tạo thành:

$$\text{Lượng muối kép S} = \frac{\overline{4h}}{S_k h}.100 = \frac{48}{104}.100 = 53{,}9 \text{ mol.}$$

- Lượng nước cần thêm vào :

Vì tổng muối trong h: $100 - 46{,}1 = 53{,}9$mol

Từ bảng số liệu t_1 có được lượng nước trong Lh là 1465 mol/100mol muối khan

$$\text{Lượng nước tuyệt đối trong Lh: } \frac{1465}{100}.53{,}9 = 790 \text{ mol.}$$

Vậy lượng nước cần thêm là : $790 - 490 = 300$ mol.

- Hiệu suất thu K_2^{2+}

$$\eta = \frac{46{,}1}{51}.\frac{3}{4}.100 = 68\%$$

Câu 2): Giai đoạn chỉ tạo $Na_2SO_4.3K_2SO_4$ đã trình bày toàn bộ phần ở trên với điểm phối liệu 3. Thu được $\eta_{K_2^{2+}} = 82{,}5\%$.

Lượng $S_{kép}$ thu được = 46,2mol.

Giai đoạn phân huỷ $Na_2SO_4.3K_2SO_4$ khi có mặt K_2Cl_2 thì để đạt được K_2SO_4 kết tinh lớn thì K_2SO_4 lỏng còn lại phải nhỏ và Na_2Cl_2 lớn. Ta chọn điểm P là điểm lỏng, nên điểm phối liệu của giai đoạn này là điểm 2 (giao nhau của $S_k b$ và cp).

Tính lượng:

- Lượng nguyên liệu cần dùng :

$$\text{Lượng } K_2Cl_2 = \frac{\overline{S_k 2}}{S_k b}.100 = \frac{43}{100}.100 = 43 \text{ mol}$$

Lượng $Na_2SO_4.3K_2SO_4 = 100 - 43 = 57$ mol.

Trong đó lượng $K_2SO_4 = 57.\frac{3}{4} = 42{,}75$ mol và lượng $Na_2SO_4 = 57.\frac{1}{4} = 14{,}25$ mol.

www.thuvien247.net

- Sản lượng muối kép $S = \frac{\overline{2P}}{\overline{CP}}.100 = 54,8$ mol.

Vì tổng muối trong Lp: 100 – 54,8 = 45,2 mol.

Từ bảng số liệu có được lượng nước trong Lp là: 1940 mol/100mol muối khan

Lượng nước tuyệt đối trong Lp: $\frac{1940}{100}.45,2 = 880$ mol.

Đây cũng chính là lượng nước đưa vào thêm cần thiết.

- Hiệu suất thu K_2^{2+}:

$$\eta_{K_2^{2+}} = \frac{54,8}{43+42,75}.100 = 63,9\ \%$$

Hiệu suất thu K_2^{2+} cả hai lần để được K_2SO_4 là:

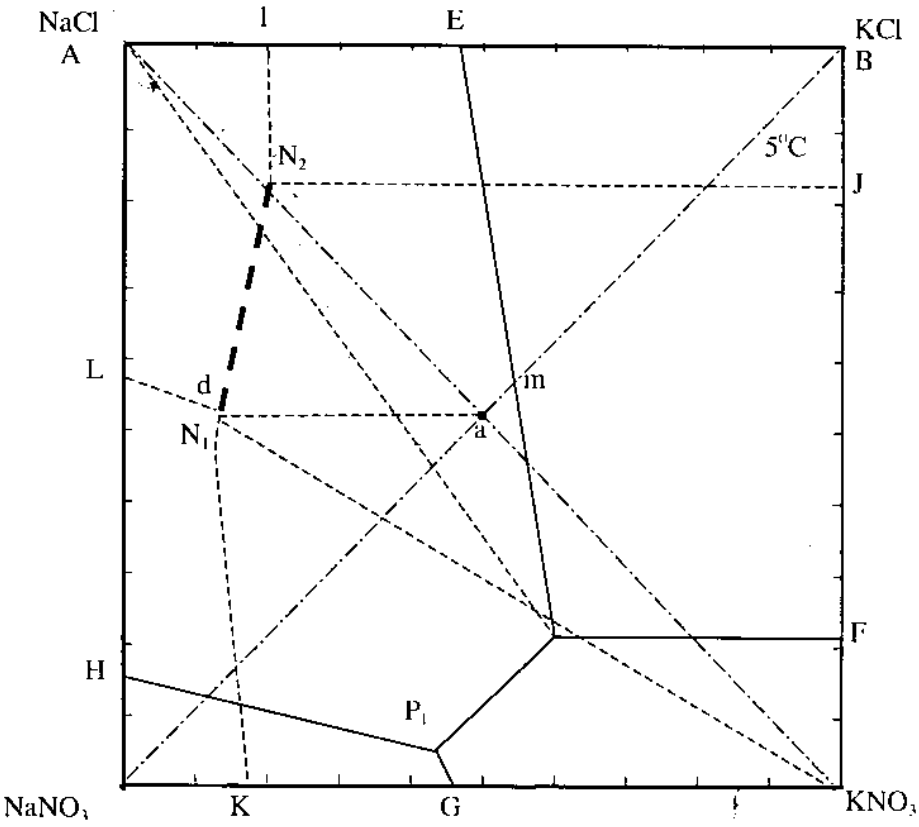
$$\eta_{\text{gián tiếp}} = \frac{82,5}{100}.63,9\ \% = 52,8\ \%$$

$$\eta_{\text{trực tiếp}} = 28,5\ \%$$

Bảng 16: Hệ $Na^+, K^+ // Cl^-, NO_3^-, H_2O$, 5^0C và 100^0C

Nhiệt độ, ^0C	Điểm	Thành phần pha lỏng			Pha rắn
		% ion		mol H_2O/100 mol muối khô	
		K^+	NO_3^-		
100	A	0	0	827	NaCl
	B	100	0	739	KCl
	C	100	100	229	KNO_3
	D	0	100	268	$NaNO_3$
	E	49	0	566	NaCl + KCl
	F	100	78	221	KCl + KNO_3
	G	44	100	113	$NaNO_3$ + KNO_3
	H	0	85	254	$NaNO_3$ + NaCl
	P_1	43	9,5	124	NaCl + $NaNO_3$ + KNO_3
	P_2	62	80	181	NaCl + KCl + KNO_3
5	N_1	12	57	480	NaCl + $NaNO_3$ + KNO_3
	N_2	23	22	650	NaCl + KCl + KNO_3

www.thuvien247.net



Hình 64: Hệ $K^+, Na^+//Cl^-, NO_3^-, H_2O$, 5^0C và 100^0C.

Ví dụ 14: Lập quy trình công nghệ và tính lượng của các phương án chế tạo KNO_3 từ $NaNO_3$ và KCl. Cho biết đồ thị hệ $K^+, Na^+ // Cl^-, NO_3^-, H_2O$ ở 5^0C và 100^0C được lập theo bảng số liệu 16:

- Từ đồ thị 2 nhiệt độ ta thấy, cặp NaCl- KNO_3 là một cặp tương tác ổn định mà thông thường thì trong phản ứng trao đổi đều có xu hướng chuyển dịch về phía tạo muối ổn định.

- Mặt khác, từ đồ thị cũng thấy được khu kết tinh của KNO_3 phình to rất nhiều từ 100^0đến 5^0C, còn NaCl thì ngược lại.

- Vì vậy, có thể lợi dụng đặc tính này, cô dung dịch ở 100^0C để kết tinh NaCl và thu được dung dịch giàu KNO_3, đem làm lạnh dung dịch giàu KNO_3 này sẽ thu được KNO_3 kết tinh - cứ tuần hoàn như vậy thì sẽ thu được NaCl và KNO_3 tinh khiết.

- Để sản xuất ra được một sản phẩm có thể có nhiều phương án công nghệ khác nhau, có thể đưa ra đây hai phương án để so sánh:

Phương án 1: Hỗn hợp nguyên liệu với tỷ lệ mol 1: 1 của $NaNO_3$ và KCl (điểm a trên đồ thị). Thêm một lượng nước thích hợp để tiến hành phân giải.

www.thuvien247.net

- Cô đẳng nhiệt dung dịch a sẽ thu được NaCl kết tinh và dung dịch còn lại là b.

- Tách kết tinh rồi làm lạnh dung dịch b xuống 5°C sẽ thu được kết tinh KNO_3 còn lại dung dịch c (cạnh N_2)

- Tách KNO_3 xong, bổ sung nguyên liệu a vào c. Sau đó lại cô đặc, bốc hơi, làm lạnh...

Ta tính lượng theo 100 đơn vị muối CE của dung dịch b (CE là lượng dung dịch chứa một đương lượng gam tổng các muối, là lượng dung dịch chứa một mol tổng các muối)

1) Làm lạnh để lấy KNO_3:

- Phương trình cân bằng tổng quát:

$$100Lp + x\ H_2O = y\ KNO_3 + zLc$$

Thành phần của bvà c đọc trực tiếp trên đồ thị. Hàm lượng nước có thể tìm được bằng phương pháp nội suy (E và $P_2 \rightarrow$ b)

K^+	: 59		K^+	: 23,5
Na^+	: 41		Na^+	: 76,5
Cl^-	: 41	$+ xH_2O = y\ KNO_3 + z$	Cl^-	: 76,5
NO_3^-	: 59		NO_3^-	: 23,5
H_2O	: 283		H_2O	: 640

Lập phương trình cân bằng riêng cho từng cấu tử :

K^+ : $y + 23,5z = 59$ (1)

Na^+ : $76,5z = 41$ (2)

Cl^- : $76,5z = 41$ (3)

NO_3^- : $y + 23,5z = 59$ (4)

H_2O : $283 + x = 640z$ (5)

Từ (2) hoặc (3) có : $z = \frac{41}{76,5} = 0,537$.

- Từ (1): $y = 59 - 23,5.z = 46,3$, từ (5): $x = 640z - 283 = 60$

(*Kết quả* : 100 đơn vị dung dịch b + 600mol H_2O làm lạnh ở 5°C được 46,3 mol KNO_3 và thừa 59,7 đơn vị dung dịch C)

2) Thêm a vào dung dịch c rồi cô đẳng nhiệt đến 100°C sẽ có NaCl↓ và đạt được dung dịch b

- Phương trình cân bằng tổng quát:

www.thuvien247.net

$$53,7Lc + xa - yH_2O = 3KNO_3 + 100Lb$$

Thành phần của b và c đọc trực tiếp trên đồ thị. Hàm lượng nước có thể tìm được bằng phương pháp nội suy (E và $P_2 \rightarrow b$)

$$0,537 \left| \begin{array}{l} K^+ : 23,5 \\ Na^+ : 76,5 \\ Cl^- : 76,5 \\ NO_3^- : 23,5 \\ H_2O : 640 \end{array} \right| + xNaNO_3 + xKCl - y\ H_2O = z\ NaCl + \left| \begin{array}{l} K^+ : 59 \\ Na^+ : 41 \\ Cl^- : 41 \\ NO_3^- : 59 \\ H_2O : 283 \end{array} \right|$$

- Lập phương trình cân bằng riêng cho từng cấu tử :

K^+ : $0,537.23,5 + x = 59,$ $x = 59 - 12,7 = 46,3$

Na^+ : $0,537.76,5 + x = z+41,$ $z = 41 - 41 + 46,3 = 46,3$

H_2O : $0,537.640 - y = 283,$ $y = 343-283 = 60$

Thêm 46,3mol KCl và 46,3mol $NaNO_3$ vào 53,7 đơn vị dung dịch c rồi cô đẳng nhiệt 100°C để tách 60 mol H_2O sẽ thu được 46,3mol NaCl kết tinh và 100 đơn vị dung dịch b.

Trong sản xuất lượng phải được tính bằng khối lượng chứ không phải là theo mol, chúng ta chỉ cần tra hoặc tính phân tử lượng của các muối rồi đổi số mol thành khối lượng là được, ví dụ: với bài tập trên phân tử lượng các muối là: KCl 74,6; NaCl 58,8; KNO_3 101; $NaNO_3$ 85.

Lượng một đơn vị CE dung dịch b (134,59 g)

KNO_3 : 0,59.101 = 59,59
NaCl: 0,41.58,8 = 24
H_2O: 2,83.18 = 51

Lượng một đơn vị CE dung dịch c (183,735 g)

KNO_3 : 0,235.101 = 23,735
NaCl: 0,765.58,8 = 45
H_2O: 6,4.18 = 115

Phương án 2: Sau mỗi một lần tuần hoàn, lượng muối rắn tinh khiết được kết tinh từ dung dịch phải càng nhiều càng tốt. Vì vậy, cần thiết phải lựa chọn thành phần dung dịch tuần hoàn .

Ví dụ: Dung dịch sau khi kết tinh NaCl phải giàu KNO_3. Còn dung dịch sau khi kết tinh KNO_3 phải giàu NaCl... Như vậy, nếu yêu cầu kết tinh KNO_3 thì dung dịch có chứa KNO_3 để tạo kết tinh đó nên là dung dịch P_2 - là dung dịch thu được sau khi kết tinh NaCl (P_2 cũng chính là điểm hệ để làm lạnh kết tinh KNO_3), phương án tuần hoàn sẽ là: O"5°C, KNO_3 sẽ kết tinh tách từ P_2 và dung dịch còn lại là d. Thêm a (có tỷ lệ mol KCl/ $NaNO_3$ =1/1) vào d để được hệ muối m (giao điểm của da và AP_2). Cô đẳng nhiệt dung dịch ở 100°C sẽ tách kết tinh NaCl, dung dịch

www.thuvien247.net

còn lại là P_2 - sau đó lại tiếp tục tuần hoàn như trên. Tính lượng theo 100 đơn vị (CE) muối của P_2

1) Làm lạnh để lấy KNO_3:

- Phương trình cân bằng tổng quát:

$$100Lp_2 + x\ H_2O = y\ KNO_3 + zLd$$

K^+ : 62 Na^+ : 38 Cl^- : 20 NO_3^-: 80 H_2O : 181	+ xH_2O = y KNO_3 + z	K^+ : 13 Na^+ : 87 Cl^- : 46 NO_3^- : 54 H_2O : 499

Lập phương trình cân bằng riêng cho từng cấu tử :

K^+ : y + 13z= 62 (1)

Na^+ : 87z = 38 (2)

H_2O : 181 + x = 499z (3)

Từ (2): $z = \frac{38}{87} = 0{,}437$

- Từ (1): y = 62 – 13.0,437 = 56,3

- Từ(3) : x = 499 . 0,437 – 181 = 37

Như vậy, thêm 37mol H_2O vào 100 đơn vị dung dịch P_2 rồi làm lạnh xuống 5^0C sẽ kết tinh 56,3mol KNO_3, còn thừa lại 43,7 đơn vị dung dịch d.

2) Thêm nguyên liệu vào dung dịch d(Ld), cô đẳng nhiệt Ld để đạt kết tinh NaCl và thu dung dịch $P_2(Lp_2)$

- Phương trình cân bằng tổng quát:

$$43{,}7Ld + x\ a - yH_2O = zNaCl + 100Lp_2$$

0,437	K^+ : 13 Na^+ :87 Cl^- : 46 NO_3^-: 54 H_2O:499	+ x $NaNO_3$ + x KCl - yH_2O= zNaCl +	K^+ : 62 Na^+ : 38 Cl^- : 20 NO_3^- : 80 H_2O : 181

- Lập phương trình cân bằng riêng :

K^+ 13.0,437 + x= 62(1)

Na^+ 87.0,437 = z +38(2)

H_2O 499.0,437 -y = 181(3)

www.thuvien247.net

- Từ (2) có : $z = 87.0,437 + 56,3 - 38 = 56,3$

- Từ (1) $x = 62 - 13.0,437 = 56,3$

- Từ(3) $y = 499 . 0,437 - 181 = 37$

Kết quả là: Thêm 56,3 mol KCl và 56,5mol $NaNO_3$ vào 43,7đơn vị Ld - đem cô đẳng nhiệt Ld ở 100^0C sẽ mất đi 37 mol H_2O sẽ đạt 56,3mol NaCl kết tinh và 100 đơn vị muối dung dịch L_{P_2}.

Để đổi số phân tử gam (mol) ra đơn vị khối lượng ta cần biết phân tử lượng của các ion. Cụ thể là:K^+ 39,1; Na^+ 23; Cl^- 35,5; NO_3^- 62; H_2O 18. Do vậy:

	Một đơnvị dung dịch P_2		Một đơn vị dung dịch d	
K^+	0,62.39,1	= 24,5	0,13.39,1	= 0,58
Na^+	0,38.23	= 8,72	0,87.23	= 20,00
Cl^-	0,20.35,5	= 7,10	0,46.35,5	= 16,33
NO_3^-	0,8.62	= 49,6	0,54.62	= 33,40
H_2O	181.18	= 32,6	4,99.18	= 90,00
Tổng		122,27		164,91

www.thuvien247.net

Chương V: HỆ NĂM CẤU TỬ MUỐI - NƯỚC

I. PHÂN LOẠI

Có hai loại hệ bậc năm muối - nước là:

1. Hệ bậc năm muối - nước đơn giản: là hệ tạo bởi bốn muối của một loại anion hay một loại cation và nước tạo thành

Ví dụ : A^+, B^+, C^+, D^+//X^-, H_2O, t^0C

hay A^+// X^-, Y^-, Z^-, H_2O, t^0C. Là loại hệ ít gặp và ít dùng trong thực tế.

2. Hệ bậc năm muối - nước tương tác: có thể biểu diễn như sau: Hệ do H_2O và các muối do 5 ion khác nhau tạo thành:

A^+, B^+// X^-, Y^-, Z^- - H_2O, t^0C

Hay A^+, B^+, C^+// X^-, Y^-, H_2O, t^0C

Cụ thể như hệ: Na^+, K^+, Mg^{2+}// Cl^-, SO_4^{2-}, H_2O, t^0C được dùng trong công nghiệp để sản xuất các hoá chất từ nước biển và hệ: Na^+, NH_4^+// Cl^-, OH^-, HCO_3^-, H_2O, t^0C được dùng trong công nghệ điều chế natri cacbonat bằng phương pháp amoniac...

II. KHÁI QUÁT QUÁ TRÌNH NGHIÊN CỨU HỆ BẬC NĂM MUỐI - NƯỚC

Vì số cấu tử nhiều nên quan hệ pha rất phức tạp do vậy việc nghiên cứu gặp rất nhiều khó khăn (chủ yếu phải làm một lượng lớn công việc phân tích chính xác). Nên chủ yếu mới tập trung vào các muối dễ hoà tan thường gặp như các muối clo và sunfat của kim loại kiềm và kiềm thổ và điển hình nhất là hệ tạo bởi nước biển.

Nếu bỏ qua hàm lượng tương đối nhỏ của các ion khác thì có thể xem nước biển là hệ bậc năm muối - nước sau: Na^+, K^+, Mg^{2+}// Cl^-, SO_4^{2-}, H_2O, t^0C.

Tiêu biểu cho nghiên cứu này là nghiên cứu của nhà bác học Hà Lan Van't Hoff đã bỏ ra 10 năm liền để nghiên cứu hệ bậc năm này của muối mỏ vàng Stassfurt của Đức và đã lập được đồ thị cân bằng bậc 5 của hệ đó ở 25°C, 55°C và 83°C.

Ngoài ra các nhà bác học Nga, Nhật... cũng đã có nhiều công trình nghiên cứu về hệ này nhưng do các khó khăn nêu trên nên so với hệ 3 và hệ 4 còn rất ít.

www.thuvien247.net

III. PHƯƠNG PHÁP BIỂU DIỄN THÀNH PHẦN HỆ

1. Biểu đồ không gian

Với hệ 5 cấu tử hoà tan, nếu bỏ qua nước thì đồ thị đẳng nhiệt được thể hiện bởi hình lập thể, trên đó chỉ thể hiện được quan hệ giữa các muối khan. Ta lấy hệ nước biển để minh hoạ: đem hệ nước biển có năm ion Na^+, K^+, Mg^{2+}, Cl^-, SO_4^{2-} và H_2O hợp thành sẽ được sáu loại muối nên có thể xem hệ năm trên là do các hệ sau lập nên:

a. Sáu hệ hai cấu tử muối- nước là:

KCl-H_2O, $NaCl$- H_2O, $MgCl_2$- H_2O

K_2SO_4- H_2O, Na_2SO_4- H_2O, $MgSO_4$- H_2O

b. Chín hệ ba cấu tử muối - nước:

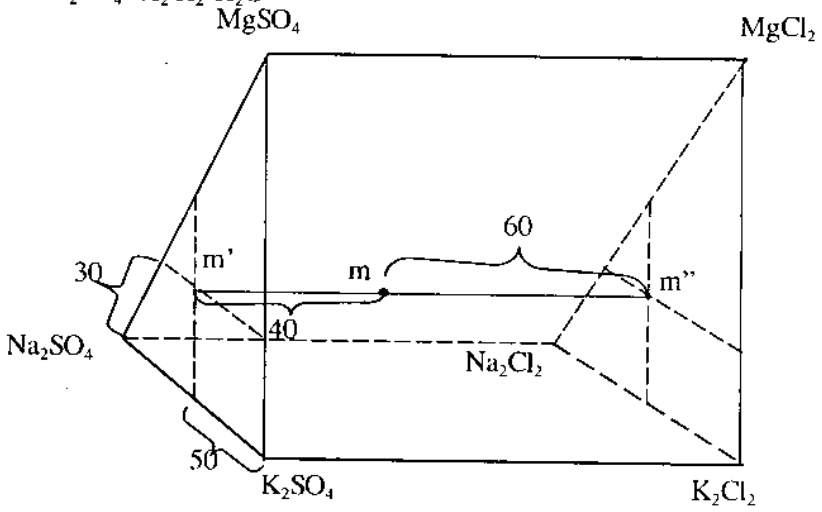
Na_2SO_4- K_2SO_4-H_2O; Na_2SO_4, $MgSO_4$-H_2O

K_2SO_4- $MgSO_4$-H_2O; Na_2Cl_2, K_2Cl_2-H_2O

Na_2Cl_2- $MgCl_2$-H_2O; K_2Cl_2, $MgCl_2$-H_2O

Na_2SO_4, Na_2Cl_2-H_2O; $MgSO_4$- $MgCl_2$-H_2O

K_2SO_4- K_2Cl_2-H_2O



Hình 6.5: Biểu đồ không gian hệ bậc 5.

c. Hai hệ bốn cấu tử muối - nước đơn giản:

Na_2SO_4- $MgSO_4$ - K_2SO_4 - H_2O

Na_2Cl_2- $MgCl_2$- K_2Cl_2 - H_2O

d. Ba hệ tương tác bốn cấu tử :

Na^+, K^+//Cl^-, SO_4^{2-}- H_2O

www.thuvien247.net

$Na^+, Mg^{2+}//Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$

$K^+, Mg^{2+}//Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$

Như vậy để có thể thể hiện toàn bộ tập hợp trên biểu đồ cần có: sáu đỉnh, chín đường, hai mặt tam giác đều và ba mặt vuông.

Khối lăng trụ tam giác đều hoàn toàn thoả mãn yêu cầu trên - nó có sáu đỉnh, chín đường, hai mặt tam giác đều và ba mặt vuông. Ta xem qua cách biểu diễn của biểu đồ hình 65

Vì trong hệ năm tương tác muối - nước, số đương lượng các ion dương (số đương lượng +) bằng số đương lượng các ion âm (số đương lượng -)

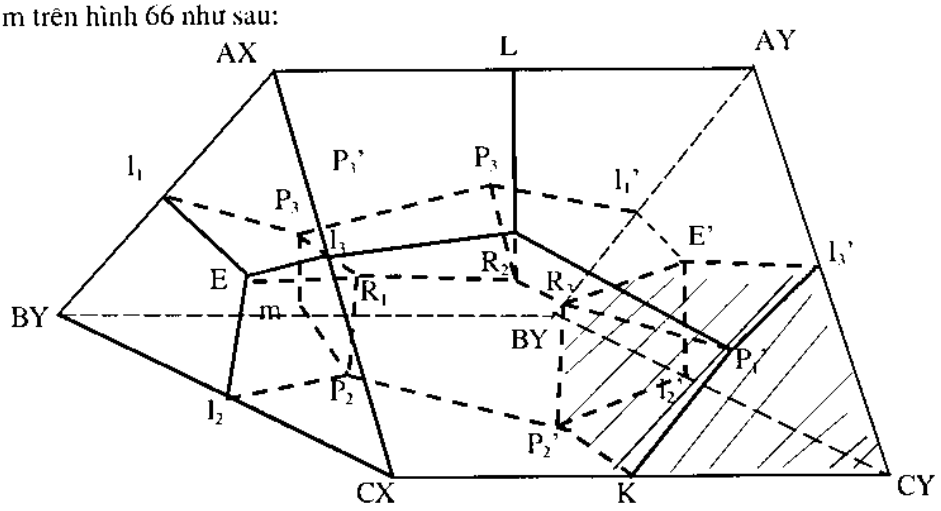
Số đương lượng (-) = số đương lượng (+) =100%

Ví dụ : hệ năm cấu tử muối - nước có thành phần muối khan là Na_2^{2+} 50%; K_2^{2+} 20%; Mg^{2+} 30%; SO_4^{2-} 60%; Cl_2^{2-} 40%

Tổng đương lượng (+) = đương lượng Na_2^{2+} + đương lượng K_2^{2+} + đương lượng Mg^{2+}= 50+20+30=100

Tổng đương lượng(-) = đương lượng SO_4^{2-} và đương lượng Cl_2^{2-} = 60 + 40 =100

Ở hình 66: Các đường nằm ngang song song biểu diễn hàm lượng tương đối của các cation. Các đường song song thẳng đứng biểu diễn hàm lượng tương đối của các ion âm. Cách tìm điểm m trên hình 66 như sau:



Hình 66: Đồ thị không gian đẳng nhiệt hệ bậc 5 muối - nước tương tác đơn giản nhất.

Dựa vào thành phần của cation ta xác định được hai điểm m' và m" trên hai mặt tam giác đều. Nối m' với m", lấy từ m' trên đường m' m" đoạn bằng 4/10 m'm" (nó tương đương hàm lượng của ion Cl_2^{2-}). Ta sẽ được điểm m - là điểm thành phần của hệ cần tìm.

Theo phương pháp trên - căn cứ vào các số liệu hoà tan của hệ bậc năm tương tác này, ta sẽ xác định được các điểm liên quan khác và sẽ thu được một biểu đồ không gian hoàn chỉnh:

www.thuvien247.net

Nếu hệ không tạo hydrat, không tạo muối phức thì biểu đồ không gian là đơn giản nhất như hình 66:

Với biểu đồ trên, phần giới hạn bên ngoài chúng ta có thể dễ dàng tìm hiểu được.

Phần bên trong hình không gian phân thành sáu thể tích kết tinh (sáu khu vực kết tinh) ứng với sáu muối.*Ví dụ*: Phần gạch chéo là thể tích kết tinh của muối CY.

Mặt ranh giới của hai thể tích kết tinh là mặt bão hoà chung của hai muối. *Ví dụ*: Mặt R_3P_1'K P_2' có muối CY và CX cùng bão hoà , giao tuyến của hai mặt có ba muối cùng bão hoà.

Ví dụ: Đường P_1'R_3 có ba muối CX, CY, AY cùng bão hoà

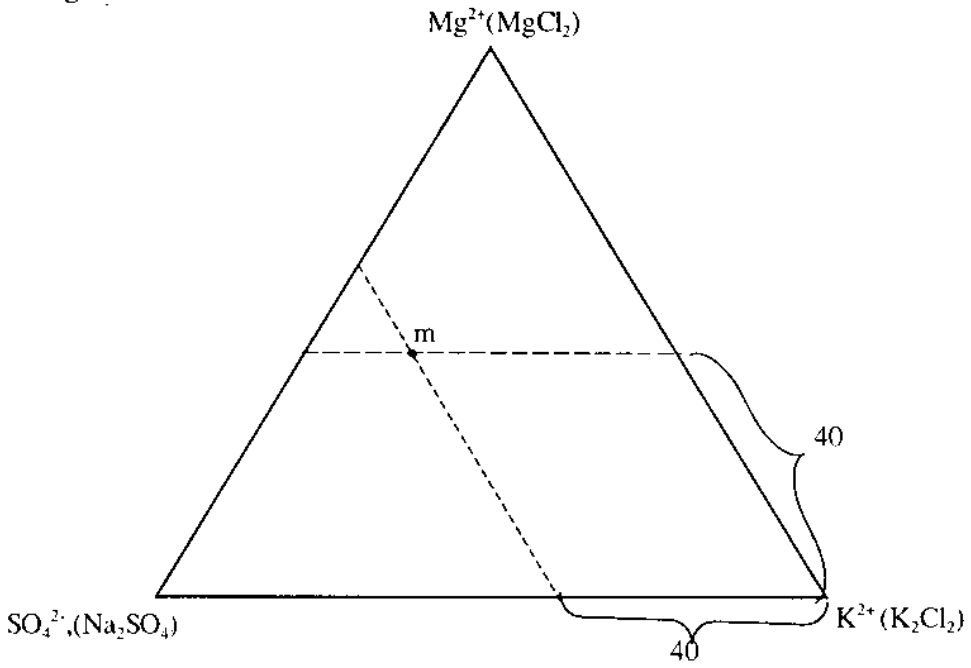
Ví dụ: Điểm R_3 có các muối sau bão hoà : CX, CY, AY và BY

Biểu đồ không gian xây dựng rất khó khăn và việc ứng dụng cũng không mấy tiện lợi.

Để dễ hiểu và dễ ứng dụng, ta nghiên cứu biểu đồ phẳng và khi đó phải bỏ qua một số biến số.

Ví dụ: đối với hệ nước biển, vấn đề cần nghiên cứu chủ yếu là tổng hợp lợi dụng sau khi phơi muối, như vậy là chỉ nghiên cứu phần nước biển đã bão hoà NaCl. Do vậy, biểu đồ có thể chỉ cần thể hiện mối quan hệ giữa ba ion K_2^{2+}, SO_4^{2-}, Mg^{2+}. Và như vậy ta có thể dùng đồ thị tam giác đều – còn các ion Na_2^{2+}, Cl_2^{2-} và H_2O sẽ được tính toán dựa vào 3 ion trên.

2. Biểu đồ tam giác đều - biểu đồ khan hình 67:



Hình 67: Biểu đồ khan.

Giả dụ một dung dịch m có thành phần như sau: K_2^{2+} 10 đương lượng, SO_4^{2-} 20 đương lượng, Mg^{2+} 20 đương lượng. Cl_2^{2-} 25 đương lượng, Na_2^{2+} 15 đương lượng, H_2O 200 phân tử gam.

www.thuvien247.net

Để có thể biểu diễn điểm hệ m trên đồ thị tam giác đều ta cần chấp nhận tổng đương lượng ion gam của :

$K_2^{2+} + SO_4^{2-} + Mg^{2+}$ là 100% (tức tính theo hệ muối CE)

Như vậy, hàm lượng ion gam của K_2^{2+} trong hệ trên sẽ là: $\frac{10}{50}.100 = 20\%$.

Hàm lượng ion gam của Mg^{2+} sẽ là: $\frac{20}{50}.100 = 40\%$ và của SO_4^{2-} là $\frac{20}{50}.100 = 40\%$.

Tính hàm lượng ion (hoặc phân tử) của Na_2^{2+}, Cl_2^{2-}, H_2O theo gốc trên sẽ là:

Na_2^{2+}: $\frac{15}{50}.100 = 30\%$.

Cl_2^{2-}: $\frac{25}{50}.100 = 50\%$.

H_2O: $\frac{2000}{50}.100 = 4000$.

Dựa vào các số liệu trên, ta sẽ tìm được điểm m trên đồ thị. Thực ra, ba đỉnh của tam giác đều biểu diễn ba muối nguyên chất như:

Đỉnh Mg^{2+} có $SO_4^{2-} = K_2^{2+} = 0$ nên nó biểu diễn muối nguyên chất $MgCl_2$.

Đỉnh SO_4^{2-} có $Mg^{2+} = K_2^{2+} = 0$ nên nó biểu diễn muối nguyên chất Na_2SO_4.

Đỉnh K_2^{2+} có $SO_4^{2-} = Mg^{2+} = 0$ nên nó biểu diễn muối nguyên chất K_2Cl_2.

Căn cứ vào các số liệu đã cho trong bảng 17, ta lập được biểu đồ của hệ 5 muối - nước: Na^+, Mg^{2+}, $K_2^{2+}//Cl^-$, SO_4^{2-}, H_2O ở 25°C trên đồ thị tam giác đều (hình 68). Khi lập biểu đồ này, các quy tắc đã học ở các phần trước đều được ứng dụng. Trên biểu đồ ở 25°C này, ngoài NaCl còn tồn tại 13 muối xuất hiện ở dạng rắn - nên đồ thị có 13 khu vực tương ứng với 13 pha – phải rất chú ý trong từng khu vực ngoài muối đã ghi bão hoà luôn luôn phải có thêm NaCl bão hoà. Việc tìm điểm thành phần của các muối trên đồ thị cũng đơn giản- chỉ cần nhớ nguyên tắc là:

Bất kỳ muối gì, ta chỉ khảo sát có ba ion là: K_2^{2+}, Mg^{2+} và SO_4^{2-}, ta tính toán trên biểu đồ sẽ xác định được vị trí trên đồ thị.

Ví dụ: $MgSO_4.4H_2O$, $MgSO_4.5H_2O$, $MgSO_4.7H_2O$.

Trên đồ thị chúng chỉ thể hiện có một điểm- đó là điểm giữa của cạnh Mg^{2+} - SO_4^{2-} vì các muối trên chỉ có Mg^{2+} và SO_4^{2-} , trong số ba ion và số đương lượng ion của Mg^{2+} = số đương lượng của ion SO_4^{2-} ion SO_4^{2-} = ion Mg^{2+} =50 %

Một ví dụ khác: $KCl.MgSO_4.3H_2O$ thì chỉ xét có ba ion nên ɔ ion K_2^{2+}=20%, $Mg^{2+} = SO_4^{2-}$ = 40% và do đó điểm biểu diễn của nó là điểm Q.

www.thuvien247.net

Bảng 17: Hệ K_2^{2+}, Na_2^{2+}, Mg^{2+}// SO_4^{2-}, Cl_2^{2-}, H_2O, 25^{0}C

Điểm	Pha lỏng				Pha rắn
	$K_2^{2+} + Mg^{2+} + SO_4^{2-}$ = 100M				
	K_2^{2+}	Mg^{2+}	Na_2^{2+}	H_2O	
1	81,9	0,0	196,0	4070	Nc+Ns.3Ks+Kc
2	22,6	55,6	36,2	1510	Nc+Ns.3Ks+Kc+Ks.Mgs.6H_2O
3	20,5	58,6	28,2	1450	Nc+Kc+ Ks.Ms.4H_2O+Ks.Ms.6H_2O
5	11,3	12,3	11,3	1200	Nc+Kc+ Ks.Ms.4H_2O+Kc.Ms.3H_2O
7	6,6	88,0	3,6	1190	Nc+Kc+ Kc.Ms.3H_2O+Kc.Mc.6H_2O
8	7,7	92,3	5,4	1300	Nc+Kc+ Kc.Mc.6H_2O
9	41,5	0,0	238,5	4090	Nc+Ns+Ns.3Ks
10	17,8	33,6	104,1	2170	Nc+Ns+Ns.3Ks+Ns.Ms.4H_2O
11	0,0	45,6	142,0	2805	Nc+Ns+Ns.Ms.4H_2O
12	16,2	54,8	43,4	1560	Nc+Ns.3Ks+Ns.Ms.4H_2O+Ks.Ms.6H_2O
13	15,0	56,4	39,0	1480	Nc+Ns.Ms.4H_2O+Ks.Ms.6H_2O+Ks.Ms.4H_2O
14	8,9	69,4	12,0	1140	Nc+Ns.Ms.4H_2O+Ks.Ms.4H_2O+Ms.7H_2O
15	0,0	78,6	15,9	1305	Nc+Ns.Ms.4H_2O+Ms.7H_2O
16	7,7	71,0	10,0	1080	Nc+Kc.Ms.3H_2O+Ks.Ms.4H_2O+Ms.7H_2O
17	5,4	81,0	4,7	1060	Nc+Kc.Ms.3H_2O+Ms.7H_2O+Ms.6H_2O
18	0,0	87,4	21,7	1110	Nc+Ms.H_2O+Mgs.6H_2O
19	2,0	88,4	1,5	(980)	Nc+Kc.Ms.3H_2O+Ms.6H_2O+Ms.5H_2O
20	0,0	91,1	1,6	982	Nc+Ms.6H_2O+Ms.5H_2O
21	(1,3)	90,6	(1,3)	950	Nc+Kc.Ms.3H_2O+Ms.5H_2O+Ms.4H_2O
22	0,0	92,35	1,1	953	Nc+Ms.5H_2O+Ms.4H_2O
23	1,1	91,5	1,2	940	Nc+Kc.Mc.6H_2O+Kc.Mg.3H_2O+Ms.4H_2O
24	0,3	94,7	0,3	885	Nc+Kc.Mc.6H_2O+$MgCl_2$.6H_2O+Ms.4H_2O
25	0,2	99,8	0,15	957	Nc+Kc.Mc.6H_2O+$MgCl_2$.6H_2O
26	0,0	95,3	0,7	888	Nc+Mc.6H_2O+Ms.4H_2O

www.thuvien247.net

Lưu ý: Trên đồ thị loại này, quy tắc nối các đường thẳng hoàn toàn có thể sử dụng được.

3. Ứng dụng thực tế của đồ thị phẳng

Ví dụ : Cô đẳng nhiệt nước biển, đồng thời tính toán sự biến đổi về lượng của quá trình cô đó. Biết thành phần của nước biển là:

Bảng 18: Thành phần nước biển ở 25°C

Thành phần	%KL
H_2O	96,6555
Na_2^{2+}	1,020
Mg^{2+}	0,126
K_2^{2+}	0,037
Ca^{2+}	0,045
Cl^-	1,848
SO_4^{2-}	0,256
CO_3^{2-}	0,007
Br^-	0,006

Thử tính xem: khi cô đẳng nhiệt một tấn nước biển trên ở 25°C có đến điểm cận với hàm lượng không đổi thì dừng lại. Đối với một lượng nhỏ CO_3^{2-} Br^- bỏ qua, còn $CaSO_4$ đã được kết tinh tách ra ngay giai đoạn đầu của quá trình cô nên cũng không tính đến.

$$2NaCl + 2KCl + 2MgSO_4 \leftrightharpoons Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 2MgCl_2 \text{ , } H_2O, 25^0C$$

Với Nc : NaCl Kc : KCl

Ms : $MgSO_4$ Ns : Na_2SO_4

Mc : $MgCl_2$ Ks : K_2SO_4

Giải : Trong 1000 kg nước biển có thành phần đã cho trên

Đầu tiên ta phải tính ra kg ion hoặc kg phân tử (theo ion gam của các ion như sau: K_2^{2+} là 78,2; Na_2^{2+} là 46; Mg^{2+} là 24,32; Cl_2^{2-} là 70,92; SO_4^{2-} là 96 và H_2O là 18) .

Sau đó ta tính ra chỉ số giản đồ theo hệ CE, tức là tổng đương lượng kg ion của

$$K_2^{2+} + SO_4^{2-} + Mg^{2+} = 100\%.$$

Ta sẽ có bảng số liệu tổng hợp trên:

Từ kết quả trên ta xác định được điểm thành phần (điểm hệ) của nước biển như thành phần đã cho là m - nằm trong khu vực kết tinh của $Na_2SO_4.MgSO_4.4H_2O$ là muối dễ có hiện

www.thuvien247.net

tượng quá bão hoà trong dung dịch – nên trong thực tế khi cô đặc m thì muối kép trên không kết tinh mà sẽ trực tiếp kết tinh $MgSO_4.7H_2O$. Do vậy, khi cô đặc thì:

- Hệ vẫn là m
- Điểm dung dịch sẽ dịch chuyển theo $\overrightarrow{mn}$
- Điểm rắn sẽ dịch chuyển theo $\overrightarrow{S S'}$

Bảng 19. Kết quả cân bằng chất khi cô 1000 kg nước biển ở 25°C

Thành phần / Ion	% Khối lượng	Số kg ion (kg phân tử)	Hàm lượng các ion tính theo tổng đương lượng kg ion của $K_2^{2+} + SO_4^{2-} + Mg^{2+}$ = 100%	Ghi chú
H_2O	96,65	53,7	73760	Theo đề : $K_2^{2+} + SO_4^{2-} + Mg^{2+}$ = 0,07286 kg ion
Na_2^{2+}	1,02	0,222	305	
K_2^{2+}	0,037	0,00473	6,5	
Cl_2^{2-}	1,8480	0,2615	359,2	
Ca^{2+}	0,0445	0,0111		Tạo thành $CaCO_3$
CO_3^{2-}	0,007	0,00117		
SO_4^{2-}	0,256	0,02667 (0,01674)	22,9	Tạo thành $CaSO_4$
Br_2^{2-}	0,006	0,000376	70,6	Tạo thành $MgBr_2$
Mg^{2+}	0,126	0,05177 (0,051394)		

Các số liệu của các điểm liên quan đến quá trình tính toán trên đồ thị là điểm 14, 15, 16, 17, 18. Có thể tìm thấy ở bảng số liệu đã cho.

Toàn bộ quá trình cô đặc có thể phân thành bốn giai đoạn :

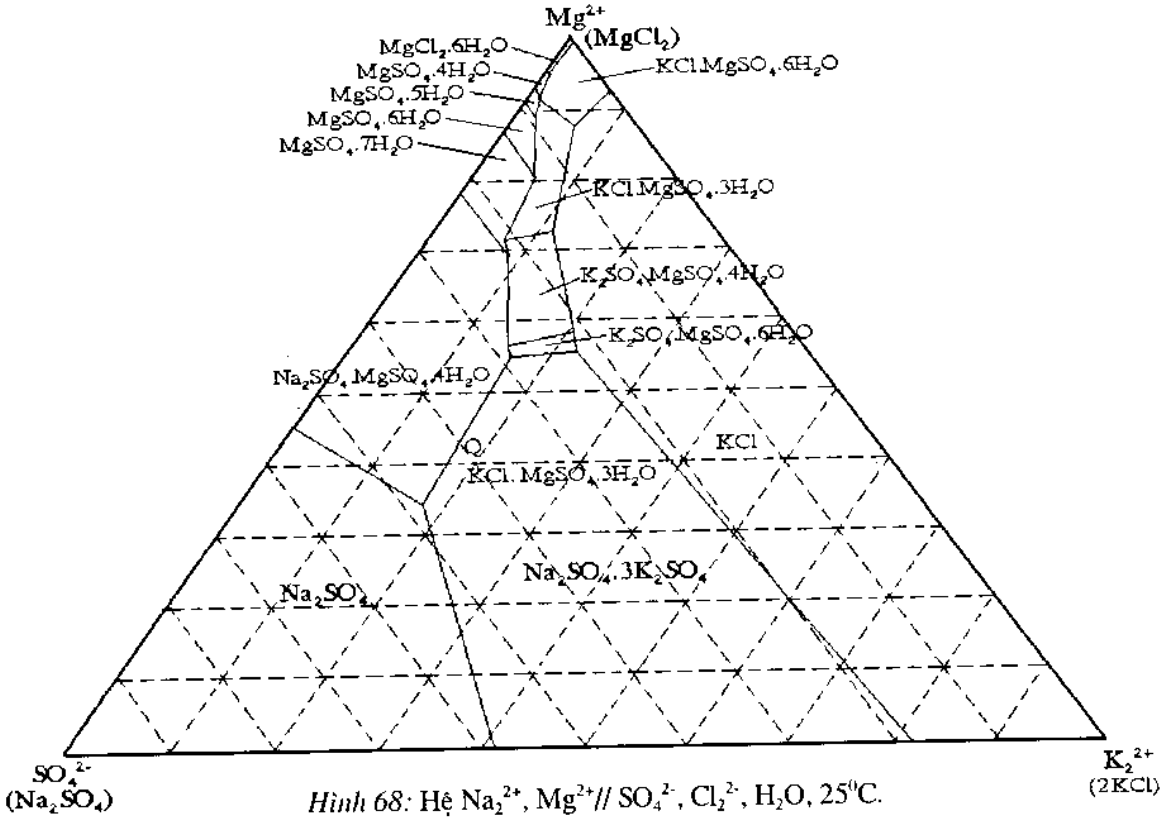
Giai đoạn 1: cô tách nước

Giai đoạn 2: cô tách nước và NaCl kết tinh.

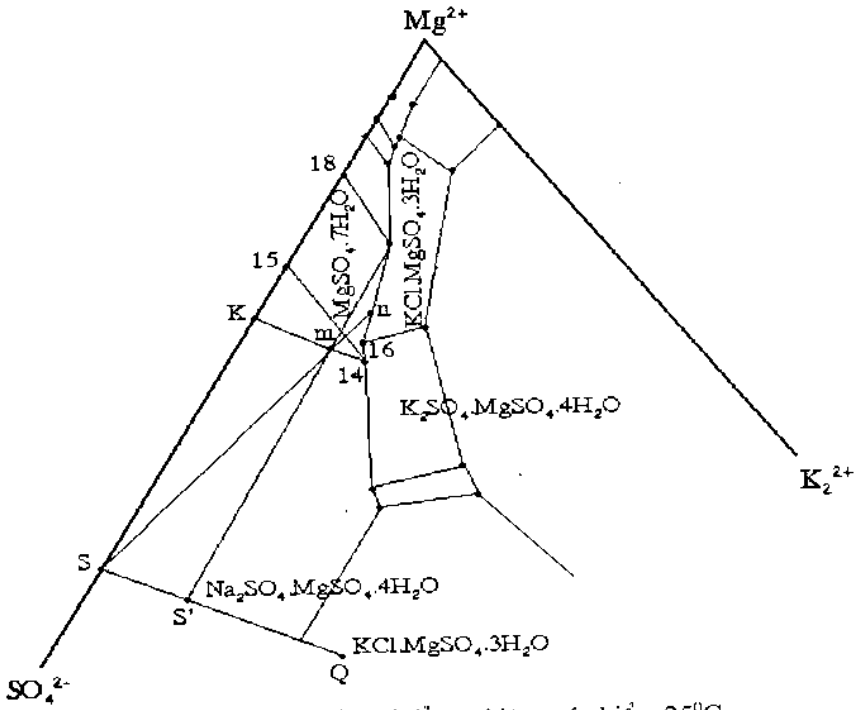
Giai đoạn 3: cô tách nước, NaCl và $MgSO_4.7H_2O$ cùng kết tinh.

Giai đoạn 4: cô tách nước, NaCl + $MgSO_4.7H_2O$ + $KCl.MgSO_4 3H_2O$ cùng kết tinh.

www.thuvien247.net



Hình 68: Hệ Na_2^{2+}, Mg^{2+}// SO_4^{2-}, Cl_2^{2-}, H_2O, 25^{0}C.



Hình 69: Bốc hơi đẳng nhiệt nước biển, 25^{0}C.

www.thuvien247.net

Vì rằng biểu đồ chỉ biểu diễn mối quan hệ hàm lượng của K_2^{2+}, Mg^{2+}, SO_4^{2-} nên hai giai đoạn của quá trình cô trên đồ thị không thể hiện được. Nên để tính toán lượng muối kết tinh tách ra của giai đoạn này có lúc phải dùng các số liệu của bảng hoà tan và có lúc phải dùng số liệu thực nghiệm.

Giai đoạn 1: Cô tách nước, NaCl vừa đạt bão hoà. Điểm hệ và điểm lỏng dung dịch đều là m. Ta có thí nghiệm đã đạt được thành phần của pha lỏng là:

H_2O	K_2^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Na_2^{2+}	Cl_2^{2-}
6050	6,7	70,5	22,8	305	359,4

Khi tính toán hàm lượng các ion đều được tính theo đơn vị muối CE (theo gốc K_2^{2+} + Mg^{2+} +SO_4^{2-} =100)

Tức là lượng trong một đương lượng gam tổng ba ion trên gọi là 1 CE

Lượng nước bay hơi giai đoạn 1 = $\frac{73760-6050}{100}$ .0,07286 kmol (tức 887,35 kg)

Lượng H_2O còn lại trong hệ: 53,7 - 49,3 = 4,4kg phân tử, (tức 79,2kg).

Giai đoạn 2: H_2O bay hơi, NaCl kết tinh, $MgSO_4.7H_2O$ vừa đạt bão hoà. Đồ thị vẫn chưa thể hiện được - điểm hệ và lỏng vẫn là m. Muốn tính được lượng nước bay hơi và NaCl kết tinh cần phải biết được thành phần pha lỏng khi $MgSO_4.7H_2O$ vừa đạt bão hoà. Hàm lượng pha lỏng m của K_2^{2+}, Mg^{2+}, SO_4^{2-} đọc được trên đồ thị. Để biết được hàm lượng của Na_2^{2+} (hoặc Cl_2^{2-}) và H_2O có thể đưa vào các điểm lân cận m để tìm như sau:

- Kéo dài đường 14m gặp đường Mg^{2+} SO_4^{2-} tại K.

- Từ hàm lượng Na_2^{2+} và H_2O của hai điểm 15 và 18 ta ngoại suy được hàm lượng Na^{2+} và H_2O của K.

- Nội suy từ K và 14: 14→m←K ←18

↑

15

sẽ được hàm lượng Na_2^{2+}, H_2O của điểm m.

Kết quả cụ thể liệt kê trong bảng sau:

Hàm lượng / Điểm	Na_2^{2+}	H_2O	Hàm lượng / Điểm	Na_2^{2+}	H_2O
18	4,7	1110	K	23,3	1433
15	15,9	1305	14	12,0	1140
			M	14,8	1214

www.thuvien247.net

Và thành phần pha lỏng m khi $MgSO_4.7H_2O$ vừa đạt bão hoà là:

H_2O	K_2^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Na_2^{2+}	Cl_2^{2-}
1214	6,5	70,6	22,9	14,8	69

Chú ý: $Cl_2^{2-} = (Na_2^{2+} + Mg^{2+} + K_2^{2+}) - SO_4^{2-}$

Nếu theo thí nghiệm xác định thì thành phần của lỏng khi $MgSO_4.7H_2O$ vừa đạt bão hoà sẽ là:

H_2O	K_2^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Na_2^{2+}	Cl_2^{2-}
1100	6,3	70,1	22	13	67,4

Dựa vào số liệu trên ta sẽ tính được lượng nước bay hơi và NaCl kết tinh. Ví dụ, ta tính theo số liệu thí nghiệm:

$$\text{Lượng nước bay hơi} = \frac{6050 - 1100}{100}.0,07268 = 3,6 \text{ kmol (tức 64,8 kg)}$$

$$\text{Lượng } Na_2Cl_2 \text{ kết tinh} = \frac{305 - 13}{100}.0,07268 = 0,212 \text{ kmol (tức 24,8 kg)}$$

Hàm lượng tuyệt đối của các ion và các phân tử (tính bằng kg ion hoặc kg phân tử) của dung dịch còn lại.

H_2O:4,4 – 3,6 = 0,8kg phân tử

Na_2^{2+}0,222 – 0,212= 0,01kg ion

Cl_2^{2-}0,2615 – 0,212= 0,0495kg ion

Các ion K_2^{2+}, Mg^{2+}, SO_4^{2-} không thay đổi.

Giai đoạn 3: H_2O bay hơi, Na_2Cl_2 và $MgSO_4.7H_2O$ kết tinh.

$KCl.MgSO_4.3H_2O$ bắt đầu bão hoà. Khi đó điểm rắn là S (tương ứng $Mg^{2+} = SO_4^{2-} = 50\%$).

Điểm lỏng từ m dịch chuyển về n trên đường 17-16. Thành phần của điểm n đọc được trên đồ thị là :

K_2^{2+} 7%; Mg^{2+} 73%; SO_4^{2-} 20%

H_2O và Na_2^{2+} có thể nội suy từ hai điểm 16 và 17

Điểm	Na_2^{2+}	H_2O
16	10	1080
17	4,7	1060
n	9,1	1077

www.thuvien247.net

Trong giai đoạn này K_2^{2+} là cấu tử vẫn chưa biến đổi (chưa kết tinh tách ra ở dạng rắn)

a. Tính lượng theo nước biến thiên (H_2O bay hơi và H_2O kết tinh)

Lượng nước còn trong lỏng n = $\frac{1077.0,00473}{7}$ = 0,728 kg phân tử

Như vậy trong giai đoạn này lượng nước thay đổi là: 0,8 – 0,728 = 0,072kg phân tử

b. Lượng Na_2Cl_2 kết tinh

Lượng Na_2^{2+} còn trong pha lỏng n = $\frac{0,0473.9,1}{7}$ = 0,00615 kg ion

Nên lượng Na_2Cl_2 kết tinh: 0,01 – 0,00615 = 0,00385 kg phân tử (tương đương 0,45kg).

Và Cl_2^{2-} còn lại trong pha lỏng n là:

0,045 – 0,0385 = 0,0465 kg ion

c. Tính lượng $MgSO_4.7H_2O$ kết tinh

Lượng SO_4^{2-} trong lỏng n = $\frac{0,0473.20}{7}$ = 0,0135 kg ion

- Lượng SO_4^{2-} kết tinh = lượng Mg^{2+} kết tinh

= 0,01674 – 0,0135 = 0,00324kg ion

- Lượng $MgSO_4$ kết tinh là: 0,00324 kg phân tử.

- Lượng H_2O kết tinh là: 0,00324 . 7 = 0,002268 kg phân tử

(Vì $MgSO_4.7H_2O$ kết tinh là 0,00324kg phân tử (tức 0,872 kg))

Do vậy lượng nước bay hơi là : 0,072 – 0,02268 = 0,04932kg phân tử (0,88kg)

Hàm lượng tuyệt đối của các ion và phân tử trong lỏng n là:

H_2O	K_2^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Na_2^{2+}	Cl_2^{2-}
0,728	0,0473	0,04815	0,0135	0,00615	0,04565

Đơn vị là kg ion và kg phân tử.

Giai đoạn 4: H_2O bay hơi: NaCl, $MgSO_4.7H_2O$, KCl. $MgSO_4.3H_2O$ cùng kết tinh, pha lỏng đạt điểm bão hoà chung 17 tức là $MgSO_4.6H_2O$ cũng vừa đạt bão hoà. Pha rắn từ S dịch chuyển theo SQ đến S'. Trong giai đoạn này tất cả các cấu tử đều có sự thay đổi về lượng - nên ta dùng phương pháp cân bằng vật chất đến tính toán.

$Ln \rightarrow L17 + NaCl\downarrow + MgSO_4.7H_2O\downarrow + KCl.MgSO_4.3H_2O\downarrow$

www.thuvien247.net

$$Ln \left| \begin{array}{l} H_2O : 0{,}72800 \\ K_2^{2+} : 0{,}00473 \\ Mg^{2+}: 0{,}04815 \\ SO_4^{2-}: 0{,}01350 \\ Na_2^{2+}: 0{,}00615 \\ Cl_2^{2-} : 0{,}04565 \end{array} \right| \rightarrow f.L_{17} \left| \begin{array}{l} H_2O : 1060 \\ K_2^{2+} : 5{,}4 \\ Mg^{2+} : 81{,}1 \\ SO_4^{2-} : 13{,}6 \\ Na_2^{2+} : 4{,}7 \\ Cl_2^{2-} : 77{,}5 \end{array} \right| + \left| \begin{array}{l} H_2O : x \\ K_2^{2+} : y \\ Mg^{2+} : z \\ SO_4^{2-} : u \\ Na_2^{2+} : v \\ Cl_2^{2-} : w \end{array} \right| + tH_2O$$

Lập các phương trình cân bằng vật chất riêng:

H_2O : $1060\,f + x + = 0{,}728$ (1)

K_2^{2+} : $y + 5{,}4f = 0{,}00473$ (2)

Mg^{2+} : $81f + z = 0{,}04815$ (3)

SO_4^{2-} : $13{,}6f + u = 0{,}01350$ (4)

Na_2^{2+} : $4{,}7f + v = 0{,}0615$ (5)

Cl_2^{2-} : $28377{,}5f + w = 0{,}04565$ (6)

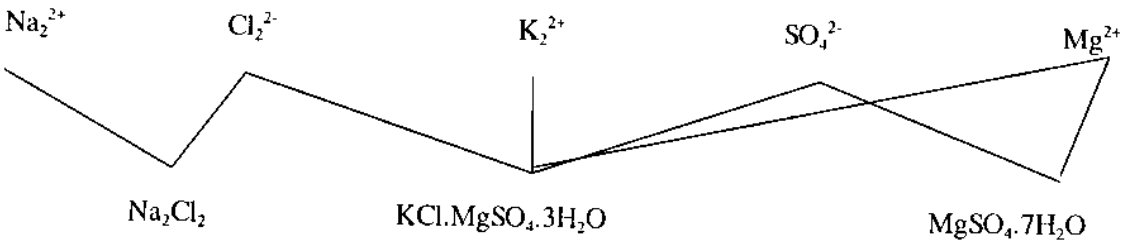
Từ pha rắn cùng kết tinh tách ra có phương trình cân bằng $z = u$ (7)

Giải hệ phương trình trên ta sẽ thu được kết quả ở bảng sau:

Bảng 20. Kết quả cân bằng chất giai đoạn 4

Ion	Hàm lượng ion kết tinh (kg ion)	Hàm lượng ion còn lại trong lỏng 17	
		Kg ion	kg
K_2^{2+}(y)	0,00195	0,00278	0,218
Mg^{2+}(z)	0,00648	0,04167	1,015
SO_4^{2-}(u)	0,00648	0,00702	0,675
Na_2^{2+}(v)	0,00371	0,00244	0,112
Cl_2^{2-}(w)	0,00566	0,03999	2,840

Các ion đã kết tinh có thể tập hợp lại như sau:



www.thuvien247.net

Từ đó ta có được lượng muối đã kết tinh tuần tự là:

Na_2Cl_2 : 0,00371kg phân tử (0,434kg)

- K_2Cl_2 : 0,00195kg phân tử
- $MgSO_4$:0,0039kg phân tử
- H_2O kết tinh 0,00117kg phân tử (vì 0,0039.3 = 0,0117)

→ $KCl.MgSO_4.3H_2O$: 0,0039kg phân tử (0,970kg)

- $MgSO_4$ 0,00258kg phân tử (vì lượng Mg2+ là 0,00648 - lượng Mg đã kết tinh (0,0039) = 0,00258)
- H2O kết tinh 0,00258.7 = 0,01806kg phân tử

→ MgSO4.7H2O: 0,00258kg phân tử (0,634kg).

Lượng nước bay hơi có thể tính theo phương trình (1)

$$t = 0,728 - 1060f - x$$

Từ phương trình (2) ta tìm được

$$f = (0,00473 - y) : 5,4$$

$$= (0,00473 - 0,00195) : 5,4 = 0,00278 : 5,4$$

$$x = 0,0117 + 0,01806 = 0,02976$$

đem f và x thay vào trên ta sẽ được t = 0,515 kg phân tử (2,72 kg)

Toàn bộ quá trình cô 1000 kg nước biển đẳng nhiệt ở 25°C có thể tổng kết thành bảng quan hệ về lượng (kg) sau:

Bảng 21. Quan hệ lượng khi cô đẳng nhiệt ở 25°C 1000 kg nước biển

Gia đoạn	Lượng H_2O bay hơi	NaCl KT	$MgSO_4.7H_2O$ KT	KCl. $MgSO_4.3H_2O$ KT	Điểm thành phần dung dịch
1	887,35	-	-	-	m
2	64,80	24,800	-	-	m
3	0,88	0,450	0,782	-	n
4	2,72	0,434	0,634	0,97	17

www.thuvien247.net

Chương VI: CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT NaCl TỪ NƯỚC BIỂN
(Gọi chung là công nghệ sản xuất muối biển)

I. ĐẶC ĐIỂM CỦA SẢN XUẤT MUỐI BIỂN

Gọi là phơi nước biển để sản xuất NaCl là quá trình lợi dụng năng lượng do sức nóng của ánh nắng, sức gió và độ khô của không khí để làm bay hơi nước trong nước biển tạo kết tinh NaCl. Nó là một sự kế thừa quá trình đốt nước biển tạo muối của thời cổ đại. Quá trình phơi muối có liên quan rất mật thiết với các quy luật của tự nhiên về nồng độ nước biển - về quy luật của nắng gió, độ ẩm, thời vụ - về địa hình và cấu tạo của chất đất...

Như vậy, các điều kiện tự nhiên là vô cùng quan trọng để có thể sản xuất được muối.

Để có thể sản xuất được muối tất nhiên phải có được:

- Sự cung cấp được nước biển có nồng độ tương đối cao.

- Phải có điều kiện công nghệ thích nghi cho sản xuất: lượng bốc hơi lớn - lượng mưa ít - mùa khô rõ rệt và kéo dài.

- Có đất phẳng và rộng - chất đất có độ thẩm thấu thấp

II. NHIỆM VỤ CỦA QUÁ TRÌNH NGHIÊN CỨU SẢN XUẤT MUỐI BIỂN

Nguyên tắc chung của sản xuất muối biển là một loại sản xuất luôn phải đấu tranh với các quy luật của tự nhiên – phải lợi dụng quy luật của tự nhiên để giảm một cách tối thiểu các tổn thất – muốn vậy phải nắm được các quy luật của tự nhiên.

Nguyên liệu để sản xuất là nước biển - mà bản thân nước biển cũng có quy luật của nó.

Thiết bị là đất đai- đất đai cũng có quy luật của nó. Làm sao kết hợp được sự biến thiên của đất và nước biển cùng với sự biến thiên của khí hậu để có thể làm bốc hơi tạo muối. Đó là nhiệm vụ của phần giáo trình này.

III. CÔNG NGHỆ NẠP NGUYÊN LIỆU

1. Yêu cầu cơ bản của công nghệ nạp nguyên liệu đối với sản xuất muối biển

Nước biển là nguyên liệu chính để sản xuất NaCl nhưng nó chưa phải là nguyên liệu trực tiếp làm ra muối – mà phải qua một quá trình làm bốc hơi một lượng nước lớn mới có thể kết tinh tạo ra NaCl.

Vì vậy, cần phải có một lượng lớn nước biển để thường xuyên sản xuất là rất quan trọng.

www.thuvien247.net

Yêu cầu cơ bản của công nghệ nạp nguyên liệu là:

Phương pháp phải thật đơn giản

Nồng độ phải cao, ít bùn cát

Số lượng phải đủ.

Nồng độ nước biển lớn sẽ giảm bớt một lượng lớn nước cần bay hơi khi cô và sẽ giảm diện tích đáng kể của thiết bị bay hơi. Cụ thể:

$100m^3$ nước biển 1^0Be cô lên 2^0Be cần bay hơi $53,86m^3 H_2O$

Cô từ 2^0Be lên tiếp 3^0Be cần bay hơi $16,88m^3H_2O$

Cô từ 3^0Be lên 25^0Be cần bay hơi $26,46m^3H_2O$

Như vậy, để đạt được cùng một lượng nước biển bão hoà muối (25^0Be) thì lượng H_2O cần phải bay hơi của nước biển 1^0Be lớn hơn nước biển 3^0Be là $\frac{70,74}{26,46} \cong 3,7$ lần

Về diện tích thiết bị bốc hơi:

Nếu nước biển 1^0Be để sản xuất ra nước muối bão hoà $2,7m^3$ cần diện tích là 1ha. Thì nước biển 2^0Be để sản xuất ra nước muối bão hoà $2,7m^3$ chỉ cần 1/2 của 1ha.

2. Nồng độ nước biển và quy luật biến hoá của nó

a. Khái niệm về nồng độ nước biển:

Nước biển có vị mặn và đắng chứng tỏ có hoà tan các muối vô cơ nằm dưới dạng các ion.

Thành phần các loại muối chủ yếu cấu thành nước biển gồm các anion là: Cl^-, SO_4^{2-}, B^{3-}, F^-, HCO_3^-, Br^- và các cation là Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^+, Sr^{2+}, cho đến nay đã xác định được trong nước biển có trên 90 loại muối.

Nồng độ của nước biển thay đổi theo địa lý nhưng tỷ lệ thành phần giữa các loại muối luôn luôn cố định.

Bảng 22. Hàm lượng ion chủ yếu có trong nước biển

Thành phần	%KL	Thành phần	%KL
Cl^-	55,07	H_3BO_3	0,07
Br^-	0,19	Mg^{2+}	3,69
SO_4^{2-}	7,68	Ca^{2+}	1,16
CO_3^{2-}	7,68	Sr^{2+}	0,04
HCO_3^-	0,41	K^+	1,10
F^-	0	Na^+	30,61

www.thuvien247.net

Như vậy, trong nước biển thành phần chủ yếu và nhiều nhất là Cl^- >55%, kế đến là Na^+ >30% tổng các muối và mục tiêu chủ yếu của công nghiệp sản xuất muối là lấy được NaCl (thực ra nói sản xuất muối là nói tổng tất cả các loại muối do các ion trên tạo thành). Gọi nồng độ muối chỉ nồng độ tổng các muối có trong nước biển.

Tỷ lệ giữa các ion chủ yếu có trong nước biển:

Na/Cl (+Br) = 0,5549; SO_4/Cl (+Br) = 0,1395; Mg/Cl (+Br)0,06801; Ca/Cl (+Br) = 0,02095; K/Cl (+Br) = 0,02029; Br/Cl = 0,00340; B/Cl(Br) = 0,000233~0,000248

Để dễ lý giải hàm lượng muối trong nước biển, ta kết hợp các ion có trong nước biển lại thành các loại muối sau:

Bảng 23. Hàm lượng các loại muối trong nước biển

Loại muối	Hàm lượng gam (g/1000g nước biển)	%
NaCl	27,231	77,758
$MgCl_2$	3,807	10,876
$MgSO_4$	1,658	4,737
$CaSO_4$	1,266	3,600
K_2SO_4	0,863	2,465
$CaCO_3$	0,123	0,345
$MgBr_2$	0,026	0,217
Tổng	35,000	100,000

Ngoài thành phần chủ yếu trên, trong nước biển còn chứa nhiều nguyên tố vi lượng.

Phương pháp biểu thị nồng độ:

Phần muối trung bình trong nước biển đại dương là $35^0/_{00}$, có tỷ trọng ở 0^0C so với nước nguyên chất 4^0C là 1,027 thường được viết: $d_4^0 = 1,027$

Nói nồng độ là nói lượng chất tan chứa trong dung dịch tính theo phần trăm khối lượng, phần mol, phần đương lượng.

Nước biển, nước mặn... là một loại dung dịch phức nên nói nồng độ nước biển, nồng độ nước mặn thực chất là chỉ toàn bộ lượng cac chất trong dung dịch.

Thông thường thì nồng độ nước biển và nước mặn được thể hiện theo các phương thức sau: phần trọng lượng, phần trọng lượng theo thể tích - tỷ trọng - còn trong sản xuất nồng độ thường được đo bằng độ Bôme(^{0}Be) - một loại tỷ trọng kế.

www.thuvien247.net

Bôme tỷ trọng kế là tỷ trọng kế có chia độ với nước nguyên chất ở 15°C là 0 và axit sunfuric tỷ trọng1,8429 là 66°. Tỷ trọng kế Bôme có số đo thay đổi theo nhiệt độ: dung dịch sai khác 1°C thì độ Bôme sai khác 0,048°Be.

Ngoài các cách biểu diễn nồng độ nước biển dựa trên nồng độ tính theo lượng ion, phân tử của chất tan còn có những cách quy định về nồng độ theo chuyên ngành khác. Ví dụ: trong sản xuất muối có khái niệm về độ muối và độ clo.

Bảng 24. Quan hệ giữa độ Bôme và tỷ trọng

Tên	Tiêu chuẩn chế tạo	Nhiệt độ đo	Công thức hoán đổi	
			Lỏng nặng hơn H_2O	Lỏng nhẹ hơn H_2O
Bôme kế axit	Nước nguyên chất 0°Bc, axit sunfuaric tỷ trọng 1,8429 là 66°Be	15°C	$d = \frac{144,3}{144,3-{}^{0}Be}$	$d = \frac{144,3}{144,3-{}^{0}Be}$
Bôme kế muối	Nước nguyên chất 0°Be	12,5°C	$d = \frac{144,3}{144,3-{}^{0}Be}$	$d = \frac{144,3}{144,3-{}^{0}Be}$
	Dung dịch NaCl 10% là 10,746°Be	15°C	$d = \frac{145}{145-{}^{0}Be}$	$d = \frac{145}{145-{}^{0}Be}$

Thành phần nước biển phức tạp, không thể dùng phương pháp phân tích trực tiếp để xác định lượng muối tổng ở trong một mẫu nước biển nhưng bất luận lượng tuyệt đối của các muối trong mẫu lớn bé thế nào thì tỷ lệ tương đối giữa các thành phần chủ yếu như trên đã nói là không đổi, dựa vào quy luật đó – ta có định nghĩa về độ muối như sau:

Độ muối ký hiệu là $S^0/_{00}$ là số gam toàn bộ các hợp chất rắn chứa trong 1000g nước biển với điều kiện là số gam của toàn bộ chất rắn này phải bao gồm cả hợp chất clorua đã chuyển từ cacbonat cùng với brom và iot cũng chuyển thành clo cùng với tất cả các hợp chất hữu cơ cũng đã được clo hoá thành hợp chất clo.

Nhưng trong thực tế phân tích – một bộ phận clo bị phân huỷ là không tránh khỏi – nên các kết quả xác định được về độ muối thường nhỏ hơn tổng lượng các ion các muối trọng nước biển.

Về cách xác định độ muối cũng quá phức tạp - độ tin cậy khó (vì mẫu trước rất khó trùng hợp với mẫu sau), vì vậy, hiện nay rất ít sử dụng độ muối mà lợi dụng tỷ lệ thành phần các ion bất biến để xác định độ clo thay cho độ muối (độ clo ký hiệu là $^0/_{00}$)

www.thuvien247.net

Quan hệ giữa độ muối và độ clo tính theo công thức sau:

$$S^0/_{00} = 0,030 + 1,8050\ Cl^0/_{00}$$

$Cl^0/_{00}$ chính là lượng clo (g) chứa trong 1000g nước biển với điều kiện brom và iốt cũng coi là clo (số g clo, brom, iot có trong 1000g nước biển)

Người ta quy định nước biển tiêu chuẩn là nước biển có độ clo(Cl) = 19,3810 với lượng bạc ($Ag^0/_{00}$) định phân được là 58,99429gam và ghi như sau:

$$Cl = 19,3810/58,99429\ Ag^0/_{00} = 0,3285233\ Ag^0/_{00}$$

Căn cứ vào quan hệ này, sẽ có định nghĩa mới về độ clo của nước biển tiêu chuẩn: số gam clo trong 1000g nước biển – mà số gam clo này phải được định phân bởi 58,99429gam bạc(Ag). Hoá nước biển nói chung đều dùng hàm lượng trong một đơn vị thể tích để biểu thị - để tiện việc so sánh người ta cũng định ra độ clo thể tích.

Độ clo thể tích là lượng vật chất (tính bằng gam) tương đương với độ clo của nước biển ở 20^0C trong một đơn vị thể tích nước biển. Như vậy, độ clo thể tích = độ clo nhân với khối lượng riêng của nước biển ở 20^0C (mật độ của nước biển ở 20^0C)

Bảng 25. Quan hệ giữa độ clo và độ clo thể tích

Độ $clo^0/_{00}$	15,00	16,00	17,00	18,00	19,00	20,00	21,00
Độ clo thể tích g/l	15,28	16,37	13,37	18,41	19,46	20,51	21,57
Sai số	0,28	0,32	0,37	0,41	0,46	0,51	0,57

3. Sự biến thiên nồng độ của nước biển

Tỷ lệ về thành phần các muối trong nước biển là cố định- nhưng nồng độ sẽ có sự cao thấp tuỳ nơi, tuỳ lúc.

Các yếu tố khách quan làm biến đổi nồng độ là :

- Điều kiện địa lý (chủ yếu là sự khác biệt vĩ độ)

- Các điều kiện khí tượng, hoàn cảnh địa lý : xa, gần bờ; hải lưu và bão lụt...

Sự cao thấp của nồng độ nước biển có ảnh hưởng rất lớn đến việc vận dụng khí hậu thiên nhiên để sản xuất muối.

Các yếu tố ảnh hưởng có tính chất thường xuyên là:

- tác dụng làm nhạt: mưa, nước ngọt do sông đổ ra, hiện tượng lũ lụt...;

- tự bốc hơi nước: chủ yếu do độ ẩm không khí và tốc độ gió, nhiệt độ không khí quyết định- ảnh hưởng rất lớn đến quá trình bốc hơi chế tạo muối.

- Tác dụng của đóng băng và băng tan: nước biển đóng băng thì hàm lượng muối trong dung dịch còn lại tăng cao và hàm lượng muối giảm khi băng tan.

www.thuvien247.net

- tác dụng của sự vận động nước biển,

- thuỷ triều: triều dâng sẽ làm nước biển có nồng độ cao ở ngoài khơi di chuyển vào vịnh và ven bờ;

- nồng độ nước biển ở hai phía của dòng thuỷ triều sẽ có nồng độ khác nhau;

- nồng độ nước của hai phía cửa sông cũng khác nhau. Thông thường nồng độ muối của nước biển ở hai phía của dòng sông thường sai khác nhau 6%;

- nồng độ đầu và cuối của thuỷ triều cũng khác nhau;

- hải lưu: sự đối lưu của nước biển giữa các khu vực khác nhau sẽ làm cho nồng độ nước biển thay đổi

Do các tác động nói trên mà nước biển ở các vùng vịnh có sự biến thiên tương đối lớn từ $25^0/_{00}$ - $33^0/_{00}$. Thời vụ và độ sâu của tầng nước biển cũng có ảnh hưởng đến sự thay đổi nồng độ trên.

4. Quy luật vận động của thuỷ triều nước biển

a. Hiện tượng thuỷ triều

Ven biển cứ 24 giờ 50phút lại có hai lần nước lên và hai lần nước rút- hiện tượng có tính chu kỳ như vậy được gọi là thuỷ triều. Thông qua thời gian dài thực tiễn con người đã nắm được quy luật và nguyên nhân tạo thuỷ triều.

- Ở bất kỳ vùng biển nào cũng cứ 12h25' xuất hiện một lần triều lên, sau 6h 12,5' triều cao sẽ bắt đầu xuống . Cứ 24h50' nước biển sẽ dâng cao hai lần và xuống thấp hai lần.

- Mỗi tháng sẽ có hai lần triều lên cao nhất và triều xuống thấp nhất..

Triều cao nhất thường vào ngày 2, 3 đầu tháng (âm lịch) và trước một hoặc hai ngày sau ngày rằm hàng tháng. Thông thường triều lớn đầu tháng cao hơn triều lớn giữa tháng.

- Một năm có hai lần triều cực to: một đầu năm vào ngày giữa xuân, một cuối năm vào ngày giữa thu.

- Sự chênh lệch giữa triều cao và triều thấp ở cùng một địa điểm là cố định- còn giữa các vùng khác nhau có thể thay đổi.

- Thời khắc thuỷ triều dâng và rút phụ thuộc vào vĩ độ, độ sâu và địa hình của vùng vịnh. Thuỷ triều sẽ hơi giảm (nhỏ) ở vĩ độ lớn, nước biển càng sâu, triều càng lớn, vùng vịnh có hình phễu sự lên xuống của thuỷ triều sẽ rõ ràng.

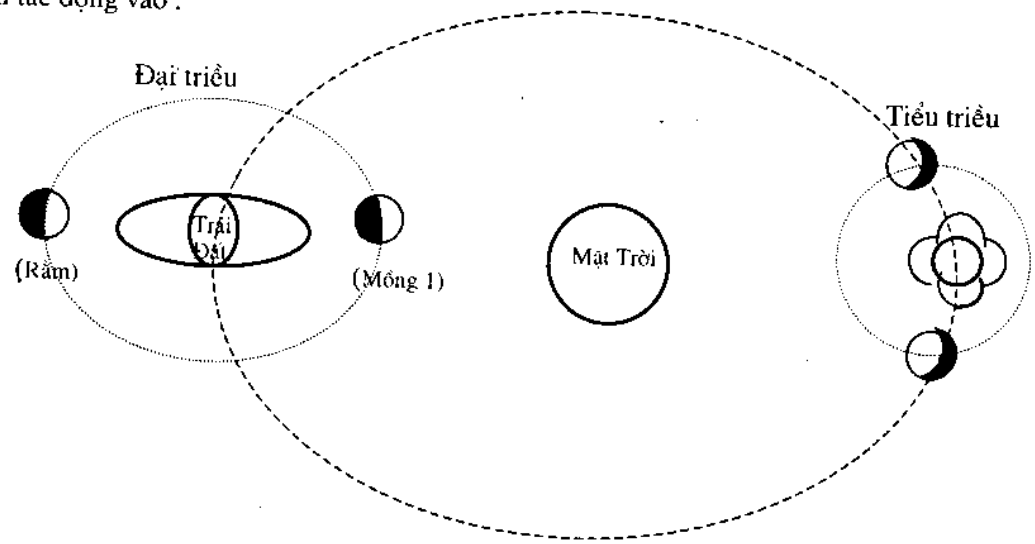
Như vậy, để nước biển vận động tạo thuỷ triều cần phải có lực tác động lên nước biển - nên ta xét:

www.thuvien247.net

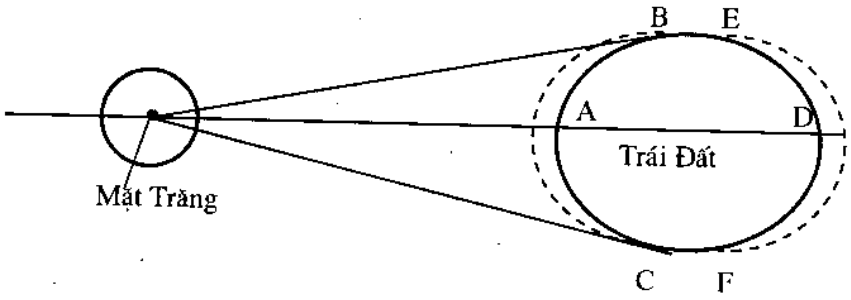
b. Nguyên nhân hình thành thuỷ triều

Hiện tượng thuỷ triều chính là sự chống lại sự thay đổi trọng lực của nước biển.

Động lực để thúc đẩy sự vận động của nước biển (lực thuỷ triều)đương nhiên phải do bên ngoài tác động vào .



Hình 70: Mối quan hệ giữa Mặt Trăng, Mặt Trời, Trái Đất và thuỷ triều.



Hình 71: Thuỷ triều lớn tương ứng với vị trí Mặt Trăng và Trái Đất.

Mà gần Trái Đất nhất chính là Mặt Trăng sau đó là Mặt Trời – người ta thấy tuần trăng và thuỷ triều có liên quan rất mật thiết với nhau.

Sự tác động của Mặt Trăng và Mặt Trời lên vỏ Trái Đất đã tạo nên một lực trường biến thiên có tính chu kỳ, chính nó đã tạo nên sự lên xuống có chu kỳ của thuỷ triều.

A lực hút lớn nhất, BC lực hút nhỏ hơn A vì 3C xa Mặt Trăng hơn A. Khi phần mặt đất gần Mặt Trăng nhất thì thuỷ triều lên.

D lực hút nhỏ nhất nhưng lực ly tâm lại lớn nhất, EF lực ly tâm nhỏ hơn (nhưng vẫn lớn hơn lực hút) nên EF triều lên. Khi mặt đất xa Mặt Trăng nhất (EF) do tác dụng của lực ly tâm của quả đất quay lớn nên thuỷ triều lên.

www.thuvien247.net

5. Thao tác nạp liệu (lấy nước biển)

Thuỷ triều sẽ biến thiên do ảnh hưởng của thiên thể (Mặt Trăng, Mặt Trời, các vì sao và các vật thể trong vũ trụ) của khí tượng và của địa hình.

Đại thể có thể phân thành hai loại lớn là: Triều thiên thể và triều khí tượng (các ảnh hưởng trên thì thiên thể là ảnh hưởng chủ yếu). Ảnh hưởng của địa hình là bất biến. Ảnh hưởng của thiên thể có thể dự đoán được. Còn ảnh hưởng của khí tượng thuỷ văn không thể dự đoán trong thời gian dài được. Các nhân tố khí tượng ảnh hưởng đến thuỷ triều gồm có:

- *Khí áp*: Khí áp cao thấp ảnh hưởng đến độ cao thấp của mức nước biển. Nếu chỉ tính riêng của ảnh hưởng khí áp thì : khí áp giảm 1mmHg thì nước biển sẽ dâng cao 13mm.

- *Sức gió*: Hướng thổi, tốc độ gió, thời gian gió thổi của gió biển và gió lục địa đều ảnh hưởng lượng triều, thời điểm triều lên và triều hạ, hướng của dòng triều và tốc độ lên xuống của thuỷ triều.

- *Các nhân tố khí tượng và hải dương khác:* nhiệt độ không khí, nhiệt độ nước biển, mật độ nước biển đều có ảnh hưởng đến mức thuỷ triều, nồng độ nước biển thay đổi theo mùa.

6. Việc nạp liệu

Chủ yếu là xác định thời điểm triều lớn để lấy nước biển dự trữ cho sản xuất - nói chung phải dựa vào địa hình đồng muối, thời tiết và diện tích cụ thể của đồng muối mà quyết định phương thức nạp liệu cho hợp lý. Đầu tiên là xác định lượng nước biển cần sử dụng- tuy thời gian có thể khác nhau nhưng nhìn chung có thể dựa vào tổng diện tích để tính lượng: ứng với 1ha (10.000m^2) diện tích chế chạt cần 54m^3 nước biển là đủ (thực tế cần 45m^3 + 20% hệ số an toàn). Có thể dựa vào sản lượng sản phẩm: thông thường tính lượng nước biển thực tế cần cho một tấn sản phẩm, sau đó phải tính thêm lượng để bù vào thẩm lậu của đường muối, làm nhạt và tổn thất – tổng toàn bộ thành lượng nước biển cần nạp.

IV. CÔNG NGHỆ CHẾ CHẠT

1. Phương pháp chế chạt

Chính là phương pháp làm tăng nồng độ nước biển. Nước biển chỉ chứa 3%lượng muối, để có được muối từ một dung dịch có nồng độ rất loãng như vậy, cần phải có những biện pháp đặc biệt thì mới bảo đảm hiệu quả kinh tế. Về lý thuyết nói chung có hai phương pháp phân ly, đó là lấy muối và khử nước .

Tách lấy muối đã được nghiên cứu nhiều nhưng vẫn chưa ứng dụng rộng rãi để sản xuất lượng lớn muối – mà chủ yếu vẫn dùng phương pháp khử nước để phân ly.

Có hai cách khử nước: đó là cô đặc và lạnh đông. Đều có thể khử đi 97% lượng nước trong nước biển để tạo kết tinh muối. Thao tác khử nước đơn giản hơn lấy muối.

www.thuvien247.net

Để khử một lượng cực lớn nước tất nhiên cần phải một lượng năng lượng cực lớn, vì vậy ngoài việc tận dụng được nguồn năng lượng rẻ nhất. Đây chỉ có thể là nguồn năng lượng do sức nóng của Mặt Trời và sức gió tạo nên (hoặc sự mất nhiệt tạo băng của mùa đông) để làm nước biển tăng nồng độ và tạo muối kết tinh. Phương pháp chế muối từ nước biển được ứng dụng trên toàn thế giới là phương pháp phơi nước biển trên ruộng muối tạo bề mặt bốc hơi lớn khi tiếp thu năng lượng do Mặt Trời và gió cung cấp.

Người ta phân bố nước biển trên một diện tích phẳng lớn để cô đặc tạo muối được gọi là cách chế chạt bằng phương pháp tự bay hơi trên diện tích phẳng.

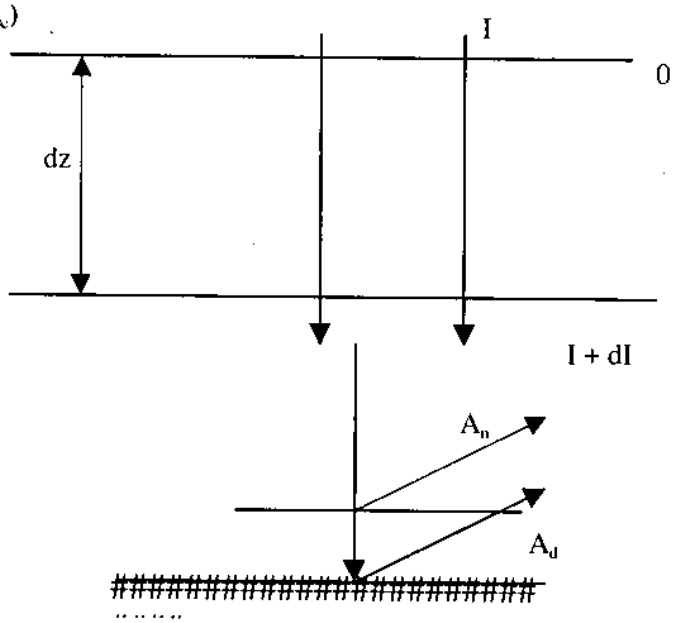
2. Nguyên lý cơ bản của sự tự bốc hơi nước biển

a. Sự hấp thụ và bức xạ năng lượng Mặt Trời của nước, đất và không khí

Cường độ năng lượng của Mặt Trời chiếu lên $1cm^2$ bề mặt Trái Đất trong một phút theo phương thẳng đứng là 1,95 calo. Nếu tia nắng có độ nghiêng là θ^0 thì cường độ năng lượng do Mặt Trời cung cấp sẽ là: $1,95.\cos\theta$. Thông thường thì cường độ trên khi tính toán chỉ lấy 78% vì mất mát cho hấp thụ, phân tán và phản xạ. Nếu chỉ xét riêng sự hấp thụ năng lượng Mặt Trời của đất và nước thì thấy : Độ phản xạ đất: $A_d \sim 0,15 \approx 0,25$, của nước: $A_n \approx 0,1$ (Khi có bước bóng). Độ hấp thu: $a_d = 1 - A_d$. Còn độ hấp thu của nước sẽ tăng theo độ sâu.

Giả dụ cường độ ánh sáng chiếu lên bề mặt nước có hệ số hấp thụ α (là độ hấp thụ của 1cm) và xuyên qua lớp nước dz là I thì cường độ hấp thụ tính theo một đơn vị độ sâu của nước phải là :

$$-\frac{dI}{dz} = \alpha I(1 - A_{nước})$$



www.thuvien247.net

Ở độ sâu z thì cường độ ánh sáng phải là I'

$$\int_{I}^{I'} \frac{dI}{I} = -\alpha(1-A_n)\int_{0}^{Z} dZ$$

$$P_z = \frac{I'}{I} = e^{-\alpha(1-A^{0}_{nước})z}$$

Và do đó độ hấp thu của nước ở độ sâu z phải là $a_{nước} = 1 - A_{nước} - P_z$

Màu sắc của đất cũng làm thay đổi độ hấp thụ. Hệ số hấp thu của nước (α) thay đổi theo độ dài bước sóng ánh sáng- cụ thể:

λ	0,2 – 0,6	0,6- 0,9	0,9-1,2	1,2- 1,5	>1,5
α	3.10^{-4}	6.10^{-3}	0,3	0,8	1

Khi λ = 0,2 – 0,6 thì $\alpha = 3 \times 10^{-4}$- nước chạt không hấp thu được.

Khi λ = 0,6 – 0,9 thì $\alpha = 6 \times 10^{-3}$tuy có bao gồm một số tia hồng ngoại nhưng mức nước phải sâu 1m trở lên thì mới hấp thu được mà điều này thì không thể có ở các ô chứng cất - nên cũng không hấp thu được. Nếu độ sâu từ 3mm trở lên thì với λ = 0,9 – 1,2, α = 0,3 toàn bộ ánh nắng sẽ được hấp thu. Nước dễ cho qua những tia có bước sóng ngắn và hấp thu những tia có bước sóng dài, vì vậy cần chú ý những tia có $\lambda \leq 0,9$ đều không được nước hấp thụ; màu sắc cũng ảnh hưởng lớn đến quá trình hấp thu nên thường tạo nền có màu sẫm (nhất là đen) để có sự hấp thụ tốt ánh sáng Mặt Trời.

- Về mặt trao đổi nhiệt: vì nhiệt dung riêng $C_{đất} < C_{nước}$ nên đất hấp thu nhanh hơn, nước vì trong suốt nên hấp thu chậm hơn.

Nên $T_{đất} > T_{nước}$ (nếu nước cạn), $T_{đất} < T_{nước}$ (nếu nước sâu)

- Nhiệt độ dao động lớn sẽ ảnh hưởng đến độ hoà tan của các muối- vì vậy, trong giới hạn nhất định phải tăng độ sâu để có nhiệt độ tương đối ổn định.

b. Các nhân tố quyết định của bốc hơi tự nhiên

- Cường độ bốc hơi của nước phụ thuộc tỷ lệ thuận với sự chênh lệch của áp suất hơi nước và áp suất hơi bão hoà ở một nhiệt độ không khí nhất định. Độ ẩm không khí được quyết định bởi hàm lượng hơi nước ở nhiệt độ nhất định. Độ ẩm của không khí hay còn gọi là độ ẩm tương đối của không khí ở mỗi nhiệt độ là tỷ lệ % của áp suất riêng gồm áp suất hơi nước và hơi nước bão hoà. Độ ẩm tương đối = $\frac{p}{p_0}.100 = r$. Quá trình tự bốc hơi chỉ xảy ra khi $p<p_0$. Quá trình ngưng tụ xảy ra khi $p=p_0$ và không thể tự bốc hơi khi r =100.

www.thuvien247.net

- Sự khuếch tán của hơi nước và tốc độ gió: hệ số khuếch tán của hơi nước trong không khí rất nhỏ: 0,24 cm^3/s nên hơi nước trên bề mặt chất lỏng rất nhanh chóng đạt bão hoà làm dừng quá trình bốc hơi. Gió có tốc độ càng lớn càng làm cho lớp hơi nước bão hoà do đối lưu sẽ làm giảm nhỏ cản trở của quá trình tự bay hơi.

c. Áp suất hơi nước và hệ số bốc hơi của nước biển, nước ót

Nước biển và nước ót có chứa muối nên áp suất hơi của nó sẽ giảm theo sự tăng cao của nồng độ muối. Quan hệ giữa áp suất hơi của nước biển, nước ót và nước nguyên chất như sau:

- Với nước ót chưa bão hoà muối: $E_S = E(1 - 0,53.S)$,

trong đó : E_S: áp suất hơi của nước ót;

E: áp suất hơi của nước nguyên chất;

S: hàm lượng muối trong nước ót (g/mm^3).

- Xác định hệ số bốc hơi: hệ số bốc hơi của một dung dịch là tỷ lệ về lượng bốc hơi nước của dung dịch và nước nguyên chất ở cùng một điều kiện.

$$\eta = \frac{(E_d^{P_0} - e^{P})f_{(u)}}{(E-e)f_{(u)}} = \frac{E_d - e}{E-e} = \frac{p_0 - p'}{p_0 - p}$$

Qua thí nghiệm đã thu được hệ số bốc hơi của nước biển từ 1^0Be đến 25^0Be (với lượng bốc hơi của nước nguyên chất là 100)

^{0}Be	1	2	5	10	15	20	25
η	99	96,8	94,2	87	77,8	66,4	52

d. Hiệu suất cô đặc nước biển và tính cân bằng vật chất

- Hiệu suất cô đặc là tỷ lệ phần trăm giữa thể tích nước biển sau và trước khi cô bốc hơi, cũng có khi lấy tỷ lệ phần trăm nước đã bay hơi với nước có ban đầu để làm hiệu suất bay hơi

Ví dụ: Nước biển có khối lượng riêng D_1, hàm lượng muối $P_1(\%)$, dung tích $M_1(m^3)$ và sau khi cô bốc hơi D_2, $P_2\%$ và $M_2(m^3)$

$$\frac{M_2}{M_1} = \frac{\overline{D_1P_1}}{\overline{D_2P_2}}$$

Từ đó có: hiệu suất cô đặc C(%) : $M_1D_1P_1 = M_2D_2P_2$

$$C = \frac{M_2}{M_1}.100 = \frac{D_1P_1}{D_2P_2}.100$$

Trước khi có hợp chất clo kết tinh có thể thay hàm lượng muối P bởi độ clo Cl để tính C bằng công thức thực nghiệm (clo tính bằng g/100mg)

www.thuvien247.net

$$C = \frac{Cl}{Cl'} .100 = 2,0725.(d_4^{15} - 1)^{1,049389}$$

Trong bảng 26 sau giới thiệu hiệu suất cô đặc của nước biển ứng với tỷ trọng của nước biển trước và sau khi cô bốc hơi

3. Tính cân bằng vật chất nước mặn

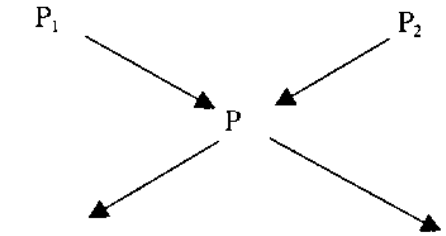
Quá trình cô nước mặn thường xuyên phải có các tính toán về cân bằng chất. Ví dụ: để khu chế chạt thoả mãn yêu cầu của diện tích kết tinh thì nồng độ và số lượng nước mặn của các ô chưng cất , cùng lượng bốc hơi hàng ngày , mức nước mặn trong các ô kết tinh đều có liên quan với nhau và chỉ dùng cân bằng chất là có thể xác định được hoặc tính tổn thất của nước biển trong quá trình chế chạt, hoặc tính cân bằng chất của ruộng muối...

Về phương pháp tính toán rất nhiều – sau đây chỉ giới thiệu hai phương pháp tương đối đơn giản.

a. Phương pháp giản đồ Killig

Đây là phương pháp đơn giản dùng để tính lượng nước bay hơi của các dung dịch muối, khi dung dịch chưa có muối kết tinh. Giả dụ cần chế dung dịch có nồng độ P% từ một hỗn hợp dung dịch có hai nồng độ khác nhau P_1,

P_2% thì mối quan hệ về lượng giữa ba dung dịch trên được thể hiện bởi sơ đồ sau:



$(P - P_2) : (P_1 - P_2) : (P_1 - P)$

$\%P_1 : \%P : \%P_2$

Tỷ lệ về lượng của dung dịch có nồng độ:

Ví dụ: dùng nước nguyên chất (P_2) để pha loãng nước ót 17%(P_1) thành nước ót 3%(P) thì quan hệ về tỷ lệ khối lượng của chúng sẽ là :

$$(3\text{-}0) : (17\text{-}0) : (17\text{-}3) = 3 : 17 : 14$$

Giản đồ Killig cho ta xác định rất nhanh là: 17kg nước ót loãng 3% cô đi 14kg nước nguyên chất sẽ được 3kg nước ót đặc 17%.

Có thể dùng nồng độ tính theo độ Bôme hoặc nồng độ % muối thì sai khác vẫn trong phạm vi cho phép.

Bảng 26. Hiệu suất cô đặc nước biển

Tỷ trọng cuối ^{0}Be	Tỷ trọng ban đầu (^{0}Be)									
	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5	4,0
3,0	89,57	92,93	96,28							
4,0	66,41	68,89	71,38	74,13	76,62	79,11	81,88	84,38	86,88	
5,0	52,61	54,57	56,54	58,72	60,69	62,67	64,86	66,84	68,88	79,21
6,0	43,37	44,99	46,61	48,41	50,03	51,66	53,47	55,10	56,74	65,30
7,0	36,87	38,24	39,62	41,15	42,53	43,92	45,45	46,84	48,26	55,55
8,0	32,00	33,19	34,39	35,72	36,91	38,12	39,45	40,66	41,86	48,18
9,0	28,18	29,24	30,29	31,46	32,52	33,57	34,75	35,81	36,87	42,44
10,0	25,17	26,11	27,05	28,05	29,04	29,98	31,03	31,98	32,93	37,90
11,0	22,59	23,44	24,28	25,22	26,07	26,91	27,85	28,71	22,56	34,02
12,0	20,39	21,16	21,92	22,76	23,53	24,29	25,14	25,95	26,68	30,71
13,0	18,55	19,24	19,93	20,70	21,39	22,09	22,86	23,56	24,26	27,92
14,0	16,96	17,59	18,22	18,93	19,56	20,20	20,91	21,54	22,18	25,53
15,0	15,59	16,17	16,75	17,40	17,98	18,57	19,22	19,81	20,39	23,47
16,0	14,39	14,93	15,46	16,06	16,60	17,14	17,74	18,28	18,82	21,67
17,0	13,33	13,83	14,33	14,88	15,38	15,88	16,43	16,94	17,44	20,07
18,0	12,44	12,86	13,32	13,84	14,30	14,77	15,28	15,75	16,22	18,67
19,0	11,55	11,99	12,42	12,90	13,33	13,76	14,24	14,68	15,12	17,40
20,0	10,80	11,21	11,61	12,06	12,46	12,87	13,32	13,72	14,13	16,27
21,0	10,12	10,50	10,88	11,70	11,68	12,06	12,48	12,86	13,24	15,24
22,0	9,51	9,86	10,22	10,61	10,97	11,31	11,72	12,08	12,44	14,31
23,0	8,95	9,28	9,62	9,99	10,32	10,66	11,03	11,37	11,71	13,47
24,0	8,43	8,75	9,06	9,41	9,73	10,05	10,40	10,72	11,03	12,70
25,0	8,19	8,50	8,81	9,15	9,45	9,76	10,10	10,41	10,72	12,34

www.thuvien247.net

www.thuvien247.net

b. Phương pháp tính toán theo bảng số liệu thành phần nước mặn:

Đem cô bốc hơi $1m^3$ nước ót nhạt có khối lượng riêng D_1, hàm lượng muối P_1%, để được nước ót đặc hơn có D_2 và P_2% và lượng là $1m^3$ cần phải cô mất Ekg nước .

Có thể áp dụng phương pháp sau để tính toán : $1m^3$ nước mặn ban đầu chỉ mất Ekg nước để được nước mặn đặc còn lượng muối vẫn không biến đổi nên:

$$1 . D_1 \frac{P_1}{100} = (1 . D_1 - E) \frac{P_2}{100}$$

$$\Rightarrow E = D_1\left(1 - \frac{P_1}{P_2}\right)(kg)$$

Lượng dung dịch nước ót đặc B (m^3)là:

$$(1.D_1 - E = B.D_2) \rightarrow B = \frac{D_1 - E}{D_2} = \frac{1}{D_2}\left(D_1 - D_1\left(1 - \frac{P_1}{P_2}\right)\right)$$

$$B = \frac{D_1 P_1}{D_2 P_2} \ (m^3)$$

Và khối lượng nước ót đặc là :$B' = B.D_2 = \frac{D_1 - E}{D_2}.D_2$

$$\rightarrow B' = D_1 - E = D_1 - D_1\left(1 - \frac{P_1}{P_2}\right)$$

$$\Rightarrow B' = D_1 . \frac{P_1}{P_2} \ (kg)$$

Các số liệu D_1, D_2, P_1, P_2 có thể tra được trong bảng số liệu thành phần nước mặn và tổng lượng muối ứng d_4^{15}

Ta ứng dụng các phương pháp trên để giải ví dụ sau:

Ví dụ 1: Cô 45kg nước biển 3^0Be lên 15^0Be. Tính lượng nước bay hơi và lượng nước ót còn lại.

Giải: từ bảng thành phần nước ót tra được:

3^0Be.....$P_1 = 2,755D_1 = 1,0203$

15^0Be.....$P_2 = 14,640D_2 = 1,1150$

Theo sơ đồ Killig :

Lượng nước ót tạo thành :	lượng nước ót nguyên liệu :	lượng nước bay hơi
P_2 :	P_1 :	(P_2-P_1)
B' :	45 :	E

www.thuvien247.net

$\Rightarrow$ B' = 8,47kg;E = 36,53kg.

Tính theo bảng thành phần nước mặn: đầu tiên đổi khối lượng nước biển ra thể tích: 45kg nước biển là $45/D_1$ (m^3) nước biển.

Lượng nước bay hơi E là :

$$E = \frac{45}{D_1}.D_1.\left(1 - \frac{P_1}{P_2}\right) = 45\left(1 - \frac{2,755}{14,640}\right)$$

$$E = 36,53kg$$

Lượng nước ót thu được B:

$$B = \frac{45}{D_1}.\frac{D_1P_1}{D_2P_2} = \frac{45}{1,1150}.\frac{2,755}{14,640}$$

$$B = 7,59\ (l)$$

Khối lượng nước ót thu được B' (kg)

$$B = \frac{45}{D_1}.\frac{D_1P_1}{P_2} = 45.\frac{2,755}{14,640}$$

$$B' = 8,47kg$$

Ví dụ 2: Đem cô 44 m^3 nước ót 17,3 ^{0}Be đến nước ót bão hoà sẽ được bao nhiêu nước ót bão hoà và đã mất đi bao nhiêu nước.

Giải: Tính dựa vào bảng số liệu thành phần nước ót:

17,3^{0}Be.....$P_1 = 16,986 D_1 = 1,1352$

Nước ót bão hoà 24,5^{0}Be.....$P_2 = 25,031 D_2 = 1,2035$

Lượng nước phải cô (kg) E là :

$$E = 44.\ D_1\left(1 - \frac{P_1}{P_2}\right) = 44.1,1352\left(1 - \frac{16,986}{25,031}\right)$$

$$E = 16,05 \text{ tấn}$$

Lượng nước ót đạt được B (m^3)

$$B = 44.\ \frac{D_1P_1}{D_2P_2} = 44.\frac{1,1352.16,986}{1,2035.25,031}$$

$$B = 28,16\ (m^3)$$

$$B' = 44.\frac{D_1P_1}{P_2} = 44.\frac{1,1352.16,986}{25,031}$$

$$B' = 33,90 \text{ tấn}$$

www.thuvien247.net

V. CÔNG NGHỆ KẾT TINH (tham khảo trong giáo trình nhiệt động)

VI. QUY LUẬT KẾT TINH CÁC LOẠI MUỐI TRONG BỐC HƠI TỰ NHIÊN NƯỚC BIỂN

Hoàn toàn có thể sử dụng giản đồ hoá lý bậc 5 để xác định. Thông thường, các muối sẽ kết tinh tách dần trong quá trình cô tự nhiên theo thứ tự sau:

1) Fe_2O_3 và $CaCO_3$.

2) $CaSO_4$.

3) $CaSO_4$ + NaCl.

4) $CaSO_4$ + NaCl + $MgSO_4$

5) $CaSO_4$ + NaCl + $MgSO_4$ + $K_2SO_4.MgSO_4.6H_2O$

6) $CaSO_4$ + NaCl + $MgSO_4$ + KCl. $MgCl_2.6H_2O$

7) $CaSO_4$ + NaCl + $MgSO_4$ + $KCl.MgCl_2.6H_2O$ + $MgCl_2.6H_2O$

Để bảo đảm thu được muối có chất lượng cao hoặc muốn thu một trong các muối trên cần phải tìm hiểu lượng kết tinh của từng giai đoạn để có giải pháp hợp lý.

www.thuvien247.net

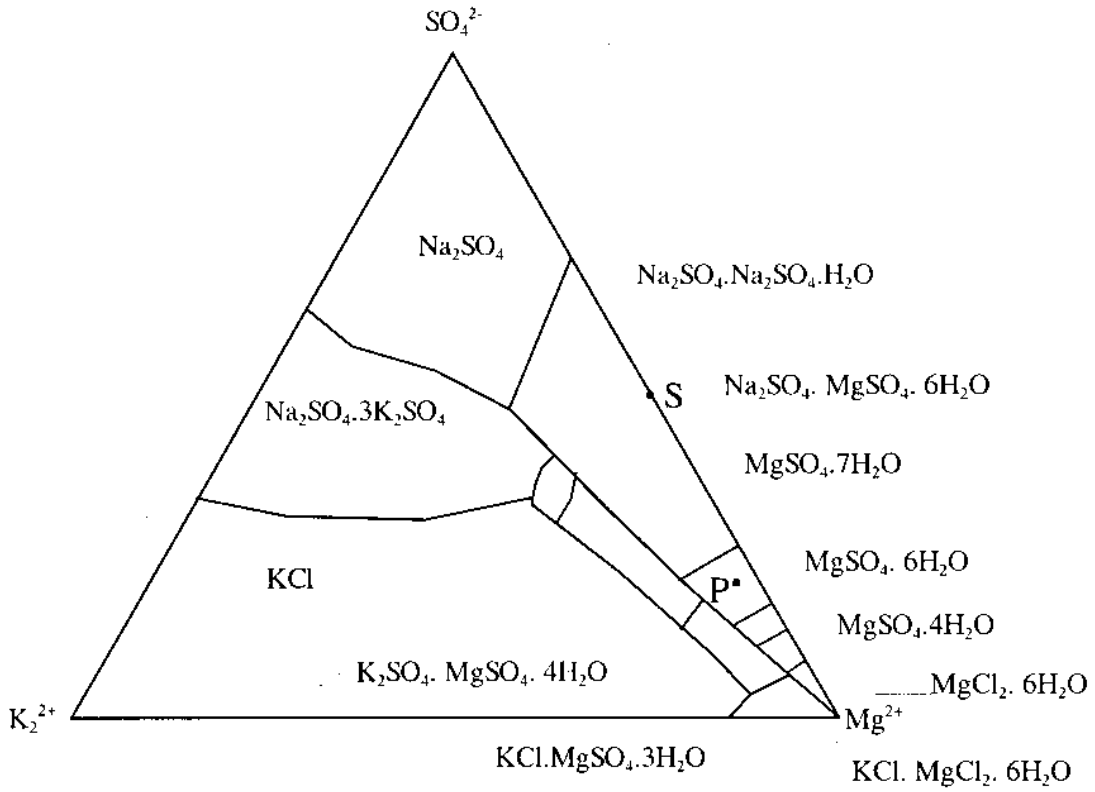
Chương VII: CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT KCl TỪ NƯỚC ÓT CỦA MUỐI BIỂN

I. CƠ SỞ LÝ THUYẾT QUÁ TRÌNH TÁCH MUỐI TỪ NƯỚC ÓT TRÊN ĐỒ THỊ BẬC 5

Các hoá chất được sản xuất từ nước ót của muối biển chủ yếu là NaCl, $MgSO_4.10H_2O$, $Na_2SO_4.10H_2O$, KCl, $MgCl_2$, Br_2...Thành phần nước ót thông thường là:

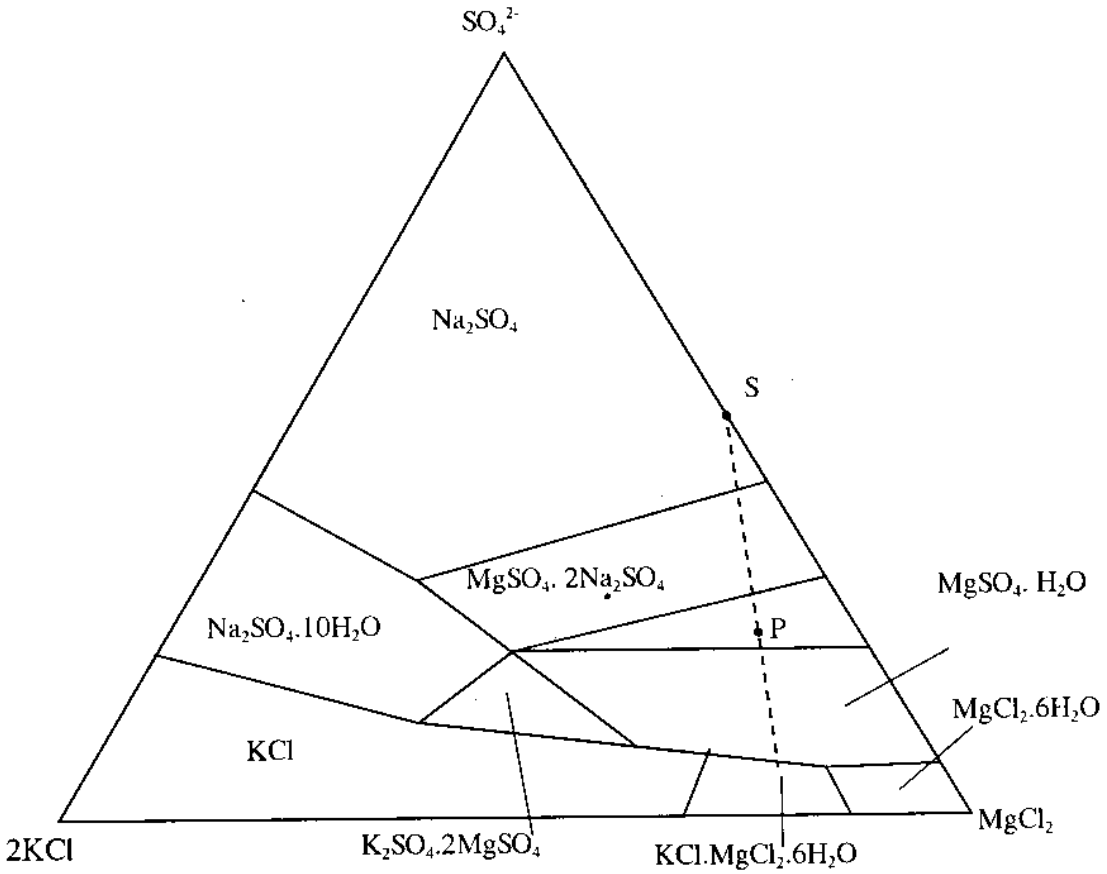
$MgSO_4$: 73,74g/*l*, $MgCl_2$:167,02g/*l*, KCl: 20,34g/*l* và NaCl: 100,98g/*l*

Để xác định thành phần của nước ót trên đồ thị bậc 5 ta đổi thành phần trên ra mol rồi tính theo chỉ số giản đồ hệ CE ($2K^+ + Mg^{++} + SO_4^{--} = 100$) cụ thể:



Hình 72: Hệ $2K^+, Mg^{2+}, 2Na^+//SO_4^{2-}, Cl^- - H_2O$, 25°C.

www.thuvien247.net



Hình 73: Hệ: $2K^+, Mg^{2+}, 2Na^+ // SO_4^{2-}, 2Cl^- - H_2O$ - 110°C.

$$MgSO_4: \frac{73,79}{120,386} = 0,6146 \text{ mol}$$

$$MgCl_2: \frac{167,02}{95,234} = 1,7537 \text{ mol}$$

$$2KCl: \frac{20,34}{2.74,557} = 0,1364 \text{ mol}$$

Ra chỉ số giản đồ: K_2^{2+} : 4,3; Mg^{2+} : 75,9 và SO_4^{2-} : 19,8

Đem biểu diễn lên đồ thị bậc 5 ta được điểm P, nằm trong khu kết tinh của $MgSO_4.7H_2O$. Nên khi tiến hành cô bốc hơi ở 25°C sẽ lần lượt có các muối sau kết tinh:

1) $MgSO_4.7H_2O$

2) $MgSO_4.6H_2O$

3) $MgSO_4.4H_2O$

www.thuvien247.net

4) $KCl.MgCl_2.6H_2O$

5) $MgCl_2.6H_2O$

Cuối cùng là điểm bất biến $MgCl_2.6H_2O$. Ta lại đem điểm P biểu diễn trên đồ thị trên ở 110^0C. P nằm trong khu kết tinh của $MgSO_4.H_2O$. Nối SP thấy khi cô ở 110^0C cùng kết tinh với NaCl lần lượt các muối sau kết tinh:

1) $MgSO_4.H_2O$

2) $KCl.MgCl_2.6H_2O$

3) Cô cạn với $MgCl_2.6H_2O$.

Như vậy, dù cô ở nhiệt độ nào cũng không thể trực tiếp thu KCl mà đều phải qua khâu kết tinh $KCl.MgCl_2.6H_2O$ + NaCl- rồi từ giản đồ 4 đơn giản: K^+, Na^+, $Mg^{2+}//Cl^-$ - H_2O ta lập quy trình phân giải để thu KCl nguyên chất.

II. THỰC TẾ XẢY RA KHI CÔ NƯỚC ÓT Ở NHIỆT ĐỘ CAO

Khi cô trực tiếp nước ót ở nhiệt độ cao, thấy có sự mất K^+ trước khi có cacnalit kết tinh làm hiệu suất thu K^+ giảm.

Qua nghiên cứu đã xác định nguyên nhân chính của sự mất mát này là do:

$$2KCl + 3MgSO_4 = K_2SO_4.2MgSO_4 + MgCl_2$$

Các phản ứng này xảy ra vì $MgSO_4.H_2O$ luôn có hiện tượng quá bão hoà xảy ra làm nồng độ của nó trong nước ót tăng cao vì vậy sẽ xảy ra phản ứng trên.

Chú ý:

- Các muối clo không xảy ra hiện tượng quá bão hoà

- Các muối sunfat nhất là các muối sunfat ngậm nước đều xảy ra hiện tượng quá bão hoà.

Để có thể tránh hiện tượng mất K^+ trước khi kết tủa $KCl.MgCl_2.6H_2O$ qua nhiều nghiên cứu đã kết luận được là cần phải thay đổi thành phần nước ót sao cho tỷ lệ

$$\frac{MgSO_4}{MgCl_2} \leq 0,4 \text{ và } \frac{MgCl_2}{KCl} \geq 8$$

Sẽ tránh được hiện tượng tổn thất K^+ trước khi kết tinh $KCl.MgCl_26H_2O$ nói trên để có hiệu suất thu hồi kali cao. Có thể thay đổi tỷ lệ thành phần nước ót theo hai cách chính sau:

Giảm hàm lượng SO_4^{2-} trước khi đưa vào cô đặc (có thể làm lạnh để kết tinh $Na_2SO_4.10H_2O$ mà giảm SO_4^{--} hoặc dùng hoá chất để khử SO_4^{--})

Tăng $MgCl_2$ để chuyển cân bằng về phía tạo KCl + $MgSO_4$

Biện pháp này có thể dùng ngay $MgCl_2$ sinh ra trong quá trình sản xuất KCl (nước cái của quá trình chủ yếu chứa $MgCl_2$).

www.thuvien247.net

Do biện pháp này nên đã hình thành phương pháp pha trộn để sản xuất KCl từ nước ót của muối biển.

III. SẢN XUẤT KCl BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHA TRỘN

Sản xuất KCl bằng phương pháp pha trộn bao gồm 5 công đoạn chính sau:

1)Công đoạn pha trộn

2)Công đoạn cô đặc

3)Giữ nhiệt, ủ lắng.

4)Làm lạnh kết tinh

5)Phân giải và rửa cacnalit

A. CÔNG ĐOẠN PHA TRỘN

1. Ý nghĩa mục đích của công đoạn pha trộn

Dùng một lượng nhất định nước cái 35^0Be trở lên có hàm lượng chủ yếu là $MgCl_2$ trộn vào nước ót để điều chỉnh cho đạt tỷ lệ: $\frac{MgSO_4}{MgCl_2} \leq 0,4$ và $\frac{MgCl_2}{KCl} \geq 8$ nhằm tránh sự kết tinh KCl trước khi kết tinh cacnalit làm giảm hiệu suất thu hồi KCl và sẽ tách được một phần NaCl có trong nước ót do tác động ion cùng tên. Vì tích nồng độ $\frac{[Na^+][Cl^-]}{[NaCl]} = K$ trước khi trộn.

Và sau khi trộn thì: $\frac{[Na^+][Cl^-_{(NaCl)} + Cl^-_{(MgCl_2)}]}{[NaCl]} = K$

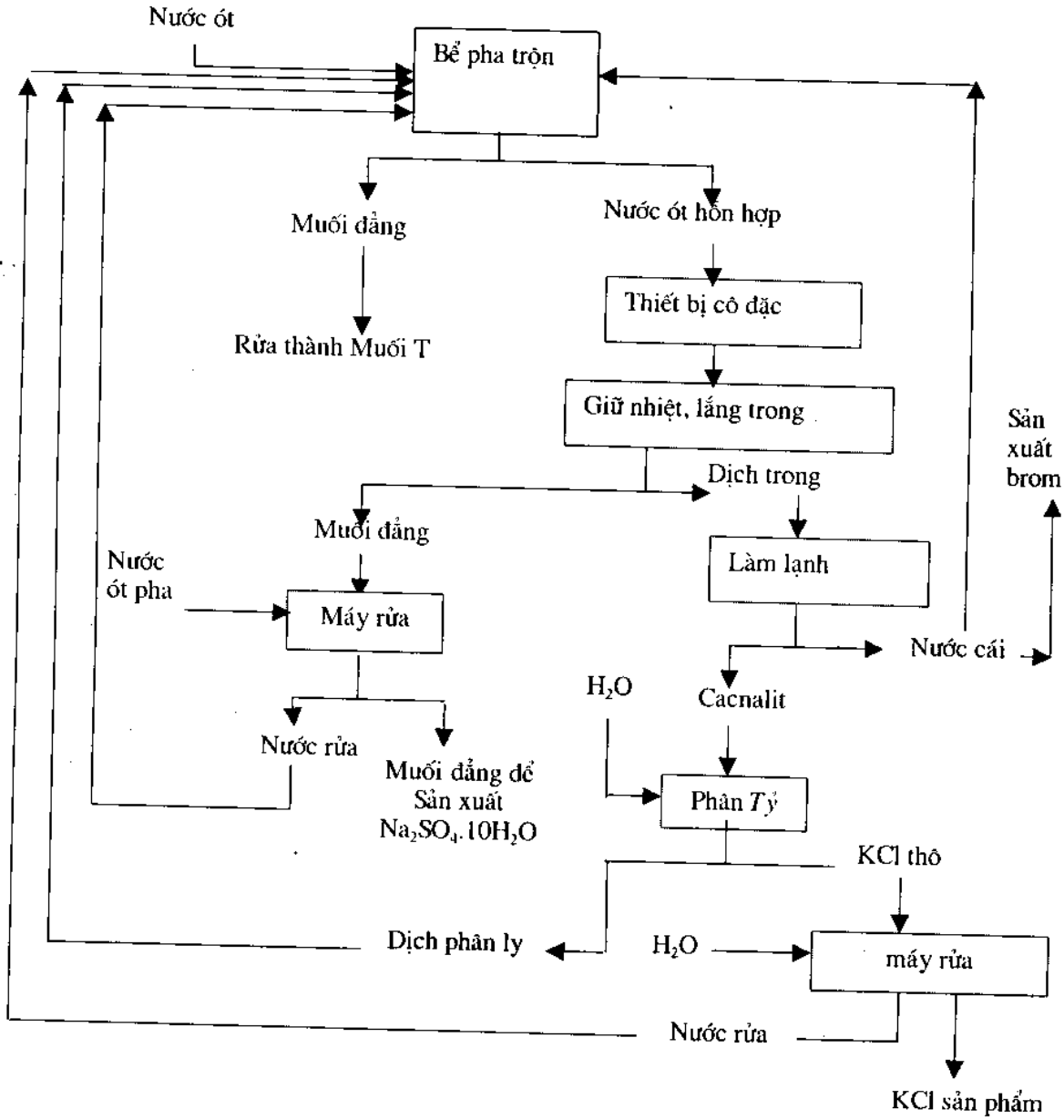
Ở nhiệt độ xác định, K= const vì vậy tử số lớn lên tất phải có một lượng Na^+ tác dụng với Cl^- để tạo thành NaCl. Điều này một mặt thu được NaCl đồng thời cũng giảm bớt tỷ lệ rắn lỏng trong dịch hoàn thành sau khi cô- làm cho thiết bị cô đặc làm việc có hiệu quả hơn.

Lưu trình công nghệ như trên hình 74:

2. Tỷ lệ pha trộn: nếu pha nước cái ít sẽ không đạt yêu cầu. Nếu pha quá nhiều sẽ tăng lượng nước cái không có tác dụng tách cacnalit vận chuyển trong lưu trình làm giảm hiệu suất thiết bị, lãng phí nhiên liệu. Pha nhiều còn làm giảm hàm lượng cacnalit vì thực nghiệm cho thấy $MgCl_2$ càng nhiều thì NaCl kết tinh cùng cacnalit cũng sẽ tăng cao. Để có tỷ lệ pha trộn thích hợp cần khảo sát cả hai tỷ số:

$$\frac{MgCl_2}{KCl} \text{ hoặc } \frac{KCl}{MgCl_2} \text{ và } \frac{MgSO_4}{MgCl_2}$$

www.thuvien247.net



Hình 74: Sản xuất KCl từ nước ót của muối biển.

Người ta đã làm thực nghiệm và xác định được giới hạn tổn thất kali do kết tinh khi cô đặc theo hai tỷ lệ trên và biểu diễn trên đồ thị sau:

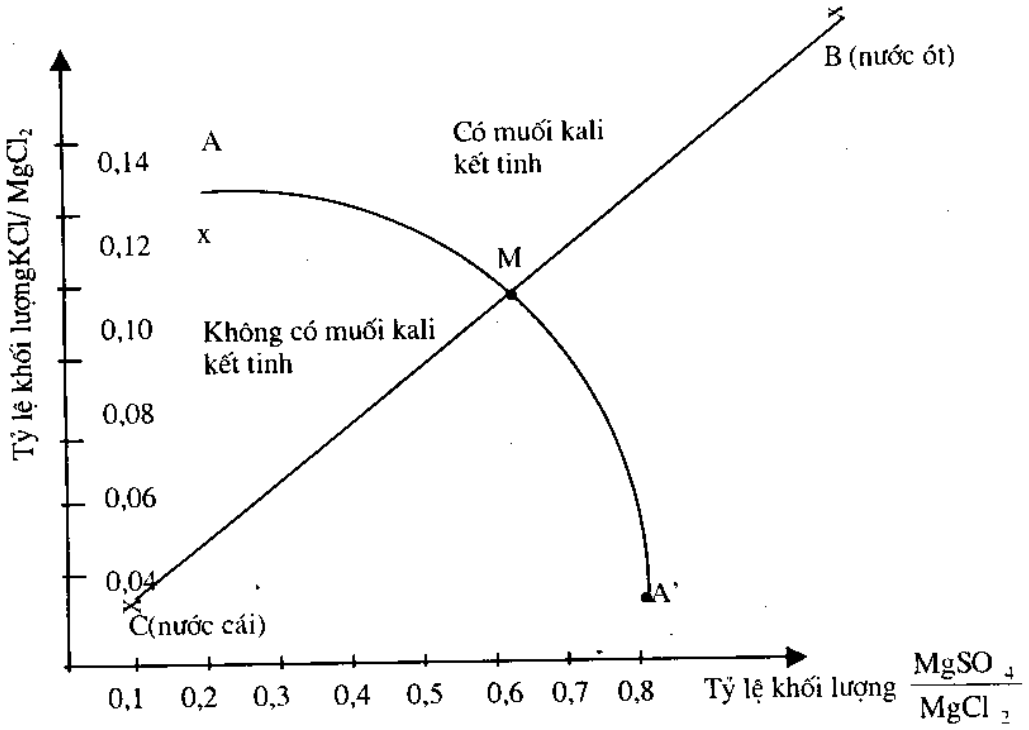
Từ biểu đồ này, căn cứ vào tỷ lệ thành phần $\frac{KCl}{MgCl_2}$ và $\frac{MgSO_4}{MgCl_2}$ của nước ót và nước cái sẽ tính được tỷ lệ pha trộn thích hợp.

www.thuvien247.net

Bảng 27. Bảng thành phần nước ót và nước cái

Thành phần	$MgSO_4$	$MgCl_2$	KCl	NaCl	$\frac{KCl}{MgCl_2}$	$\frac{MgSO_4}{MgCl_2}$	Điểm
Nước ót 30°Be,g/l	85	116	18	128	0,155	0,733	B
Nước cái 5°Be,g/l	28	390	5	15	0,913	0,072	C

Nối CB cắt AA' tại M chính là điểm đại diện cho thành phần nước ót pha với thành phần trộn được của điểm M: có thể bằng phương trình cân bằng vật chất hoặc bằng phương pháp đòn bẩy để tính ra tỷ lệ pha trộn nước ót và nước cái thích hợp.



Hình 75: Tỷ lệ pha trộn.

Nếu theo quy tắc đòn bẩy thì :

$$\frac{\overline{CM}}{\overline{BM}} = \frac{\text{Khối lượng của } MgCl_2 \text{ trong nước ót}}{\text{Khối lượng của } MgCl_2 \text{ trong nước cái}}$$

Nếu đem tử số chia cho hàm lượng $MgCl_2$ trong nước ót và mẫu số chia cho hàm lượng $MgCl_2$ trong nước cái, chúng ta sẽ được tỷ lệ theo thể tích giữa nước ót và nước cái – giữa B và C

Cụ thể nếu $\overline{CM}$ = 0,368 và $\overline{BM}$ = 0,293 tính theo trục hoành, thì tỷ lệ pha trộn theo thể tích sẽ là:

www.thuvien247.net

$$\frac{\text{Nước ót (B)}}{\text{Nước cái (C)}} = \frac{\frac{0,368}{116}}{\frac{0,293}{390}} = \frac{8,1}{1,9}$$

Đây là tỷ lệ tránh được tổn thất K^+ trong quá trình cô. Để bảo đảm tỷ lệ rắn lỏng của quá trình cô là <15% thông thường phải tăng thêm lượng nước cái và nên lớn hơn so với lượng đã tính toán trên.

B. CÔNG ĐOẠN CÔ ĐẶC BỐC HƠI

1. Mục đích cô đặc

Làm bay hơi nước để NaCl, $MgSO_4.7H_2O$ kết tinh và làm nồng độ KCl, $MgCl_2$ tăng để làm lạnh sẽ được cacnalit kết tinh có ít tạp chất.

2. Yêu cầu về cô đặc, ủ lắng trong, làm lạnh kết tinh khi sản xuất cacnalit từ nước ót

a. Về cô đặc:

- Trong quá trình cô không có muối kali kết tinh
- NaCl, $MgSO_4.7H_2O$ kết tinh càng nhiều càng tốt.
- Phải cô đến nồng độ mà sau khi ủ lắng trong dung dịch đạt bão hoà hay vừa đạt bão hoà cacnalit.

b. Giữ nhiệt lắng trong (ủ lắng trong)

- Trong dịch trong không có pha rắn của NaCl và $MgSO_4.7H_2O$.

Cần khống chế nghiêm khắc nhiệt độ và thời gian tương ứng với nhiệt độ cô đặc để NaCl + $MgSO_4.7H_2O$ kết tinh, lắng xuống nhiều nhất và cacnalit không kết tinh theo.

c. Làm lạnh kết tinh

Nhiệt độ làm lạnh kết tinh cuối cùng phải phù hợp với thành phần dịch trong thu được sau khi ủ lắng trong vì nếu cao: sẽ không kết tinh hết cacnalit và nếu thấp quá sẽ có $MgCl_2.6H_2O$ kết tinh ảnh hưởng đến chất lượng của cacnalit.

Để đạt được yêu cầu về cô, ủ, kết tinh trên cần phải nghiêm khắc khống chế :

- Thành phần nước ót nguyên liệu: khi pha trộn cần chú ý đến tỷ lệ: $MgSO_4/MgCl_2$ và $KCl/MgCl_2$.
- Nồng độ dung dịch cuối sau cô đặc.
- Nhiệt độ ủ lắng trong cuối cùng.
- Nhiệt độ làm lạnh cuối cùng.

www.thuvien247.net

3. Tính toán về lượng quá trình cô đặc

Theo mục đích và yêu cầu đã trình bày thì quá trình cô đặc phải bảo đảm thu được hỗn hợp mà đem ủ lắng trong không có muối kali trong pha rắn (chỉ có NaCl, $MgSO_4.7H_2O$) còn pha lỏng trong thì vừa đạt bão hoà $KCl.MgCl_2.6H_2O$

Như vậy, dung dịch lỏng trong phải nằm trên đường bão hoà chung của các muối NaCl, $MgSO_4.7H_2O$ và $KCl.MgCl_2.6H_2O$.

Nếu như biết được số liệu về bão hoà chung của các muối trên ở nhiệt độ nhất định và biết được thành phần nước ót nguyên liệu (nước ót pha). Ta sẽ tính được lượng nước cần bay hơi-lượng NaCl, lượng $MgSO_4.7H_2O$ kết tinh để cacnalit vừa đạt bão hoà.

Bảng 28. Thành phần nước ót pha 33,3°Be

Thành phần	$MgCl_2$	KCl	$MgSO_4$	NaCl	Tổng muối	H_2O
Hàm lượng,g/l	189,29	18,91	73,62	93,94	375,75	888,45

và $\frac{MgCl_2}{KCl} = 10$; $\frac{MgSO_4}{MgCl_2} = 0,39$

Giả dụ ta chọn nhiệt độ ủ lắng trong là 100°C

Đầu tiên ta phải tra bảng hoặc làm thí nghiệm để xác định các số liệu về bão hoà chung của NaCl, $MgSO_4.H_2O$; $KCl.MgCl_2.6H_2O$ ở 100°C.

Bảng 29. Thành phần về bão hoà chung ở 100°C

Nhiệt độ 0°C	Tỷ lệ $MgCl_2$/KCl	% Khối lượng các muối trong tổng					Pha rắn
		NaCl	KCl	$MgCl_2$	$MgSO_4$	H_2O	
100° C	4,7	1,74	6,25	29,28	2,00	60,57	NaCl+KCl+$MgSO_4.H_2O$
	7,4	1,10	4,30	31,88	1,83	60,89	KCl. $MgCl_2$. $6H_2O$
	9,7	1,01	3,42	33,04	1,56	60,95	KCl. $MgCl_2$. $6H_2O$
	15,4	0,81	2,28	35,00	1,40	60,51	KCl. $MgCl_2$. $6H_2O$
	26,2	0,72	1,41	36,99	1,17	59,71	KCl. $MgCl_2$. $6H_2O$
	36,7	0,79	0,04	38,15	1,05	58,99	KCl. $MgCl_2$. $6H_2O$

Ứng với tỷ lệ $\frac{MgCl_2}{KCl} = 10$ ta dựng đường 10 -10 sẽ xác định được thành phần dịch trong sau ủ lắng là:

www.thuvien247.net

Cấu tử	$MgCl_2$	KCl	$MgSO_4$	NaCl	H_2O
Tp %KL	33,2	3,32	1,62	1,0	60,8

Dựa vào muối $MgCl_2$ không kết tinh trong quá trình cô và ủ để tính lượng. Từ các số liệu trên ta lập được đồ thị hình 76.

a. Lượng NaCl kết tinh: (tính cho 1lít nguyên liệu)

Lượng $MgCl_2$ nằm lại trong toàn bộ dung dịch là 189,29g/l (theo đầu bài)

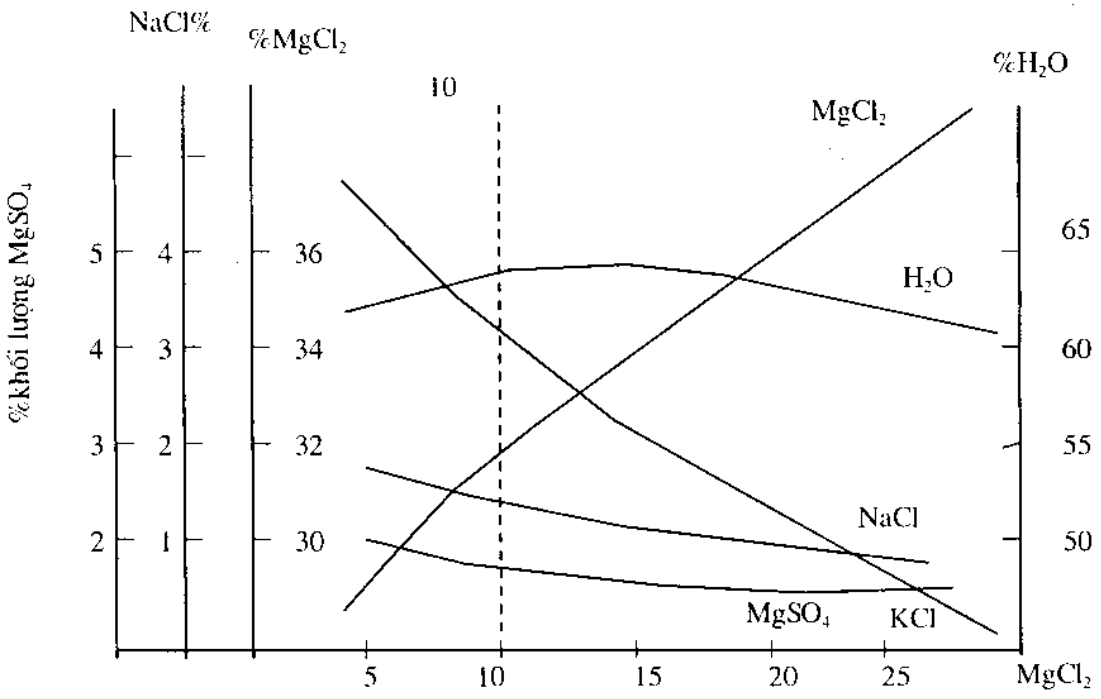
Lượng NaCl trong dung dịch là X thì với dung dịch ta có:

$$\frac{\text{Lượng NaCl}}{\text{Lượng } MgCl_2} = \frac{1}{33,2} = \frac{x}{189,29}$$

$x = 5,89$ g

Lượng NaCl kết tinh là: 93,94 - 5,89 = 88,05 g

Hiệu suất tách NaCl: $\eta = \frac{88,05}{93,94}.100 = 93,97\%$



Hình 76: Thành phần bão hoà chung ở 100°C.

b. Lượng $MgSO_4$ kết tinh

Đặt Y là lượng $MgSO_4$ còn lại trong dung dịch thu được sau ủ lấy thì:

www.thuvien247.net

$$\frac{\text{Lượng } MgSO_4 \text{ trong dung dịch}}{\text{Lượng } MgCl_2 \text{ trong dung dịch}} = \frac{y}{189,29} = \frac{1,62}{33,2}, \; y = 9,28 \text{ g}$$

Lượng $MgSO_4$ kết tinh: 73,62 - 9,28 = 64,34g

Hiệu suất tách Na_2SO_4: $\frac{64,34}{73,62}.100 = 87,39\ \%$

Nước kết tinh cùng: $\frac{64,34}{120}.18 = 9,65$ g

c. Lượng nước bay hơi: W là lượng nước còn lại trong dung dịch sau ủ lắng trong thì:

$$\frac{\text{Lượng nước trong dung dịch}}{\text{Lượng } MgCl_2 \text{ trong dung dịch}} = \frac{w}{189,29} = \frac{60,8}{3,2}, \; w = 346,6 \text{ g}$$

Vậy lượng H_2O đã bay hơi là :

888,45 - 346,6 – 9,65 = 532,2 g

C. CÔNG ĐOẠN Ủ LẮNG TRONG PHÂN LY:

1. Mục đích: duy trì nhiệt độ để cacnalit không kết tinh mà NaCl, $MgSO_4.H_2O$ kết tinh hoàn toàn

2. Yêu cầu khi thao tác

- NaCl, $MgSO_4.H_2O$ kết tinh nhiều và tách khỏi dịch trong
- Dịch trong phải khống chế đạt điểm trước bão hoà cacnalit
- Phải có biện pháp thu hồi KCl trong muối đắng(thường tổn thất KCl theo muối đắng trên 1% - 1tấn mất 5kg) có thể dùng nước ót pha để rửa sẽ giảm được xuống chỉ còn tổn thất 0,5% (1 tấn là 3kg)

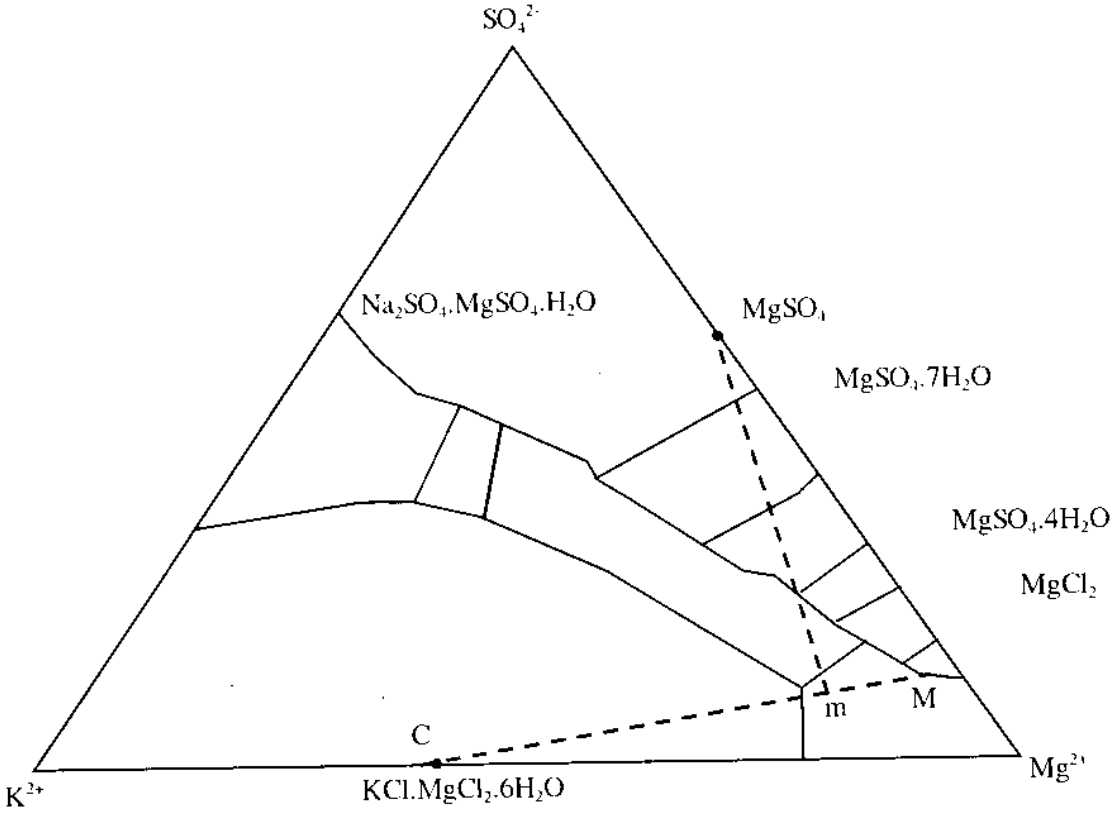
D. CÔNG ĐOẠN LÀM LẠNH KẾT TINH

Dịch trong thu được sau ủ lắng nằm trên đường bão hoà chung NaCl, $MgSO_4.H_2O$; $KCl.MgCl_2.6H_2O$ ở nhiệt độ ủ.

Khi giảm nhiệt độ, khu vực kết tinh của cacnalit trên giản đồ sẽ rộng ra. Khu vực kết tinh của muối $MgSO_4$ sẽ thu hẹp lại. Độ hoà tan của NaCl cũng giảm theo nhiệt độ.

Vì vậy, theo lý thuyết quá trình làm lạnh kết tinh chỉ có $KCl.MgCl_2.6H_2O$ và một phần NaCl kết tinh. Khi bắt đầu làm lạnh - điểm thành phần dung dịch sau ủ là m nằm trong khu kết tinh của cacnalit. Nên muối kết tinh cùng với NaCl phải là cacnalit có điểm thành phần C và điểm lỏng phải là M. Trong quá trình làm lạnh pha lỏng M dịch chuyển về phía phải là chiều giảm hàm lượng $MgSO_4$ trong dung dịch (tức là độ hoà tan của $MgSO_4.H_2O$ tăng khi giảm nhiệt độ) - chứng tỏ không thể có $MgSO_4.H_2O$ kết tinh trong quá trình làm lạnh được.

www.thuvien247.net



Hình 77: Hệ K_2^{2+}, Mg_2^{2+}, SO_4^{2-}.

Về nhiệt độ làm lạnh cuối cùng: về lý thuyết thì nhiệt độ càng thấp, kết tinh càng triệt để. Song trong sản xuất cần phải xét đến khả năng mà nhiệt độ có thể hạ thấp được với hiệu quả kinh tế cao, có thể giới thiệu vài số liệu để chọn: Nhiệt độ hạ từ 103^{0}C đến 45^{0}C KCl trong lỏng giảm từ 3,15 đến 0,45 tức đã kết tinh 88%. Nếu làm lạnh xuống 35^{0}C thì KCl chỉ còn 0,28% tức đã kết tinh 90% trở lên. Vì vậy, thông thường trong sản xuất chỉ làm lạnh xuống đến 35^{0}C ÷ 40^{0}C là thích hợp.

Nếu kéo dài thời gian để làm lạnh ở nhiệt độ thấp hơn sẽ bất lợi về hiệu suất sử dụng thiết bị và ở nhiệt độ thấp sẽ có kết tinh $MgCl_2.6H_2O$ cùng cacnalit sẽ làm ảnh hưởng chất lượng sản phẩm.

E. CÔNG ĐOẠN PHÂN GIẢI, RỬA

1. Cơ sở lý thuyết và yêu cầu kỹ thuật

Cacnalit sản xuất từ nước ót của muối biển, nói chung có thành phần dao động như sau: KCl: 20 ÷ 24%; NaCl: 6 ÷10%; $MgSO_4$ < 1%; và $MgCl_2$: 30 ÷ 32% nên có thể bỏ qua $MgSO_4$ và

www.thuvien247.net

dùng đồ thị hệ bốn đơn giản muối- nước Na^+, K^+, $Mg^{2+}//Cl^-$, H_2O để lập quy trình phân giải, rửa và tính toán về lượng của nó.

Trong sản xuất yêu cầu quá trình phân giải, rửa phải có:

Hiệu suất thu hồi KCl cao để có nhiều KCl sản phẩm.

Lượng H_2O tiêu hao phải ít nhất sẽ có lợi về mặt kinh tế và về mặt sử dụng hiệu suất thiết bị

Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất thu hồi KCl và lượng nước tiêu hao gồm:

- Phương pháp phân giải, rửa.
- Nhiệt độ phân giải , rửa.
- Tạp chất trong cacnalit (NaCl, $MgSO_4$, $MgCl_2$)

2. Phương pháp phân giải, rửa

- Phân giải là quá trình phân ly riêng KCl và $MgCl_2$ trong cacnalit
- Rửa: là quá trình loại bỏ tạp chất trong KCl thô (chủ yếu NaCl)

Hiện nay, các phương pháp phân giải, rửa đều phải thêm nước có thể phân thành các phương pháp chủ yếu sau:

- Phương pháp nóng bao gồm: Hoà tan làm lạnh kết tủa KCl và hoà tan, cô đặc, kết tủa KCl.
- Phương pháp lạnh bao gồm:

Một lần thêm nước đủ để rửa và phân giải.

Hai lần thêm H_2O: Lần 1 phân giải, lần 2 rửa.

Hai lần thêm H_2O: Lần 1 phân giải không hoàn toàn, lần 2 phân giải và rửa.

Phương pháp nóng: KCl kết tinh có tinh thể to, không cần thoát nước đã sử dụng được.

Phương pháp lạnh: trình tự đơn giản, không gia nhiệt, thao tác dễ

3. Phương pháp lạnh

Tính lượng nước sử dụng và hiệu suất thu hồi KCl. Để lập quy trình công nghệ và tính lượng ta cần lập đồ thị hệ K^+, Na^+, $Mg^{2+}//Cl^-$ - H_2O ở 25^0C dựa vào bảng số liệu độ hoà tan của hệ trên sau:

Ví dụ thành phần cacnalit là :

-Theo phần trăm khối lượng : KCl 23,28%, NaCl 7,31%, $MgCl_2$ 31.34%; H_2O 37,55% ($MgSO_4$ 0,36% bỏ qua).

Đổi thành thành phần khô có: KCl 38,1%, NaCl11,7%, $MgCl_2$ 50,2%, H_2O 60,1g/100g muối khô biểu diễn lên đồ thị được điểm P.

www.thuvien247.net

a. Tính cho một lần thêm nước đủ phân giải và rửa

Yêu cầu một lần thêm nước đủ hoà tan hoàn toàn $MgCl_2$ và NaCl- vậy lượng nước thêm thích hợp nhất là để pha lỏng vừa đạt bão hoà NaCl, pha rắn không còn NaCl. Nếu thêm nước ở 25°C thì điểm thành phần rắn: KCl, hệ P và lỏng là C_1 có thành phần : KCl.NaCl.$MgCl_2.H_2O$ là 17,6% 15,2%67,2%243g/100g muối khô. Ta tính cân bằng vật chất cho 1000g cacnalit (1kg) với lượng dung dịch tạo thành C_1là mkg, lượng KCl kết tinh là δ kg thì có phương trình cân bằng vật chất :

$$283\ KCl + 73,1\ NaCl + 313,4\ MgCl_2 + (375,5 + w)H_2O$$
$$= m(17,6KCl + 15,2\ NaCl + 67,2\ MgCl_2) + 3KCl + 243H_2O.$$

Viết cân bằng chất cho:

KCl :238 = 17,6m + S

NaCl :73,1 = 15,2m

$MgCl_2$:313,4= 67,2m

H_2O :375,5 + w = 243m, δ = 155,3g.

Hiệu suất $\eta_{K^+} = \frac{155,3}{238}.100 = 65,2\%$

w = 7666 gam là lượng nước thích hợp nhất đủ để phân giải và rửa 1kg cacnalit (7666 gH_2O/1kg cacnalit).

b. Tính cho hai lần thêm nước để phân giải và rửa

Lần 1: Phân giải hoàn toàn.

Lần 2: Rửa sạch NaCl.

Vậy điểm pha rắn phải không có $MgCl_2$ mà chỉ còn NaCl + KCl. Điểm pha lỏng phải vừa đạt bão hoà cacnalit – chính là điểm C_2 . Điểm C_2 có thành phần đọc được trên bảng số liệu:

KCl NaCl$MgCl_2H_2O$ Khối lượng C_2

10,8% 5,1%84,1% 222,5g/100g muối khô m_1

- Lần 1 thêm nước sẽ đạt được KCl thô S(KCl 79,3; NaCl 20,7)

Tính cho 1kg nguyên liệu:

$$238KCl + 73,1\ NaCl + 313,4\ MgCl_2 + (375,5 + w_1)H_2O$$
$$= m_1(10,8KCl + 5,1NaCl + 84,1MgCl_2 + 222,5H_2O) + S_K + S_{Na}$$

$m_1 = 3,72\ S_K = 198g;$

www.thuvien247.net

Bảng 30. Hệ K^+, Na^+, Mg^{2+}// Cl^-, H_2O, 25°C

NaCl + KCl + $MgCl_2$ = 10			gH_2O/ 100g muối khô	Pha rắn
NaCl	KCl	$MgCl_2$		
C 64,6	35,4	0	216,9	NaCl + KCl
53	31,1	15,9	231,6	NaCl + KCl
39,4	27,3	33,3	241,8	NaCl + KCl
25,2	22,2	52,6	248,4	NaCl + KCl
10,9	14,8	74,3	237,8	NaCl + KCl
C_2 5,1	10,8	84,1	222,5	NaCl + KCl + Cacnalit
5,5	7,9	86,5	223,6	NaCl + Cacnalit
3,4	3,1	93,5	215,4	NaCl + Cacnalit
0,9	0,3	98,8	178,9	NaCl + Cacnalit + $MgCl_2$. $6H_2O$
0,9	0	99,1	178,9	NaCl + $MgCl_2$. $6H_2O$
3,4	1,0	95,6	226,7	KCl + Cacnalit
0	11,2	98,8	230	KCl + Cacnalit
0	0,3	99,7	180,8	Cacnalit + $MgCl_2$. $6H_2O$

$$\eta_K = \frac{188}{238}.100 = 83,1\%$$

S_{Na}= 54,2g (NaCl nằm trong KCl thô)

- Lần 2 thêm nước đủ để pha rắn là KCl (δ) với lượng nước thêm là w_2, pha lỏng C đọc được: NaCl 64,6%; KCl 45,4%; H_2O 216,9g/100g muối khô có lượng m_2

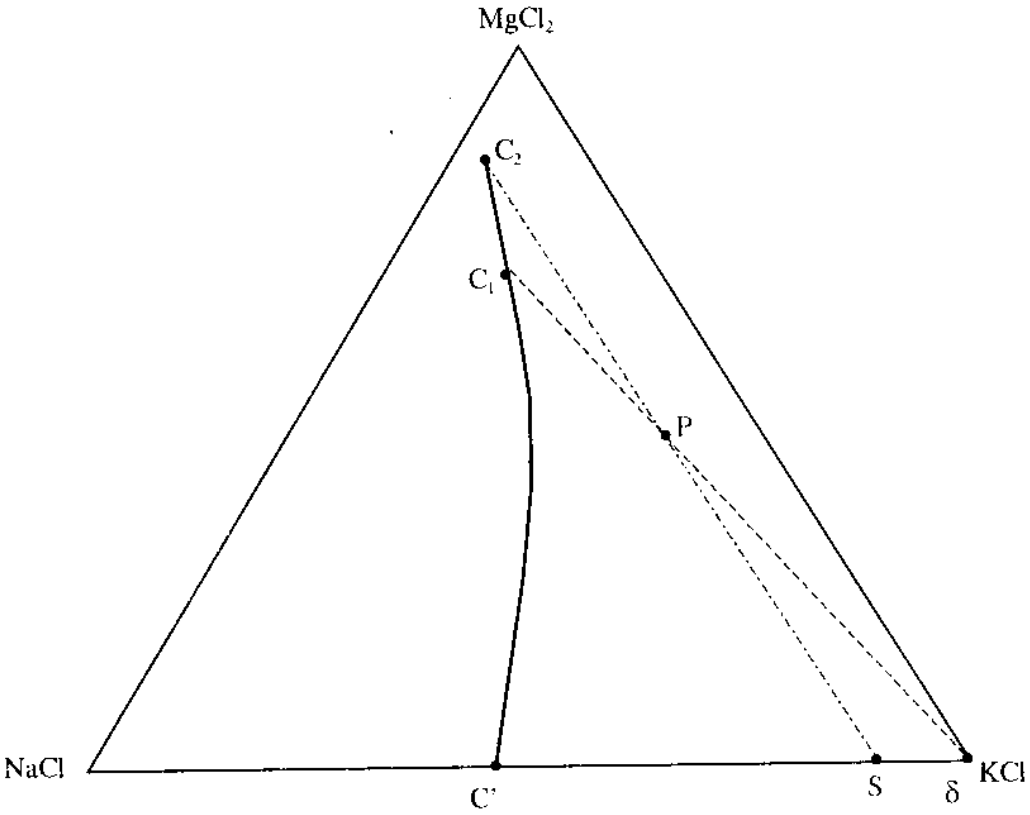
Phần cân bằng vật chất là:

$$\left|\begin{matrix}KCl & 198\\ NaCl & 54,2\end{matrix}\right| + w_2 = m_2 \left|\begin{matrix}KCl : 35,4\\ NaCl: 64,6\\ H_2O : 216,9\end{matrix}\right| + \delta_K$$

Giải được m_2 = 0,84; S_K = 168,3g;

$$\eta_{K_2} = \frac{168,3}{198}.100 = 70,7\%;\ w_2 = 182$$

www.thuvien247.net



Hình 78: Hệ Na^+, K^+, Mg^{2+}/ Cl^-, H_2O, 25°C.

Tổng hai lần thêm nước là $w_1 + w_2$

$$w = 452,2 + 182 = 634,2$$

Như vậy: Một lần thêm nước đủ phân giải, rửa: η_K = 65,2%; lượng nước thêm so với nguyên liệu 76,66%. Hai lần thêm nước, lần 1 phân giải, lần 2 rửa η_K = 70,7%, lượng nước thêm tổng cộng là 63,42%. Về mặt thu hồi KCl và tiêu hao nước thêm thì hai lần lợi hơn một lần. Về mặt thao tác thì một lần đơn giản hơn. Vì vậy, tuỳ hoàn cảnh cụ thể mà hoạch định phương pháp sản xuất cho hợp lý.

www.thuvien247.net

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. *Alexander Findlay and A.N.Campbell*. The Phase, Rule and its Applications. Longman, London, 9th edition 1961.
2. *F.F. Purdon and V.W Slater*. Aqueous Solution and the Phase Diagram. Longmans, New York. 1958.
3. *D.A Clibers*. Principles of the Phase Theory. Macmillian, London.1950.
4. *В. Я. Аносови, С.А. Погодин*. Основные начала физикохитического анализя издателство Академии наука .СССР. 1947.
5. I.E Ricei. The Phase Rule and Heterogenous Equilibrium.1951.
6. *И. А. Каблуков*. Правило фаз В Применении кнасыщенным раствором солей осхимтехиздат ленинградское отделение. 1933.
7. *В. Е. Грунвимкий*. Физико - химический анализ В галургии ОНТИ химтеорет - ленинград .1937.
8. *О. Д. Кашкаров*. "Графические расчеты солевых систем". 1960.
9. *А. Б. Здановский*.Справочник по растворимости солевых систем
   - M_1 1953
   - M_2 1954
   - M_3 1961
   - M_4 1963
10. *Соколовский А. А. Яхонтова, Е. Л.* Применение равновесных диаграмм растворимости в технологии Минералых солей М химия. 1982.
11. *Nguyễn An*. Giáo trình kỹ thuật phân khoáng. 1972.

www.thuvien247.net

KỸ THUẬT SẢN XUẤT MUỐI KHOÁNG

Tác giả : **Bùi Song Châu**

Chịu trách nhiệm xuất bản : PGS. TS. TÔ ĐĂNG HẢI
Biên tập và sửa bài: ThS. NGUYỄN HUY TIẾN
NGỌC LINH
Trình bày bìa : HƯƠNG LAN

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70, TRẦN HƯNG ĐẠO – HÀ NỘI

www.thuvien247.net

In 700 cuốn, khổ 19x27cm, tại Nhà in **Khoa học và Công nghệ**
Giấy phép xuất bản số: 6-178 ngày 21/6/2004
In xong và nộp lưu chiểu tháng 1 năm 2005

www.thuvien247.net

204261

kt sản xuất muối khoáng

1 004122 900551

28.000 VND

Giá: 28 .000đ