

57
А4

Министерство высшего образования СССР

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ имени ЛЕНСОВЕТА

Ю. АЛЛАБЕРДЫЕВ

ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ ИСПАРЕНИЕ
РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ
(Na^+ , K^+ , Mg^{2+}), (Cl^- , SO_4^{2-}), H_2O при 50°

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

ЛЕНИНГРАД
1959

✓
Министерство высшего образования СССР
ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ имени ЛЕНСОВЕТА

Ю. АЛЛАБЕРДЫЕВ

ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ ИСПАРЕНИЕ
РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ
(Na⁺, K⁺, Mg²⁺), (Cl⁻, SO₄²⁻), H₂O при 50°

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
ст. научный сотрудник по специальности «галургия»,
кандидат химических наук О. Д. КАШКАРОВ

ЛЕНИНГРАД
1959

54
A4

Работа выполнена во Всесоюзном научно-исследовательском институте галургии (ВНИИГ).

192404

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

XXI съезд Коммунистической Партии Советского Союза, решая вопрос о развитии народного хозяйства СССР в 1959—1965 годах, предусмотрел (вместе с другими отраслями народного хозяйства страны) дальнейшее повышение урожайности сельскохозяйственных культур и продуктивности животноводства, а также увеличение выпуска продукции химической промышленностью для создания мощной экономической базы коммунизма.

В связи с этим, советский народ поставил перед собою благородную задачу — в ближайшие годы расширить производство минеральных удобрений, как одного из решающих факторов повышения урожайности сельскохозяйственных культур. Как известно, последняя в некоторой степени зависит от количества и качества вносимых в почву минеральных удобрений.

На обширной территории Советского Союза эффективность различных видов минеральных удобрений зависит от свойств почвы, климатических условий местности, биологических особенностей сельскохозяйственных культур и др. факторов.

Отсюда возникает задача дальнейшего роста производства, расширения ассортимента и повышения качества минеральных удобрений.

Среди минеральных удобрений особое место занимают калийные удобрения, основными видами которых является хлористый калий.

Однако установлено, что внесение хлористого калия в почву под некоторые культуры (табак, виноград, плодово-ягодные, цитрусовые, чай, эфиромасличные и др.) отрицательно влияет на их урожайность и снижает качественные признаки, так как они не переносят иона хлора, который следует заменить ионом SO_4 .

Следовательно, ассортимент калийных удобрений, выпускаемых нашей химической промышленностью, должен быть

дополнен производством концентрированных сульфатно-калийных удобрений, не содержащих хлоридов (сульфат калия, калимагнезия, калимаг и др.).

В нашей стране имеются мощные залежи каннитово-лангбейнитовых пород в Прикарпаты, месторождение полигалитов в Северо-Восточном Казахстане (Жилинское и др.), а также природные сульфаты натрия и магния, имеющиеся в Туркменской ССР (Кара-Богаз-Гол, озеро Куули) и Казахстане (озеро Джаксыккыч и др.), которые могут быть использованы для производства сульфатно-калийных удобрений. С этой целью, могут быть использованы также отходы при получении окиси алюминия из алунитов, дымовые газы ТЭЦ, сжигающих многосернистые угли и т. д.

Таким образом, наша страна обладает всеми необходимыми условиями расширения производства сульфатно-калийных удобрений.

Однако в настоящее время производство сульфатно-калийных удобрений в СССР еще не получило должного развития. В связи с чем перед нами стоит почетная задача организовать его в требуемых размерах.

Применительно к различным видам сырья имеющегося в стране, в настоящее время разработано несколько способов производства сульфатно-калийных удобрений. Из них особый интерес представляют технологические схемы переработки на сульфатно-калийные удобрения каннитово-лангбейнитовых пород, полигалитов и методы, основанные на конверсии хлористого калия с мирабилитом, лангбейнитом и астраханитом.

В подавляющем большинстве указанных схем приходится иметь дело с растворами, относящимися к пятерной взаимной системе (Na^+ , K^+ , Mg^{++}), Cl^- , SO_4^{--}), H_2O , в результате переработки которых получают сульфатно-калийные удобрения. При этом, во многих случаях производственные щелока приходится выпаривать.

Практика показывает, что процессы выпарки сопровождаются развитием метастабильных равновесий, что затрудняет возможность использования для технологических расчетов данных по стабильным состояниям.

Отсюда вытекает необходимость изучения метастабильных равновесий, наблюдающихся при изотермическом испарении растворов, относящихся к системе (Na^+ , K^+ , Mg^{++}), (Cl^- , SO_4^{--}) H_2O .

Задачей нашей работы было исследование процессов изотермического испарения растворов в данной системе при 50° с целью выделения на диаграмме определенных областей кристаллизации калийных солей, как наиболее интересных в практическом отношении.

* * *

К настоящему времени проведен ряд работ, посвященных «солнечному» испарению в промышленных бассейнах и изотермическому испарению в лабораторных условиях морской воды и озерных рассолов, а также выпарке и вакуум-кристаллизации производственных щелоков.

Эти исследования, в основном, проведены советскими учеными. Одной из первых работ в этом направлении является работа Н. С. Курнакова и В. И. Николаева установивших «солнечный» тип диаграммы, применительно к метастабильным равновесиям, наблюдающимся при концентрировании морской воды в промышленных бассейнах Сакского озера. С известным приближением его можно считать применимым к условиям естественного испарения в озерах.

Эта работа положила начало дальнейшему систематическому изучению метастабильных равновесий наблюдающихся в пятерной морской системе, так как оказалось, что в природных условиях садка солей происходит из пересыщенных растворов, за счет развития метастабильных равновесий.

В дальнейшем, характер садки солей при испарении морской воды в промышленных бассейнах Сакского озера изучал В. П. Ильинский. Он показал, что характер садки и местоположение путей кристаллизации на диаграмме зависят от скорости испарения.

«Солнечное» испарение рапы оз. Индер в опытных бассейнах изучали М. Г. Валяшко, И. Б. Фейгельсон с сотрудниками. Вопросы получения калийных солей при «солнечном» испарении рапы Кара-Богаз-Гола, в озере № 5 освещены в работе Г. С. Седельникова, Л. С. Ефименко, Е. И. Азаровой, Д. В. Буйневича, В. К. Соловьева и П. А. Грекова.

Многочисленные работы посвящены изотермическому испарению морской воды и озерных рассолов при разных температурах.

Из них следует отметить работы Н. С. Курнакова и И. Н. Лепешкова, В. Е. Грушвицкого и Н. М. Тарунтаева,

А. В. Николаева и А. Г. Курнаковой по изотермическому испарению рапы озера Индер при 25°.

И. Н. Лепешков совместно с Н. В. Бодалевой провели изотермическое испарение рапы оз. Искине при 25°.

М. Г. Валяшко и Е. Ф. Соловьева проводили изотермическое испарение при 25° четырех синтетических растворов с целью исследования метастабильных равновесий в пятерной морской системе.

Кроме перечисленных исследований посвященных данному вопросу, следует отметить работы В. И. Николаева и Б. И. Степанова по озеру Дешешак (при 25—28°) и Бекеш-Сор (при 28—30°), Г. С. Клебанова по зимней рапе Кара-Богаз-Гола при 30° и др.

Изотермическому испарению воды Аральского моря при 35° посвящена работа В. И. Николаева и Х. Б. Фрадкиной.

М. И. Равич и Е. Ю. Левина также проводили изотермическое испарение при температуре 35° рапы «Романинской канавы».

Узиглио проводил работы по испарению воды Средиземного моря при 40°. И. Н. Лепешков и Н. В. Бодалева занимались изотермическим испарением при 40° воды Аральского моря до появления в твердой фазе NaCl.

Работа О. Д. Кашкарова, Н. И. Храбровой, Е. А. Зитар, Е. Я. Грязиной и Т. В. Коробочкиной посвящена изотермическому испарению производственных щелоков относящихся к исследуемой системе при 50°, 70° и 90°, причем при 50° они испаряли только один раствор.

В работе О. Д. Кашкарова, А. Е. Кругликова, Н. И. Храбровой, Е. А. Зитар и Ф. Я. Писарькова приводятся результаты работы по разработке рационального метода выпаривания хлормagneйных растворов на ползаводской установке.

Здесь уместно отметить, что ни в одной из известных нам работ по изотермическому испарению рассолов относящихся к исследуемой системе, фактор времени учтен не был.

В 1941 г опубликована работа Д. Ленгауэра проводившего работу по переработке каинитово-лангбейнитовых пород Прикарпатья на сульфатно-калийные удобрения, применяя метод вакуум-кристаллизации.

В работах М. Е. Позина и М. И. Муратовой детально исследовавших этот вопрос, освещены условия кристаллизации KCl из каинитовых щелоков. Ими установлены границы кристаллизации шенита с хлористым калием из метастабильных растворов в поле глазерита.

Все авторы, кроме Д. Ленгауэра, М. Е. Позина и М. И. Муратовой ставили, в основном, перед собой задачу проследить процессы испарения рассола определенного состава.

Как правило, это были рассолы выделявшие при испарении галит, а затем эпсомит или сакнит с галитом, после чего наблюдалась садка калийных солей, в виде каинита и карналлита вместе с галитом и одним из сульфатов магния. При этом составы исходных рассолов на диаграммах для 25° и 35° отображаются точками находящимися в полях астраханита и эпсомита.

Исключением является рапа оз. Индер, изобразительная точка исходного состава которой находится в поле сильвина, недалеко от границ поля карналлита.

Работы М. Е. Позина и М. И. Муратовой как и Д. Ленгауэра посвящены кристаллизации сильвина из растворов, изобразительные точки которых при 35° находятся в стабильном поле глазерита. В их опытах процесс испарения и кристаллизации протекал в короткие промежутки времени, не более 45 минут.

Таким образом, из приведенных работ нельзя вывести общих закономерностей относящихся к диаграмме изучаемой системы в целом. Впрочем, исследователи и не ставили перед собой такой задачи, имея в виду установить последовательность кристаллизации солей при испарении рассолов из определенного рассола или обосновать теоретически свои соображения по генезису соляных месторождений, а иногда и то и другое вместе.

Нами проведены исследования по изотермическому испарению ряда растворов относящихся к системе (Na⁺, K⁺, Mg²⁺), (Cl⁻, SO₄²⁻), H₂O при 50° с целью наметить пути кристаллизации и определить составы соответствующих изотермически безвариантных растворов, насыщенных метастабильно относительно трех или четырех солей, одна из которых галит, а в числе остальных есть не менее одной простой или двойной соли калия. Это позволило нам выделить на диаграмме отдельные метастабильные поля кристаллизации калийных солей (вместе с NaCl) и таким образом построить диаграмму метастабильных равновесий, наблюдающихся при изотермическом испарении при 50°.

Для изотермического испарения готовились синтетические растворы из реактивных солей. Затем они испарялись в воздушном термостате, температура в котором регулировалась

при помощи контактного термометра, присоединенного к ламповому реле.

Равномерность распределения температуры в термостате достигалась перемешиванием воздуха пропеллером, приводимым в движение электромотором. Температура рассолов колебалась в пределах $49,5-50,2^\circ$, т. е. в пределах $\pm 0,7^\circ$.

Изотермическое испарение проводилось в стеклянном сосуде и при перемешивании стеклянной мешалкой, приводимой в движение электромотором.

Время от времени, по мере появления новой твердой фазы, производили разделение твердой и жидкой фаз путем отстаивания и слива в другой сосуд. При каждом таком сливе отбирали пробы обеих фаз. Кроме того фиксировалось время испарения.

Отстоявшаяся твердая фаза отжималась на нагретой воронке Бюхнера. После каждого разделения фаз, испарение раствора продолжали с внесением в него затравки в виде определенного количества ранее выпавшей твердой фазы.

Пробы жидкой фазы отбирали пипеткой, снабженной стеклянной насадкой с ватным тампоном, при помощи насоса Комовского и переводили в предварительно взвешенный бюкс.

Перед отбором средней пробы, твердая фаза тщательно перемешивалась на доске «с кольца на конус», а затем отбиралась методом квартования и также переводили во взвешенный бюкс.

Отобранные таким путем пробы взвешивали, переносили в мерные колбы и затем подвергали их химическому анализу.

Кроме того, состав твердой фазы определялся кристаллооптическим исследованием иммерсионным методом. Окончательное решение о составе твердых фаз принималось на основании кристаллооптического исследования и графического анализа аналитических данных.

Пробы жидких и твердых фаз анализировали на содержание K^+ , Mg^{++} , SO_4^{--} , Cl^- , Na^+ рассчитывали по разности суммы эквивалентов анионов и катионов. K^+ определялся весовым кобальтнитритным методом с переосаждением, Mg^{++} — объемным титрованием раствором трилона Б в присутствии аммиачного буферного раствора с применением индикатора хромоген черного.

SO_4^{--} — весовым в виде $BaSO_4$, Cl^- — объемным, титрованием раствором $AgNO_3$.

Суммы ионов определяли методом катионирования.

Плотность исходных растворов определялась пикнометром емкостью 25 мл. Термостатирование осуществлялось в термостатной камере при $25^\circ C$.

Проведенное сопоставление между полученными экспериментальными значениями при параллельном определении плотности десяти растворов и значениями вычисленными по эмпирической формуле Л. Л. Эброхи показало, что расхождение не превышает $\pm 0,005$ г/мл.

Поэтому значение плотности растворов полученных в процессе изотермического испарения были вычислены по вышеупомянутой формуле.

Для того, чтобы сравнить между собой и разобрать данные по соляным равновесиям мы пользовались треугольной диаграммой Иенке, в которой по предложению В. П. Ильинского, равносторонний треугольник был заменен прямоугольным равнобедренным, где гипотенузой служит сторона $Mg-K_2$.

Применение последней удобно при употреблении обычной миллиметровой бумаги для нанесения составов жидких и твердых фаз на диаграмму.

Это также удобно для построения трех проекций (основной, натронной и водной) изотермической модели.

В результате изотермического испарения раствора № 1 установлены составы двух изотермически безвариантных растворов насыщенных метастабильно относительно галита, карналлита, каинита и сакнита, а также галита, карналлита, сакнита и бишофита (подробные данные и графические построения характеризующие процессы изотермического испарения как раствора № 1, так и всех изучавшихся растворов приведены в диссертации).

Изотермическое испарение раствора № 2 позволило определить составы двух изотермически безвариантных растворов насыщенных метастабильно относительно галита, леонита, сакнита и астраханита, а также галита, каинита, леонита и сакнита.

В ходе изотермического испарения, раствора № 3 установлены составы трех изотермически безвариантных растворов насыщенных метастабильно относительно галита, сильвина, леонита и глазерита; галита, сильвина, леонита и каинита; галита, сильвина, каинита и карналлита.

Путем испарения раствора № 4 установлен состав изотермически безвариантного раствора, насыщенного метастабильно относительно галита, леонита, астраханита и глазерита.

Растворы №№ 5, 6 и 7 относятся к четверным системам $(\text{Na}^+, \text{K}^+)$, $(\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-})$, H_2O и $(\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+})$, (Cl^-) , H_2O . Путем их испарения установлены составы изотермически безвариантных растворов, насыщенных метастабильно относительно галита, сильвина и глазерита; галита, сильвина и карналлита; галита, карналлита и бишофита; галита, глазерита и тенардита.

В процессе изотермического испарения раствора № 8 установлены составы двух изотермически безвариантных растворов насыщенных метастабильно относительно галита, астраханита, глазерита и тенардита, а также галита, леонита, астраханита и глазерита.

Составы всех установленных изотермически безвариантных растворов, находящихся в метастабильном равновесии в системе $(\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+})$, $(\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-})$, H_2O при 50° представлены в сводной табл. 1.

На основании табличных данных были осуществлены следующие графические построения:

1) Основная проекция изотермы системы $(\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+})$, $(\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-})$, H_2O , на которой были сопоставлены границы стабильных и метастабильных полей кристаллизации.

2) Два разреза изотермической модели в виде водной и натронной проекций.

Все три графические построения позволили установить, что при изотермических испарениях растворов наблюдаются развитие метастабильных равновесий

Доказательством этого являются:

а) смещение или расширение полей сильвина, леонита, карналлита и каннита на метастабильной диаграмме, против стабильной;

б) меньшее содержание Na и H_2O в полученных нами растворах по сравнению со стабильными.

Таким образом нами была построена метастабильная изотермическая модель пятерной морской системы, охватывающая области совместной кристаллизации галита и калийных солей.

Для наглядности она была изображена в виде двух основных проекций с нанесением изолиний содержания воды и натрия.

Изотермически безвариантные растворы, находящиеся в метастабильном равновесии в системе $(\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+})$, $(\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-})$, H_2O при 50°

Состав раствора в индексах ($2\text{K}^+ + \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = 100$)					Твердые фазы
2K^+	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	2Na^+	H_2O	
86,16	0,0	13,84	136,58	3008	$\Gamma + \text{C} + \text{Гз}$
27,63	51,63	20,74	29,17	1317	$\Gamma + \text{C} + \text{Лео} + \text{Гз}$
10,09	74,22	15,69	4,35	974	$\Gamma + \text{C} + \text{Лео} + \text{Кан}$
3,32	92,20	4,48	0,22	1055	$\Gamma + \text{C} + \text{Кан} + \text{Кр}$
11,57	88,43	0,0	9,14	1279	$\Gamma + \text{C} + \text{Кр}$
0,0	100,0	0,0	0,03	889	$\Gamma + \text{Кр} + \text{Б}$
0,5	94,3	5,2	0,0	813	$\Gamma + \text{Кр} + \text{Б} + \text{Сак}$
0,90	86,40	12,70	1,60	883	$\Gamma + \text{Кр} + \text{Кан} + \text{Сак}$
2,97	76,85	20,18	4,44	898	$\Gamma + \text{Кан} + \text{Лео} + \text{Сак}$
9,53	68,85	21,62	9,45	1009	$\Gamma + \text{Лео} + \text{Сак} + \text{Ас}$
23,24	47,87	28,89	40,15	1348	$\Gamma + \text{Лео} + \text{Ас} + \text{Гз}$
20,00	41,35	38,65	54,91	1396	$\Gamma + \text{Ас} + \text{Гз} + \text{Т}$
54,63	0,0	45,37	200,5	3451	$\Gamma + \text{Гз} + \text{Т}$

Примечание:

- Γ — галит (NaCl)
- C — сильвин (KCl)
- Гз — глазерит ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$)
- Лео — леонит ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
- Кан — каннит ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
- Кр — карналлит ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- Б — бишофит ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- Сак — сакнит ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- Ас — астраханит ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
- Т — тенардит (Na_2SO_4)

Выводы

1) Проведено изотермическое испарение ряда растворов относящихся к системе $(\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{++})$, $(\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{--})$, H_2O при 50° и показаны на диаграмме соответствующие им пути кристаллизации.

2) Установлено, что при изотермическом испарении при 50° растворов в системе $(\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{++})$, $(\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{--})$, H_2O наблюдаются метастабильные равновесия существенно отличающиеся от стабильных.

3) Построена диаграмма системы $(\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{++})$, $(\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{--})$, H_2O с оконтуриванием метастабильных областей кристаллизации калийных солей, отвечающих условиям изотермического испарения при 50° в трех вариантах:

а) диаграмма, на которой сопоставлены стабильные и метастабильные равновесия;

б) диаграмма метастабильных равновесий с нанесением изолинии содержания натрия;

в) диаграмма метастабильных равновесий с нанесением изолинии содержания воды;

4. Построенные диаграммы, помимо расширения наших представлений о сложной пятерной системе морского типа, могут быть использованы при решении технологических задач, связанных с производством сульфатно-калийных удобрений.

* * *

Основные результаты работы опубликованы в «Известиях Академии Наук Туркменской ССР», в № 5, 1958 г. и №№ 1, 2 и 3, 1959 г.



М-25173. Подп. к печати 21/III 59 г. Зак. 268. Тир. 150.

Тип. ЛТИ им. Ленсовета, Ленинград, Московский пр., 26.

22