

文章编号: 1004-0609(1999)04-0864-04

计算机绘制 φ -pH 图方法的探讨^①

冯其明 马运柱 王毓华 卢毅屏

(中南工业大学 矿物工程系, 长沙 410083)

摘要: 提出了一种新的绘制 φ -pH 图的方法, 即先求出所有的单变线方程, 再选取某一种组分 M_i 为主组分, 把含有该组分的所有单变线方程两两求解, 求出交点 (φ_i , pH_i), 然后用化学势约束原理法, 将主组分同其它组分在该点的化学势作比较, 若前者的化学势小于后者, 则该点为所求的三相点。把生成该三相点的所有组分用数组标记, 若任意两个三相点有两种组分相同, 便可连成线。

关键词: φ -pH 图; 三相点; 单变线

中图分类号: TF 01

文献标识码: A

从 40 年代 Pourbaix M 绘制化学元素 M 在水相的 φ -pH 图以来, 其表达内容已扩展到包括考虑配位体 (L) 和较高温度条件的图解^[1]。70 年代以来, 有关化学文献中已有不少关于 φ -pH 图的应用。自此, φ -pH 图的绘制由手工逐渐向计算机方法过渡。而对于计算机绘制 φ -pH 图的方法, 大家一直关心的是计算机运行的速度问题^[2]。本文作者提出的组分消元法是一种方法简便, 运算快速, 与数据库连用的计算机绘制 φ -pH 图方法, 该法在三相点确定后, 用数组标记相应坐标, 填图操作方便。

1 传统的算法

自 60 年代末, 对热力学稳定区图, 人们在生成优势区的算法上进行了大量研究, 并开发出了一些程序。Linkson^[2] 等将前人计算优势区图的算法分为三大类, 即由 Duby^[3] 等首创的逐点描述法 (Point by point method)、由 Brook^[4] 首创的消线法 (Line elimination method) 和由 Froning^[5] 等首创的凸多边形法 (Convex polygon method)。Duby 方法效率最

低, Froning 等人的次之, Brook 方法的效率则较前两者高, 而后来开发的方法大多基于凸多边形法。

骆如铁^[6] 在 Froning 等的工作基础上提出一种描述化学平衡关系的数学模型, 采用线性规划技术求可行性空间的方法进行优势区图和复杂体系的热力学分析。王乐珊、李大年^[7] 等则从热力学稳定性原理出发, 对四种可能的相线交角的特性进行判断。李洪杰^[8] 等在此方法基础上利用热力学原理所提供的信息对三相点周围两相线方向的确定提出新的方法。王才容、朱日彰^[9] 等采用线性问题来确定物质优势区的凸多边形法。

Bale^[10] 等根据化学势最小原理提出了化学势约束算法 (Constrained chemical potentials method), 即由物质生成自由能确定任意区内稳定相。李阳^[11] 提出了一种称之为三相点的“种类顺序表”法, 这种方法不易疏漏, 但对不可能的反应没有作出取舍。尹爱君^[12] 则利用“相关活度项”法, 进行三相点及边界点的确定, 再进行优势区的裁决, 方法主要是从动力学角度考虑。根据以上的情况, 我们总结了它们的优势, 提出了组分消元法。

① 国家自然科学基金资助项目 59774015 收稿日期: 1999-01-30; 修回日期: 1999-03-09

冯其明 (1962-), 男, 教授, 博士生导师

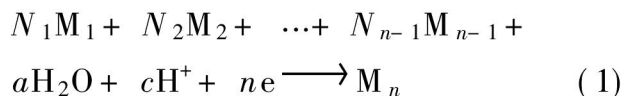
2 算法的进一步探讨

本文作者探讨的组分消元法, 其三相点是先求包含有某主组分 M_i 的所有单变线两两相交的交点(Φ_i, pH_i), 再利用化学势约束原理判断该点是否稳定, 若稳定则用数组标记三相点、边界点及形成这些稳定点的组分, 并以此作为连线时的判据。

2.1 算法原理

2.1.1 整体描述

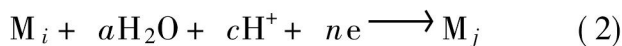
设体系中可能存在 $M_1, M_2 \dots M_n$ 种组分(除 H_2O , H^+ 之外), 则任意化学反应的模型可表示成



式中 $N_1, N_2 \dots N_{n-1}, a, c$ 为化学计量系数; n 为电子转移数。

2.1.2 单一反应

对于简单体系, 上式可简化为



式中 M_i, M_j 分别为体系中可能存在的两种相互转化的组分。

2.2 算法

2.2.1 单变线的生成

通过以上化学反应模型, 则反应的电极电势关系式为

$$-nF\Phi = \Delta G^\ominus + 2.303cRT \text{pH} + 2.303RT \lg [a_{M_n} / (a_{M_1}^{N_1} \cdot a_{M_2}^{N_2} \dots a_{M_{n-1}}^{N_{n-1}})] \quad (3)$$

式(3)存在3种形式:

$$\text{当 } n \neq 0 \text{ 时, } \Phi = \alpha \text{pH} + \beta \quad (4)$$

$$\text{当 } n = 0 \text{ 时, } 0 = \alpha \text{pH} + \beta \quad (5)$$

$$\text{当 } c = 0 \text{ 时, } \Phi = \beta \quad (6)$$

式(4)~(6)中 $\alpha = -2.303cRT/nF$, $\beta = -\Delta G^\ominus/nF - 2.303RT/nF \cdot \lg [a_{M_n} / (a_{M_1}^{N_1} \cdot a_{M_2}^{N_2} \dots a_{M_{n-1}}^{N_{n-1}})]$ 。方程式(4)~(6)就是单变线的3种形式。

2.2.2 三相点的计算

由式(3)可得到任意反应方程的单变线, 取某一组分 M_i 为主组分, 把含有该组分的所有化学反应方程式所对应的单变线进行两两相交, 求其交点(Φ_i, pH_i), 再用化学势约束原理判断其他所有组分在该点是否稳定, 即把其他所有组分对应的热力学参数代入其相对应的单变线方程求得当 $\text{pH} = \text{pH}_i$ 时的 Φ , 若 $\Phi > \Phi_i$, 则说明该点是所求的三相点, 用数组标记生成该三相点的两个单变线对应的所有组分及三相点的坐标, 为以后连线和标记物质优势区坐标作依据。再以第二种组分 M_j 为次主组分, 用上述方法进行计算。这样, 可把图框内的所有三相点(稳定)都求出。

2.2.3 边界点的算法

2.2.3.1 只含一个三相点且在框中的线

确定此种边界点的方法见图1, 即先求出该单变线1与坐标边框的两个交点(a, b), 取其中任意一个交点, 并与该线相交于三相点 T 的另两条线中的共同物质 A_1 及其中的一条线(线2或3), 判断线1在物质 A_1 的稳定性。若该物质稳定, 而该点不稳定, 则取另一点作为边界点; 反之, 取该点作为边界点。判断方法如下: 线2或3在 a 点对 A_1 物质稳定(或在 b 点对 A_1 物质不稳定)则 b 点是线1的边界点; 反之, a 点是线1的边界点。

2.2.3.2 只有一个三相点且在图框外的线

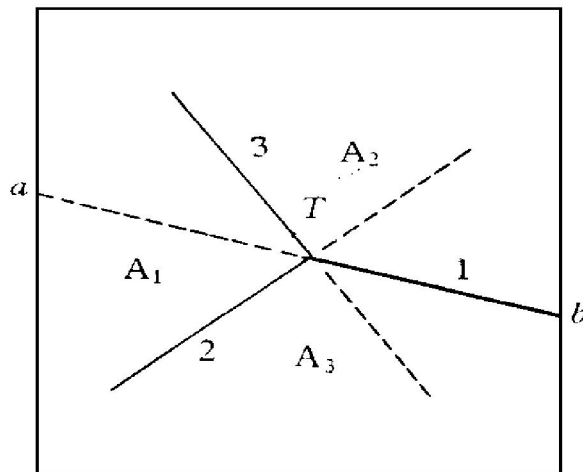


图1 Φ -pH 图边界点的判断模型

Fig. 1 Judging model of limited point of Φ -pH diagram

求出该线与图框的交点,若有交点,则选其中一个点按 2.2.3.1 的方法判断稳定性,作出取舍。

2.2.3.3 两个三相点都超出图框的线

对有两个三相的反应线,若两个三相点都在坐标边界范围外,则直接求该线与边界的交点,若有两个交点介于此线两个三相点之间,则以这两个边界点作为此线的连线端点;否则,该线位于图框之外而不出现在图框之内。

2.2.3.4 两个三相点中有一点在图框外的线

若两个三相点中只有一个在图框之外,则求出该线与边界线相交于这两个三相点之间的点作为该线的边界点,若无交点则该线不出现在图框之中。

2.2.4 连线

因所有三相点、边界点及生成这些点的相应组分都用了数组标记,故可判断任意两个三相点(包括边界点)相应的组分,若有两个组分相同,则可连接成单变线。

2.2.5 某物质的优势区及标记坐标

取某物质,依次累计所有含有该组分反应线的端点坐标,前面已经用数组标记了所有的三相点及边界点的坐标,其中同一个三相点(或边界点)只累计 1 次,并根据边界点的分布考虑是否累计图框的交点,最后求平均值即可得到该物质所在区域的重心坐标,作为该物质的坐标标记。

3 实例分析

3.1 PbS-H₂O 体系的 φ -pH 图

对于 PbS-H₂O 体系可以使用上述算法得到其 φ -pH 图,如果考虑亚稳态物质(如元素 S⁰)的存在时,制作出来的 φ -pH 图就可以用于从热力学上解释硫化矿物的无捕收剂行为。从图 2 可以看出,方铅矿在较高的电位下氧化形成具有疏水性的元素 S⁰,说明硫化矿物无捕收剂浮选的实质是在氧化环境中由于硫化矿物表面氧化而生成疏水性元素 S⁰,这与浮选实验得到的结果完全一致。因此,这种绘制方法不

仅速度快,效率高,其误差也较小。

3.2 PbS-EX-H₂O 体系的 φ -pH 图

PbS-EX-H₂O(EX 为乙基磺药)体系的 φ -pH 图同样可以使用此算法得到,只要在 PbS-H₂O 体系中加入 EX 的可能存在组分。绘制的图 3 与实验的结果是完全一致的。

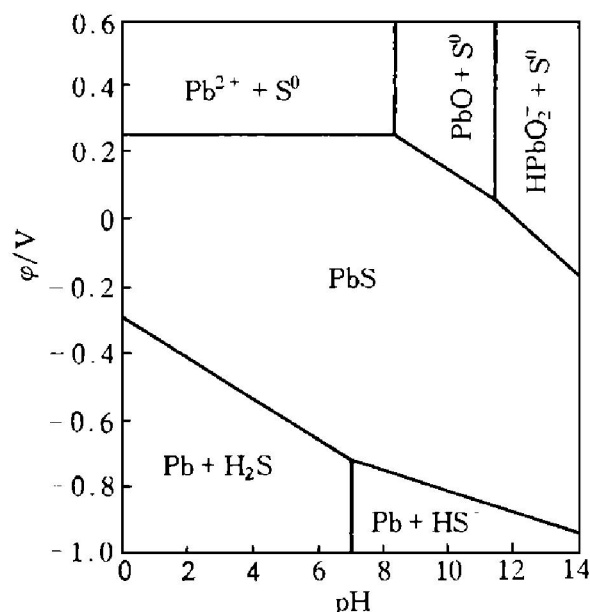


图 2 有亚稳态物质(S⁰)存在时 PbS-H₂O 体系的 φ -pH 图(可溶物浓度为 10⁻⁴ mol/L)

Fig. 2 φ -pH diagram of PbS-H₂O system in presence of metastable substance(S⁰) (solute concentration 10⁻⁴ mol/L)

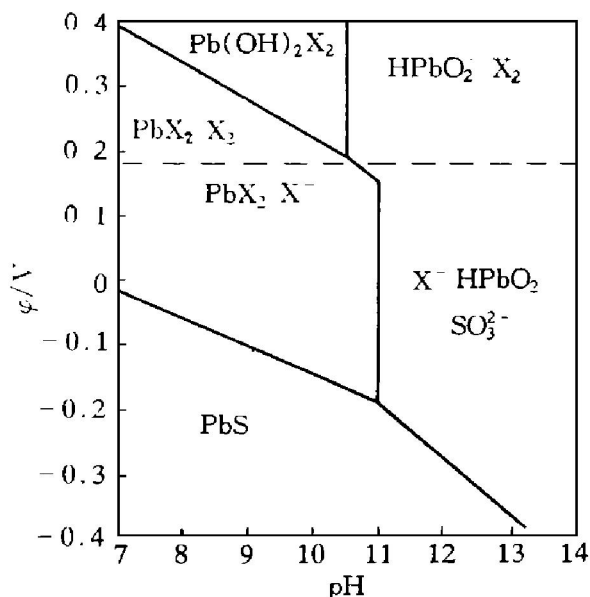


图 3 PbS-EX-H₂O 体系的 φ -pH 图 (EX 及其它可溶物浓度为 10⁻⁴ mol/L)

Fig. 3 φ -pH diagram of PbS-EX-H₂O system (EX and other solute concentration 10⁻⁴ mol/L)

由以上的分析可知, 作者提出的算法较简单, 排序不易疏漏, 运算速度又快, 它与数据库连用, 成功率高, 输入参数少, 使用时只要输入体系名称及温度便可, 并且三相点确定后用数组标记相应的坐标, 这为后面的连线及标记优势区作了准备, 方便了填图的操作。

REFERENCES

- 1 Zhang Suolin(张索林), Li Junsuo(李军锁) and Zhang Guangning(张光宁). The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1997, 7(2): 50.
- 2 Linkson P B, Phillips B D and Rowles C D. Miner Sci Eng, 1979, 11(2): 65.
- 3 Newton J S and Duby P F. Nuclear Metallurgy, 1976, 20(2): 951.
- 4 Brook P A. Corr Sci, 1971, 11(6): 389.
- 5 Froning M N, Shanley M E and Verink E D Jr. Corr Sci, 1976, 16(6): 371.
- 6 Luo Rutie(骆如铁). Journal of Central-South Institute of Mining and Metallurgy(中南矿冶学院学报), 1982(2): 1.
- 7 Li Danian(李大年), Wang Yueshan(王乐珊) and Xu Zhihong(许志宏). Computers and Applied Chemistry(计算机与应用化学), 1984(1): 36.
- 8 Li Hongjie(李洪杰) and Wang Yueshan(王乐珊). Computers and Applied Chemistry(计算机与应用化学), 1988, 5(4): 280.
- 9 Wang Cairong(王才荣), Zhu Rizhang(朱日彰) and Zhang Wenqi(张文奇). Journal of Beijing University of Iron and Steel(北京钢铁学院学报), 1988, 10(4): 492.
- 10 Bale C W. Can Metall Q, 1990, 29(4): 263.
- 11 Li Yang(李阳). Nonferrous Metals(有色金属), 1990, 42(2): 48.
- 12 Yin Aijun(尹爱君). PhD Dissertation. Changsha: Central South University of Technology, 1996.

Study on method of computer drawing φ -pH diagram

Feng Qiming, Ma Yunzhu, Wang Yuhua, Lu Yiping

*Department of Mineral Processing Engineering, Central South University of Technology,
Changsha 410083, P. R. China*

Abstract: A new method of drawing φ -pH diagram has been proposed. Firstly, all of univariant line equations are attained; secondly, a crossing-point (φ_i , pH_i) is got by solving univariant line equations including a main component(M_i) one another; thirdly, φ_i is compared with the chemical potentials φ of other components in this crossing-point by chemical potentials minimization. If $\varphi_i < \varphi$, then the crossing-point is the point of three-phase, components in the point of three-phase are labeled in an array; if two components of two points of three-phase are same, then the two points of three-phase are lined safely.

Key words: φ -pH diagram; point of three-phase; univariant line

(编辑 吴家泉)