

МХП-СССР

ТРУДЫ ВСЕСОЮЗНОГО
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО
ИНСТИТУТА ГАЛУРГИИ

(ВНИИГ)

ВЫПУСК XXXI

ВОПРОСЫ
ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ
ГАЛУРГИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

ГОСХИМИЗДАТ • 1956

МИНИСТЕРСТВО ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР
ГЛАВГОРХИМПРОМ

ТРУДЫ ВСЕСОЮЗНОГО НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО
ИНСТИТУТА ГАЛУРГИИ

Выпуск XXXI

ВОПРОСЫ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ГАЛУРГИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

Под редакцией В. В. ВЯЗОВОВА и Р. С. РОСКИНОЙ

И. В. Ганкина
22.5.56



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
ЛЕНИНГРАД • 1956

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
А. Д. Пельш. Заводской способ получения рапной окиси магния с малым содержанием окиси кальция	3
И. К. Пуха. Технологическая схема производства окиси магния из обес- сульфаченной рапы Сиваша и доломита	28
Р. С. Роскина. Получение сульфата натрия из солевых отложений за- лива Карабогаз-Гол	34
Я. Б. Блюмберг, Ю. Я. Каганович, В. А. Останнина, Е. Д. Яру- шевич. Получение сульфатно-калийных удобрений из мирабилита и хлористого калия	66
В. М. Букштейн, Р. С. Роскина. Получение мирабилита и эпсомита из астраханитового сырья	83
М. А. Штерн. Возможные способы переработки глауберитовой породы месторождений Тянь-Шаня	99
О. Д. Кашкаров. К вопросу о технологии переработки сильвинитов	107
А. Б. Здановский. Определение времени прохождения щелока и по- роды через барабанный растворитель	132
В. М. Букштейн, Ю. Я. Каганович, В. А. Останнина, М. А. Штерн. Получение соды выпариванием содовых растворов	142
И. К. Пуха. Обезвоживание шенита в модели вращающегося сушильного барабана	155
Л. Л. Эзрохи. Метод расчета упругости пара сложных солевых раство- ров при 25°	164
Е. Ф. Соловьева. Новый двойной сульфат $9\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$	180
Т. К. Айдаров. Спектральное определение лития в меди	188
Б. С. Горова, Т. К. Айдаров. Методика спектрального определения окисей кальция и магния в глинах	191

А. Д. Пельш

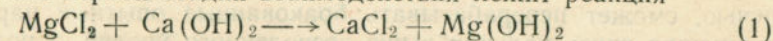
ЗАВОДСКОЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ РАПНОЙ ОКИСИ
МАГНИЯ С МАЛЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ОКИСИ КАЛЬЦИЯ

ВВЕДЕНИЕ

Получение рапной окиси магния с малым содержанием примеси окиси кальция известковым или доломитовым способами техниче-ски вполне осуществимо.

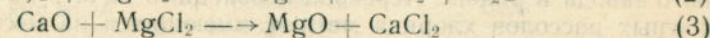
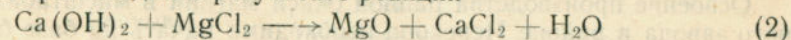
В предлагаемом нами варианте поставленная цель достигается путем расчленения технологического процесса на две основные фазы: а) предварительное контактирование извести (или жженого доломита) с рассолом хлорида магния, при котором протекает глав-ное взаимодействие; б) завершение взаимодействия на стадии обжа-га полупродукта, пропитанного рассолом хлорида магния.

В основе первой стадии взаимодействия лежит реакция



Вполне достаточным условием является, например, взаимодей-ствие известковой составляющей исходной извести или жженого до-ломита по рассматриваемой реакции на 85%.

На второй стадии в результате реакций



недореагировавшая гидроокись кальция, «пережог» (CaO) и «недо-жог» (CaCO₃) переходят в хлорид кальция, удаляемый промывкой прокаленного полупродукта. Одновременно хлорид магния, пропи-тывающий полупродукт, превращается в окись магния.

К особенностям рассматриваемого варианта можно отнести:

1) возможность использования обычного способа обжига исход-ного известняка (95%), освоенного содовой промышленностью в больших масштабах;

2) безотходное использование в основном процессе сравнительно дорогой технической извести;

3) пригодность привозной комовой извести, доставка которой экономичнее доставки известняка и топлива к месту производства окиси магния;

4) использование рассола хлорида магния без очистки от углекислого газа и растворенных бикарбонатов;

5) уменьшение пылеуноса за счет образования при обжиге полупродукта «влажной» окиси магния, «смоченной» безводными хлоридами;

6) окончательная промывка и фильтрование жженого материала, а не студенистой гидроокиси магния.

Использование привозной извести или жженого доломита возможно при условии доставки их в обычных или специальных крытых вагонах, защищающих материал только от дождя. Частичная обратная карбонизация (за счет поглощения CO_2 из воздуха) во время транспортировки существенного значения в данном случае не имеет.

Экономические преимущества предлагаемого варианта вполне очевидны: уменьшается вдвое вес транспортируемого исходного сырья и устраняется перевозка топлива для целей обжига известняка или доломита. При использовании доломита обжиг его производится непосредственно на месторождении в Донбассе, на местном топливе.

Чисто заводское оформление данного варианта облегчает возможность его испытания на опытном заводе, намеченном к сооружению для проверки имеющихся схем. С этой целью прокалочная печь должна быть приспособлена не только для переработки промытой водой готовой гидроокиси магния, но и для обжига полупродукта, пропитанного рассолом хлорида магния.

Опытный завод, оборудованный приспособленной прокалочной печью, сможет перерабатывать бракованные опытные партии, содержащие окись кальция выше дозволенного уровня, с получением окиси магния с малой примесью окиси кальция. Переработка такого материала сведется к пропитыванию его рассолом хлорида магния, обжигу и возврату готового спека в отделение промывки.

Освоение производства рапной окиси магния в масштабах опытного завода в районе Перекопа необходимо начать на базе бессульфатных рассолов хлорида магния, имеющихся на месте. После решения этой задачи можно перейти к испытанию более сложного процесса переработки загрязненных сульфатами рассолов Сиваша. При дальнейшей эксплуатации опытного завода наиболее экономичной окажется переработка местных рассолов Перекопских озер; оборудование завода и основная технологическая схема должны быть подчинены этой перспективе работы опытного завода.

Предлагаемый вариант технологической схемы является результатом разработки в 1953 г. так называемого ускоренного кускового способа с чисто заводским оформлением. Кусковой способ с бассейнами, предложенный Я. Б. Блюмбергом и автором, в усовершенствованном виде также расчленен на две фазы: а) главное взаимодействие в кюветах, б) заводская обработка полупродукта, включающая измельчение, обжиг и промывку.

ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА

Принципиальная технологическая схема получения рапной окиси магния с малым содержанием примеси окиси кальция на базе жженого доломита и рассола хлорида магния Перекопских озер показана на рис. 1.

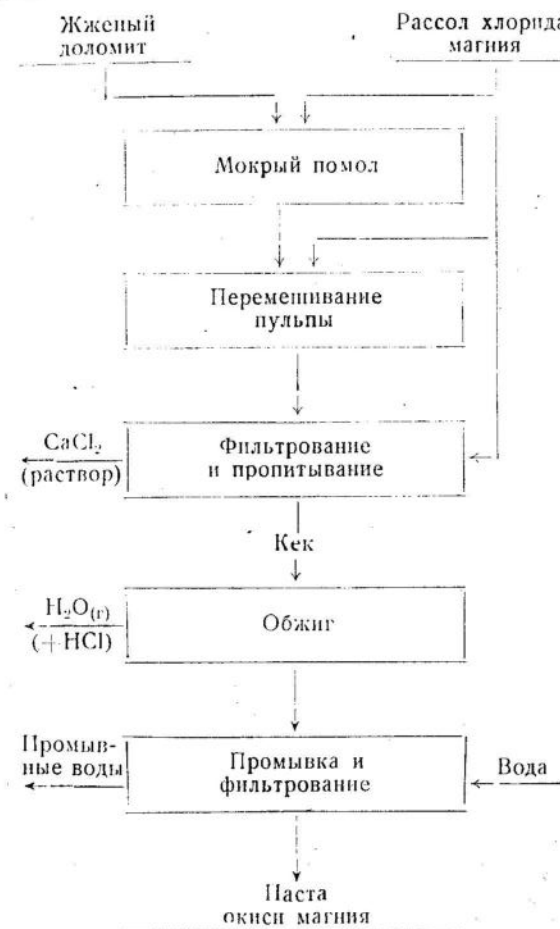


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема получения рапной окиси магния с малым содержанием окиси кальция

Первая операция — измельчение жженого доломита мокрым помолом до $0,5 \text{ мм}$. Смачивающей средой служит бессульфатная рапа хлорида магния.

В процессе механического измельчения происходит гашение и начинается реакция, в результате которой пульпа саморазогре-

вается. Количество добавляемой при помоле рапы принципиального значения не имеет: существенна только текучесть получаемой пульпы, а также максимальное ее саморазогревание.

Вторая операция — разбавление и перемешивание полученной крупчатой пульпы в течение 1½ час.

В агитаторе реакция (1) протекает при наличии избытка известковой составляющей доломита, а не рассола хлорида магния. Последнего вводится суммарно ~ 90% от теоретически необходимого количества.

При этом условии устраняется загустевание пульпы при перемешивании вследствие образования оксихлорида магния (из MgO доломита и MgCl₂ рассола).

Третья операция — фильтрование готовой пульпы, содержащей избыток известки, и частичная промывка образовавшегося на фильтре кека исходным рассолом хлорида магния.

Таким путем кек отжимается от основной массы отработанного шелока хлорида кальция и пропитывается содержащимся в исходном рассоле хлоридом магния, необходимым для завершения взаимодействия с недореагировавшей гидроокисью кальция, «пережогом» и «недожогом».

Четвертая операция — обжиг готового влажного кека, поступающего с фильтров.

На стадии обжига все твердые известковые составляющие кека легко переходят в растворимую форму хлорида кальция по реакциям (2), (3) и (4). Ясно, что данное звено технологического процесса является весьма важным. В предлагаемом нами варианте получения рапцовой окиси магния малое содержание окиси кальция в конечном продукте достигается благодаря обжигу.

Пятая операция — промывка водой выходящего из обжиговой печи спека окиси магния. Продуктом является отжатая на фильтре влажная магнезиальная паста, предназначенная для производства высокоогнеупоров.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЛАБОРАТОРНЫХ ОПЫТОВ

Первое пробное испытание рассматриваемого способа было выполнено с порошком известки (карабогазской) со степенью измельчения — 0,5 мм.

Анализ полученного продукта, в пересчете на сумму компонентов, отражающих ход технологического процесса, показал весьма высокую полноту превращения окиси кальция в окись магния (в %):

MgO	97,6
CaO	0,2
SO₃	1,8
Cl	0,4
Сумма	100,0

Аналогичные результаты (в %) получены при опробовании двух порций прокаленного при 1000° (в лабораторном муфеле) доломита, измельченного до — 0,5 мм (образец получен из Ленинградского института огнеупоров):

	I	II
MgO	99,0	99,1
CaO	0,2	0,1
SO₃	0,5	0,5
Cl	0,3	0,3
Сумма	100,0	100,0

Следующие два опыта были выполнены с доломитом (шелковским), обожженным при 1200° в опытной вращающейся печи в ВАМИ (Ленинград).

Теоретически на 200 г жженого измельченного доломита * требовалось 1100,6 мл рассола хлорида магния состава (в %):

MgCl₂	15,15
NaCl	7,50
CaCl₂	0,38
CaSO₄	0,20
Сумма	23,23
Плотность	1,202

Первая фаза перемешивания пульпы в течение 1½ час. в обоих опытах выполнена одинаково, а именно: на 200 г доломита в два приема добавлено по 1000 мл (90,9%) рассола хлорида магния.

Опыты различались только варьированием пропитывания отфильтрованного кека.

В первом случае на промывку кека израсходовано 150 мл рассола хлорида магния указанного выше состава. Общий расход рассола в этом случае составил 1150 мл, что соответствует 104,5% от теоретически необходимого количества.

Полученная окись магния имела следующий состав (в %):

MgO	97,8
CaO	0,7
SO₃	0,8
Cl	0,7
Сумма	100,0

Во втором случае на промывку кека было израсходовано 200 мл рассола хлорида магния, что соответствует общему расходу ~ 109%. Наличие окиси кальция свелось к неощутимому на практике минимуму (в %):

MgO	98,8
CaO	0,1
Cl	0,7
SO₃	0,4
Сумма	100,0

* Содержание CaO составляло 58,36%.

Следует отметить, что обжиг доломита производился для специальных целей ВАМИ при слишком высокой температуре 1200°. Тем не менее реакция при перемешивании пульпы прошла достаточно полно, как об этом можно судить по анализу отработанного рассола хлорида кальция.

В первом опыте затрачено 1150 мл рассола хлорида магния. Первого фильтрата и дополнительного фильтрата, вытесненного из кека при промывке 150 мл рассола хлорида магния, суммарно получено 805 мл, или 996,6 г (плотность 1,238).

Состав обобщенного рассола хлорида кальция (в %):

CaCl ₂	17,59
NaCl	8,64
MgCl ₂	0,58
CaSO ₄	0,06
Сумма	26,87

Потеря хлорида магния составила 0,58% от 996,6, или 5,78 г, что соответствует 2,9% от теоретически необходимого количества (198,42 = 2 · 58,36 · 1,7).

Таким образом, первый опыт был выполнен при наличии малого избытка хлорида магния — 1,5%. На промывку прокаленного кека затрачено 5 вес. ч. воды на 1 вес. ч. безводного продукта.

Для следующего опыта был использован образец доломита Еленовского месторождения (Мандрыкинский участок, Донбасс). Прокаливание доломита при 1000° выполнено в лабораторном муфеле.

Непосредственно опыт проведен с крупной жженого доломита, а именно: с фракцией от —0,5 до +0,25 мм, чтобы подтвердить достаточность дробления до —0,5 мм, поскольку быстрее реагирующая фракция —0,25 мм была полностью исключена.

В течение 15 мин. крупка перемешивалась с дозой рассола хлорида магния (15,15% MgCl₂), составляющей 45% от теоретически необходимого количества. В этот период происходит гашение, которому содействует сильное саморазогревание смеси. Затем была добавлена вторая доза рассола, равная первой, что в сумме составляло 90% расхода рассола. Разбавленная пульпа дополнительно перемешивалась в течение 1 час. 15 мин. при 50°.

На стадии фильтрования отжатый кек был промыт свежим рассолом хлорида магния (еще 20% от теоретически необходимого количества; общий расход 90 + 20 = 110%), а затем прокален при 800° в течение 1 часа.

Промытая окись магния имела следующий состав (расход воды: 5 вес. ч. на 1 вес. ч. окиси магния) в %:

MgO	96,96
CaO	0,40
SO ₃	0,88
Cl	0,34
R ₂ O ₃ + нерастворимый остаток	1,40
Сумма	99,98

Таким образом, несмотря на предварительный отсев более тонкой фракции —0,25 мм, была получена большая полнота превращения известковой составляющей жженого доломита в окись магния.

В заключение было испытано получение окиси магния, исходя из продажной угловской известки и рассола хлорида магния указанного выше состава. Угловская известка считается особо чистой и обычно предназначается для химических целей. Раздробленная до —0,5 мм, она обнаруживает высокую активность при гашении. Полученная рассматриваемым способом окись магния оказалась свободной от примеси окиси кальция; состав ее следующий (в %):

MgO	98,5
CaO	Следы
SO ₃	0,69
Cl	0,72
R ₂ O ₃ + нерастворимый остаток	0,11
Сумма	100,02

Отсутствие заметной примеси окислов железа обнаруживается по внешнему виду: продукт представляет собой порошок белого цвета.

Следует отметить, что при лабораторных опытах фактически было исключено время взаимодействия известки и рассола на стадии мокрого помола, предусмотренного при заводском оформлении данного способа.

Все приведенные выше аналитические определения выполнены лаборантом Л. Н. Стариковой.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА

Применительно к условиям опытного завода в Перекопе процесс производства (рис. 2) рассматривается нами, начиная с момента мокрого помола кускового жженого доломита, в присутствии бессульфатного рассола хлорида магния, имеющегося на месте. Вместо жженого доломита может применяться техническая комовая известь, полученная из балаклавского известняка.

Измельчение жженого доломита

Выходящий из обжиговой печи горячий (в случае обжига на месте) жженный доломит орошается рассолом хлорида магния и совместно с последним подается в размольную машину для безотходного гашения известки [1, 2]. Целью измельчения является получение крупчатой пульпы (—0,5 мм).

Дозировка расхода рассола на стадии помола определяется текучестью выходящей из машины пульпы и саморазогреванием ее до температуры ~80°. На этой стадии необходимо исключить (подачей рассола) интенсивное кипение смеси, вызывающее парообразование и бесполезную потерю тепла.

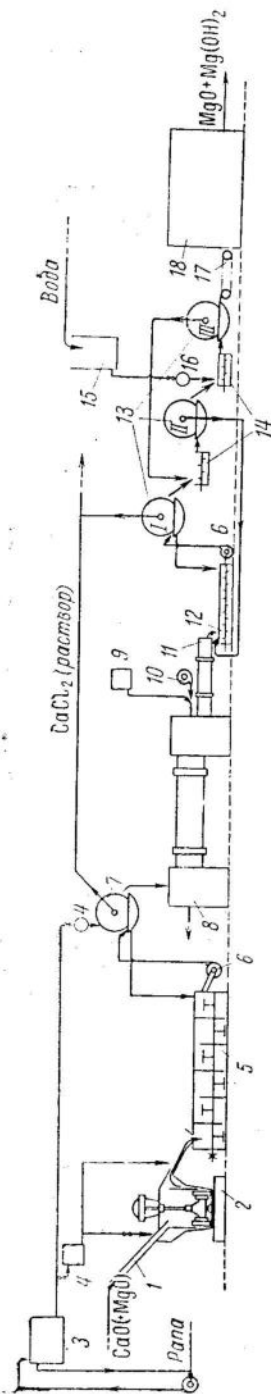


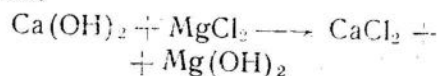
Рис. 2. Технологическая схема опытного цеха получения ранной окиси магния:

1 — жолоб для подачи жженого доломита; 2 — машина для гашения; 3 — бак для рапы; 4 — расходомер для рапы; 5 — батарея реакторов; 6 — барабанный вакуум-фильтр; 7 — обжиговая труба; 8 — обжиговая труба; 9 — бак для рапы; 10 — расходомер для рапы; 11 — бак для рапы; 12 — машина для гашения; 13 — бак для рапы; 14 — расходомер для рапы; 15 — бак для рапы; 16 — бак для рапы; 17 — бак для рапы; 18 — бак для рапы.

В процессе мокрого помола происходит быстрое гашение известки



и начинается полезное взаимодействие



Главное взаимодействие с рассолом хлорида магния

Выходящая из гасильно-размольной машины горячая пульпа дополнительно разбавляется исходным рассолом хлорида магния до общего расхода рассола 90% от теоретически необходимого количества (для полной реакции с известковой составляющей жженого доломита) и поступает в батарею агитаторов с мешалками.

Время пребывания пульпы в агитаторах должно составлять 1½ часа. С целью уменьшения теплопотерь агитаторы теплоизолируются.

Фильтрация пульпы и пропитывание кека рассолом хлорида магния

Содержащая избыток известки пульпа после перемешивания подается к барабанному вакуум-фильтру для отделения главной массы отработанного щелока хлорида кальция и пропитывания кека исходным рассолом хлорида магния. Введенный таким путем в кек хлорид магния необходим для завершения взаимодействия с твердыми известковыми составляющими кека.

Указанная цель может быть достигнута простым замешиванием в отжатый кек кристаллического бишофита (не содержащего примесей сульфата) или сильно сгущенной бессульфатной рапы хлорида магния. В этом случае для фильтра-

ции может быть использован более компактный дисковый вакуум-фильтр.

Расход рассола на пропитывание кека составляет 10—15% от теоретически необходимого количества.

Общий расход рассола хлорида магния на помол, разбавление пульпы перед агитацией и на пропитывание кека достигает 105—110% от теоретически необходимого по известковой составляющей исходного доломита.

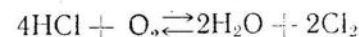
Обжиг готового кека

Пропитанный рассолом хлорида магния готовый кек подается во вращающуюся печь для обжига при температуре ~ 800° в течение 1 часа. По мере движения противотоком в печи кек нагревается, сохнет и прокаливается, превращаясь в спек. «Пережог», «недожог» и недореагировавшая гидроокись кальция, взаимодействуя с хлоридом магния, превращаются в окись магния и безводный хлорид кальция.

Для устранения коррозии и уменьшения теплопотерь вращающаяся печь футеруется магнезитовым кирпичом.

По выходе из обжиговой печи горячий спек падает в агитатор для приема спека, который заполнен промывной водой, подаваемой из отделения промывки (фильтрат второго фильтра).

Отходящие печные газы содержат немного хлористого водорода и могут быть использованы на бромном заводе для подкисления рапы. Увеличивая избыток MgCl_2 в обжигаемом кеке, можно увеличить концентрацию HCl в печном газе. Смесь горячего газа с воздухом может быть пропущена над катализатором по Дикону с целью частичного окисления HCl до свободного хлора [3]



Хлорированный таким способом печной газ приобретает свойства подкисляющего (HCl) и хлорирующего (Cl_2) агента для бромной рапы; присутствие азота, кислорода, углекислого газа и паров воды не препятствует извлечению брома методом выдувания.

При отсутствии бромного завода отходящие печные газы должны пройти мокрый скруббер, заполненный кусковым известняком. Компактной формой скруббера может явиться пенный аппарат, питаемый водой с примесью молотого известняка [4].

Получение магнезиальной пасты

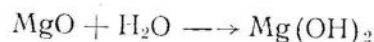
Горячая магнезитовая пульпа из агитатора для приема спека перекачивается в отделение промывки, оборудованное 3 дисковыми вакуум-фильтрами с 2 промежуточными репульпаторами.

Отжатый на первом фильтре кек поступает в первый репульпатор для перемешивания с фильтратом от третьего фильтра. Фильтрат первого фильтра является отбросным щелоком хлорида кальция. После второго фильтра вторичный кек поступает во второй репуль-

патор для перемешивания с водой. Фильтрат второго фильтра перекачивается к обжигovým печам в агитаторы для приема горячего спека. С третьего фильтра снимается готовая промытая магнезиальная паста, предназначенная для дальнейшей переработки на высокоогнеупорный магнезитовый кирпич.

Расход воды на промывку спека ~ 8 т на 1 т безводной окиси магния.

Следует отметить, что полученная рассматриваемым способом магнезитовая паста представляет собой влажную смесь MgO и $Mg(OH)_2$. Благодаря наличию MgO в пасте последняя при выдерживании, а особенно при горячей сушке, обладает способностью крепко схватываться вследствие обратной гидратации периклаза в брусит*



Образование вторичного брусита в процессе горячей сушки при надобности можно использовать для целей гранулирования гидроокиси магния перед высокотемпературным обжигом ее на клинкер. В этом случае питание печи сводится к подаче в нее твердых гранул. Горячая сушка пасты возможна за счет отходящих газов печного хозяйства завода высокоогнеупоров; в частности, при использовании петлевой сушилки гранулы примут форму ячеек сушильной ленты.

Спекание рапной гидроокиси магния на клинкер является сферой компетенции промышленности огнеупоров и выходит за пределы первичной технологии. При осуществлении данной стадии производства большое значение приобретает борьба с пылеуносом. Высокую степень очистки газов от пыли дают новые пенные аппараты, разработанные в нашей стране [4].

Производство высокоогнеупоров на базе рапной окиси магния еще не освоено нашей промышленностью, потребуется много труда и изобретательности для его создания. Об этом можно судить по итогам дискуссии, имевшей целью совершенствование уже принятой технологии производства огнеупорного кирпича на базе природных магнезитов [5, 6].

Кислотная «очистка» промывной воды

Наличие бикарбонатных форм кальция и магния в местной пресной воде, предназначенной для промывки пасты готовой окиси магния, является нежелательным для данного производства.

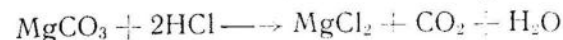
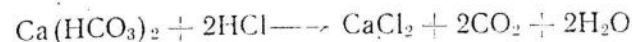
Промываемая смесь магния подщелачивает воду, вследствие чего бикарбонатные ионы переходят в карбонатные



Наименее растворимой карбонатной формой в промываемой магнезитовой пульпе, содержащей $CaCl_2$, является $CaCO_3$; выделение последнего будет загрязнять пасту отмытой окиси магния.

* Схватывание можно усилить добавкой $MgSO_4$.

В качестве приема предварительной обработки промывной воды можно предложить кислотную «очистку» ее по реакциям:



Здесь имеется в виду перевод карбонатных форм в нейтральные хлориды, присутствующие и в промываемой магнезитовой пульпе. В результате указанных реакций не образуется твердых фаз, требующих отстаивания. Удаление газообразного CO_2 можно усилить небольшим продуванием очищенной воды воздухом. Источником соляной кислоты является отходящий газ печей для обжига кека.

Местная пресная вода имеет общую жесткость 6,06 мг-экв. Предположим, что вся жесткость обусловлена бикарбонатом кальция. В этом случае состав пресной воды до I и после II обработки HCl выразится следующим образом (в кг):

	I	II
H_2O	999,7	999,8
$Ca(HCO_3)_2$	0,3	—
$CaCl_2$	—	0,2
Сумма	1000,0	1000,0

На 1 т пресной воды потребуется хлористого водорода

$$\frac{0,3 \cdot 72,94}{162,12} = 0,14 \text{ кг}$$

и образуется:

хлорида кальция

$$\frac{0,3 \cdot 110,99}{162,12} = 0,21 \text{ кг}$$

углекислого газа

$$\frac{0,3 \cdot 88,02}{162,12} = 0,16 \text{ кг}$$

Объем CO_2 , выделяющегося из 1 т пресной воды при 0° и нормальном давлении, составляет ~ 82 л.

МАТЕРИАЛЬНЫЙ РАСЧЕТ ПОЛУЧЕНИЯ ОКИСИ МАГНИЯ НА 100 т ЖЖЕНОГО ДОЛОМИТА

Получение крупчатого полупродукта

Принимаем, что для взаимодействия с рассолом применяется жженый доломит Еленовского месторождения (Мандрыкинский участок, Донбасс).

Состав мандрыкинского доломита (в %):

CaO	33,8
MgO	19,4
SiO ₂	0,4
Fe ₂ O ₃	0,1
Потеря при прокаливании	46,3
Сумма	100,0

Пересчет на сумму окислов (в %):

CaO	62,94
MgO	36,13
SiO ₂	0,75
Fe ₂ O ₃	0,18
Сумма	100,0

Степень обжига CaCO₃ доломита в рассматриваемом методе первостепенного значения не имеет и подразумевается в пределах технической возможности при обыкновенном обжиге, а именно ~ 95%.

Кроме того, мы принимаем, что за время мокрого измельчения кускового жженого доломита и при последующем перемешивании пульпы с MgCl₂ реагирует только 85% CaO от общего содержания окиси кальция в жженом доломите.

В соответствии с изложенным состав жженого доломита представим в следующей форме (в т):

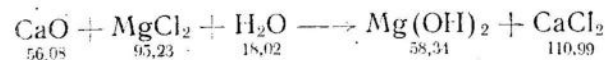
«Активная форма» CaO	53,50
«Недореагировавшая форма» CaO	6,29
«Неактивная форма» CaO	3,15
MgO	36,13
SiO ₂	0,75
Fe ₂ O ₃	0,18
Сумма	100,00

В данном случае известковая составляющая доломита подразделена таким образом, что «активная форма» составляет 85%, «недореагировавшая форма» — 10% и, наконец, «неактивная форма» («недожог») — 5%.

Состав бессольфатного рассола хлорида магния принимаем следующий (в %):

MgCl ₂	13,6
NaCl	9,0
CaCl ₂	0,5
H ₂ O	76,9
Сумма	100,0

Взаимодействие известковой составляющей доломита с рассолом хлорида магния происходит по реакции



На реакцию с «активной формой» CaO (53,5 т) расходуется: хлорида кальция

$$\frac{53,5 \cdot 95,23}{56,08} = 90,84 \text{ т}$$

воды

$$\frac{53,5 \cdot 18,02}{56,08} = 17,19 \text{ т}$$

При этом образуется: гидроокиси магния

$$\frac{53,5 \cdot 58,31}{56,08} = 55,64 \text{ т}$$

хлорида кальция

$$\frac{53,5 \cdot 110,99}{56,08} = 105,88 \text{ т}$$

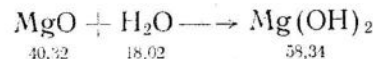
Дополнительный расход воды на гидратацию «недореагировавшей формы» CaO (6,29 т) составляет

$$\frac{6,29 \cdot 18,02}{56,08} = 2,02 \text{ т}$$

При этом образуется гидроокиси кальция

$$6,29 + 2,02 = 8,31 \text{ т}$$

За время мокрого измельчения и перемешивания пульпы гидратироваться будет и магниевая составляющая доломита, образуя гидроокись магния



В результате завершения этого процесса: расходуется воды

$$\frac{36,13 \cdot 18,02}{40,3} = 16,15 \text{ т}$$

образуется гидроокиси магния

$$36,13 + 16,15 = 52,28 \text{ т}$$

Общий расход воды составит

$$17,19 + 2,02 + 16,15 = 35,36 \text{ т}$$

Всего в результате реакции с CaO и гидратации MgO образуется гидроокиси магния

$$55,64 + 52,28 = 107,92 \text{ т}$$

Для расчета расхода рассола хлорида магния на предварительное взаимодействие с доломитом сначала вычисляем расход $MgCl_2$ при завершении процесса с известковой составляющей материала на 100%

$$\frac{62,94 \cdot 95,23}{56,08} = 106,87 \text{ т}$$

Это количество эквивалентно рассолу хлорида магния в размере

$$\frac{106,87 \cdot 100}{13,6} = 785,81 \text{ т}$$

Однако соответственно приведенному ранее описанию технологической схемы на помол и агитацию расходуется только 90% от теоретически необходимого количества рассола

$$\frac{785,81 \cdot 90}{100} = 707,23 \text{ т}$$

Данное количество рассола включает (в т):

$MgCl_2$	13,6 · 7,0723 =	96,18
NaCl	9,0 · 7,0723 =	63,65
$CaCl_2$	0,5 · 7,0723 =	3,54
H_2O	76,9 · 7,0723 =	543,86
Сумма	100,0 · 7,0723 =	707,23

Вычисляем состав рассола хлорида кальция, образующегося после завершения реакции с 85% известковой составляющей доломита:

	в т	в %
$MgCl_2$	96,18 — 90,84 =	5,34
NaCl	63,65 — 58,36 =	5,29
$CaCl_2$	3,54 + 105,88 =	109,42
H_2O	543,86 — 35,36 =	508,50
Сумма	707,23 — 20,32 =	686,91

Состав твердой фазы после перемешивания пульпы выразится следующим образом:

	в т	в %
$Mg(OH)_2$	107,92	89,70
$Ca(OH)_2$	8,31	6,91
«Неактивная форма» CaO	3,15	2,62
SiO_2	0,75	0,62
Fe_2O_3	0,18	0,15
Сумма	120,31	100,00

Готовая для последующего фильтрования пульпа включает (в т):

$Mg(OH)_2$	107,92
$Ca(OH)_2$	8,31
CaO	3,15
SiO_2	0,75
Fe_2O_3	0,18
Твердая фаза	120,31 (14,9%)
$CaCl_2$	109,42
NaCl	63,65
$MgCl_2$	5,34
H_2O	508,50
Жидкая фаза	686,91 (85,1%)
Сумма	806,22 (100%)

После фильтрования гидроокиси магния удерживает жидкую фазу в количестве

$$120,31 \cdot 2,5 = 300,78 \text{ т}$$

Это количество отработанного рассола включает (в т):

$MgCl_2$	0,78 · 3,0078 =	2,35
NaCl	9,27 · 3,0078 =	27,88
$CaCl_2$	15,93 · 3,0078 =	47,91
H_2O	74,02 · 3,0078 =	222,64
Сумма	100,00 · 3,0078 =	300,78

Первого фильтрата получится

$$686,91 - 300,78 = 386,13 \text{ т}$$

Состав данного количества первого фильтрата (в т):

$MgCl_2$	5,34 — 2,35 =	2,99
NaCl	63,65 — 27,88 =	35,77
$CaCl_2$	109,42 — 47,91 =	61,51
H_2O	508,50 — 222,64 =	285,86
Сумма	686,91 — 300,78 =	386,13

Состав непромытого кека (в т):

$Mg(OH)_2$	107,92
$Ca(OH)_2$	8,31
CaO	3,15
SiO_2	0,75
Fe_2O_3	0,18
Твердая фаза	120,31 (28,6%)
$CaCl_2$	47,91
NaCl	27,88
$MgCl_2$	2,35
H_2O	222,64
Жидкая фаза	300,78 (71,4%)
Сумма	421,09 (100%)

**Баланс
получения непромытого кека на 100 т жженого доломита (в т)**

Компоненты	Приход			Расход		
	жженный доломит	рассол MgCl ₂	всего	непромытый кек	первый фильтрат	всего
«Активная форма» CaO	53,50	—	53,50	—	—	—
«Недореагировавшая форма» CaO	6,29	—	6,29	—	—	—
«Неактивная форма» CaO	3,15	—	3,15	3,15	—	3,15
MgO	36,13	—	36,13	—	—	—
SiO ₂	0,75	—	0,75	0,75	—	0,75
Fe ₂ O ₃	0,18	—	0,18	0,18	—	0,18
Mg(OH) ₂	—	—	—	107,92	—	107,92
Ca(OH) ₂	—	—	—	8,31	—	8,31
MgCl ₂	—	96,18	96,18	2,35	2,99	5,34
NaCl	—	63,65	63,65	27,88	35,77	63,65
CaCl ₂	—	3,54	3,54	47,91	61,51	109,42
H ₂ O	—	543,86	543,86	222,64	285,86	508,50
Сумма	100,0	707,23	807,23	421,09	386,13	807,22

Промывка кека рассолом хлорида магния (пропитывание кека)

Для завершения взаимодействия во время обжига между хлоридом магния и «неактивной формой» CaO, а также с «недореагировавшей формой» CaO теоретически необходимо MgCl₂:

$$а) \frac{3,15 \cdot 95,23}{56,08} = 5,35 \text{ т}; \quad б) \frac{6,29 \cdot 95,23}{56,08} = 10,68 \text{ т}$$

т. е. $5,35 + 10,68 = 16,03 \text{ т}$.

С пропитывающим отработанным щелоком в кеке находится только 2,35 т хлорида магния.

Недостающее количество MgCl₂, а именно $16,03 - 2,35 = 13,68 \text{ т}$, должно быть тем или иным способом введено в кек. Для гарантии полноты реакции это количество необходимо увеличить на 2,67 т, что составляет 2,5% от теоретически необходимого расхода MgCl₂ на 100 т исходного доломита (106,87 т). Всего в кек должно быть введено MgCl₂

$$13,68 + 2,67 = 16,35 \text{ т}$$

Соответственно этому рассола хлорида магния необходимо ввести

$$\frac{16,35 \cdot 100}{13,6} = 120,30 \text{ т}$$

Данное количество рассола включает (в т):

MgCl ₂	16,36
NaCl	10,83
CaCl ₂	0,60
H ₂ O	92,51
Сумма	120,30

В непромытом кеке содержится 300,78 т удержанного отработанного рассола хлорида кальция. Целью промывки является замещение части отработанной жидкой фазы указанной выше порцией исходного рассола хлорида магния. Поскольку при промывке удаляется только 40% прежнего рассола хлорида кальция (120,30 т из 300 т), то для упрощения расчета будем рассматривать эту операцию как простое замещение 120,30 т отработанного рассола 120,30 т исходного рассола хлорида магния.

Вытесненный во время промывки на фильтре отработанный рассол в количестве 120,30 т включает (в т):

MgCl ₂	$0,78 \cdot 1,203 = 0,94$
NaCl	$9,27 \cdot 1,203 = 11,15$
CaCl ₂	$15,93 \cdot 1,203 = 19,16$
H ₂ O	$74,02 \cdot 1,203 = 89,05$
Сумма	$100,00 \cdot 1,203 = 120,30$

Это количество отработанного рассола является дополнительным фильтратом.

Всего отработанного рассола хлорида кальция получится

$$386,13 + 120,30 = 506,43 \text{ т}$$

Общий фильтрат включает (в т):

MgCl ₂	$2,99 + 0,94 = 3,93$
NaCl	$35,77 + 11,15 = 46,92$
CaCl ₂	$61,51 + 19,16 = 80,67$
H ₂ O	$285,86 + 89,05 = 374,91$
Сумма	$386,13 + 120,30 = 506,43$

Вычисляем состав смешанной жидкой фазы, остающейся в кеке после частичного вытеснения рассола хлорида кальция (в т):

CaCl ₂	$47,91 - 19,16 + 0,60 = 29,35$
NaCl	$27,88 - 11,15 + 10,83 = 27,56$
MgCl ₂	$2,35 - 0,94 + 16,36 = 17,77$
H ₂ O	$222,64 - 89,05 + 92,51 = 226,10$
Сумма	$300,78 - 120,30 + 120,30 = 300,78$

Располагая составами жидкой и твердой фаз, вычисляем состав готового кека, частично промытого рассолом хлорида магния (в т):

Mg(OH) ₂	107,92
Ca(OH) ₂	8,31
CaO	3,15
SiO ₂	0,75
Fe ₂ O ₃	0,18
Твердая фаза	120,31 (28,6%)
CaCl ₂	29,35
NaCl	27,56
MgCl ₂	17,77
H ₂ O	226,10
Жидкая фаза	300,78 (71,4%)
Сумма	421,09 (100%)

Отметим, что количество вытесняемого при промывке рассола хлорида кальция может быть вдвое сокращено при пользовании упаренным горячим рассолом хлорида магния (27% MgCl₂). Таким путем можно свести промывку к вытеснению только 20% удержанного рассола хлорида кальция.

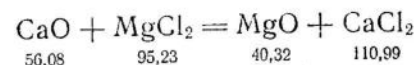
Баланс
получения пропитанного кека на 100 т жженого доломита (в т)

Компоненты	Приход			Расход		
	непромытый кек	рассол MgCl ₂	всего	готовый кек	дополнительный фильтрат	всего
Mg(OH) ₂	107,92	—	107,92	107,92	—	107,92
Ca(OH) ₂	8,31	—	8,31	8,31	—	8,31
«Неактивная форма» CaO	3,15	—	3,15	3,15	—	3,15
SiO ₂	0,75	—	0,75	0,75	—	0,75
Fe ₂ O ₃	0,18	—	0,18	0,18	—	0,18
MgCl ₂	2,35	16,36	18,71	17,77	0,94	18,71
NaCl	27,88	10,83	38,71	27,56	11,15	38,71
CaCl ₂	47,91	0,60	48,51	29,35	19,16	48,51
H ₂ O	222,64	92,51	315,15	226,10	89,05	315,15
Сумма	421,09	120,30	541,39	421,09	120,30	541,39

Обжиг крупчатого полупродукта

Влажный кек подвергается обжигу для быстрого завершения реакции между MgCl₂, содержащимся в избытке в жидкой фазе кека, и «недожогом», «пережогом» и недореагировавшей известью. В результате обжига получается спек окиси магния.

Согласно реакции



для взаимодействия с «неактивной формой» CaO расходуется MgCl₂

$$\frac{3,15 \cdot 95,23}{56,08} = 5,35 \text{ т}$$

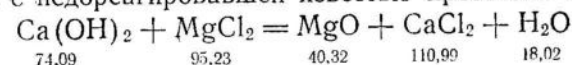
При этом образуется:
окиси магния

$$\frac{3,15 \cdot 40,32}{56,08} = 2,26 \text{ т}$$

хлорида кальция

$$\frac{3,15 \cdot 110,99}{56,08} = 6,23 \text{ т}$$

Реакция с недореагировавшей известью протекает по схеме



При этом расходуется:
хлорида магния

$$\frac{8,31 \cdot 95,23}{74,09} = 10,68 \text{ т}$$

и образуется:
окиси магния

$$\frac{8,31 \cdot 40,32}{74,09} = 4,52 \text{ т}$$

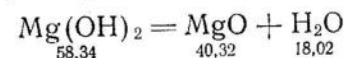
хлорида кальция

$$\frac{8,31 \cdot 110,99}{74,09} = 12,45 \text{ т}$$

паров воды

$$\frac{8,31 \cdot 18,02}{74,09} = 2,02 \text{ т}$$

Главная масса окиси магния получится при обжиге вследствие разложения Mg(OH)₂ по реакции



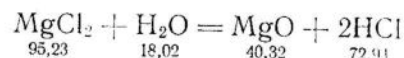
При обжиге образуется:
окиси магния

$$\frac{107,92 \cdot 40,32}{58,34} = 74,58 \text{ т}$$

паров воды

$$\frac{107,92 \cdot 18,02}{58,34} = 33,33 \text{ т}$$

Вследствие гидротермического разложения избыточного хлорида магния ($17,77 - 5,35 - 10,68 = 1,74 \text{ т}$)



образуется:

хлористого водорода

$$\frac{1,74 \cdot 72,91}{95,23} = 1,33 \text{ т}$$

окиси магния

$$\frac{1,74 \cdot 40,32}{95,23} = 0,73 \text{ т}$$

и расходуется воды

$$\frac{1,74 \cdot 18,02}{95,23} = 0,33 \text{ т}$$

Всего будет получено:
окиси магния

$$2,26 + 4,52 + 74,58 + 0,73 = 82,09 \text{ т}$$

хлорида кальция (в спеке)

$$29,35 + 6,23 + 12,45 = 48,03 \text{ т}$$

паров воды

$$226,10 + 2,02 + 33,33 - 0,33 = 261,12 \text{ т}$$

Состав готового спека окиси магния:

	в т	в %
MgO	82,09	51,76
SiO ₂	0,75	0,47
Fe ₂ O ₃	0,18	0,11
CaCl ₂	48,03	30,29
NaCl	27,56	17,37
Сумма	158,61	100,00

Существенно, что в раскаленном состоянии перемешиваемая масса не пылит вследствие «увлажняющего» действия полурасплавленных хлоридов кальция и натрия.

Баланс
обжига готового кека (в т)

Компоненты	Приход	Расход				Компоненты	Приход	Расход			
	готовый кек	спек окиси магния	газовая фаза	всего			готовый кек	спек окиси магния	газовая фаза	всего	
Mg(OH) ₂	107,92	—	—	—		MgO	—	82,09	—	82,09	
Ca(OH) ₂	8,31	—	—	—		MgCl ₂	17,77	—	—	—	
«Неактивная форма» CaO	3,15	—	—	—		NaCl	27,56	—	—	—	
SiO ₂	0,75	0,75	—	0,75		CaCl ₂	29,35	48,03	—	4,03	
Fe ₂ O ₃	0,18	0,18	—	0,18		H ₂ O	226,10	—	261,12	261,12	
						HCl	—	—	1,33	1,33	
Сумма							421,09	158,61	262,45	421,06	

Получение пасты окиси магния

Готовый спек окиси магния содержит техническую окись магния, загрязненную не растворимыми в воде примесями, а также хлориды кальция и натрия:

	в т	
MgO	82,09	Нерастворимая часть
SiO ₂	0,75	
Fe ₂ O ₃	0,18	
CaCl ₂	48,03	Соли (75,59 т)
NaCl	27,56	
Всего	158,61	

На 1 т технической окиси магния в спеке приходится
75,59 : 83,02 = 0,91 т солей.

Для осуществления промывки может быть выбрана комбинированная схема: противоточная батарея сгустителей и дисковый вакуум-фильтр; барабанные вакуум-фильтры с промывкой, соединенные с репульпаторами, и дисковые вакуум-фильтры с промежуточными репульпаторами. В качестве примера изберем последнюю схему (рис. 3)

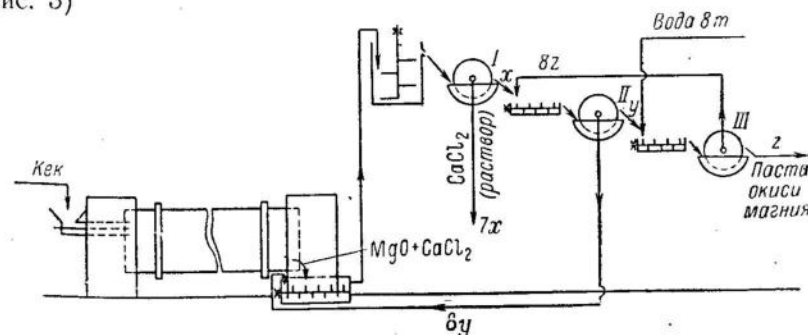


Рис. 3. Схема промывки спека окиси магния

По этой схеме выходящий из обжиговых печей спек окиси магния падает в агитаторы для приема спека. Образовавшаяся горячая пульпа перекачивается в отделение промывки — в агитатор для размешивания и обобщения пульпы. Обобщенная пульпа проходит 3 дисковых вакуум-фильтра с 2 промежуточными репульпаторами.

Задавшись расходом промывной воды в размере 8 т на 1 т окиси магния, влажностью отжатого кека ~ 50%, составляем уравнения водного баланса трех ступеней фильтрации:

$$1) 8x = 8y + 0,91$$

$$2) 9y = 8z + x$$

$$3) 9z = y$$

где x , y и z — количество солей (в т на 1 т воды), получаемых соответственно с первой, второй и третьей ступеней фильтрации.

Решение системы уравнений дает (в т): $x = 0,129721$; $y = 0,015993$; $z = 0,001777$.

Следовательно, на 1 т промытой окиси магния останется ~ 2,0 кг (1,8 кг) солей, или ~ 0,2%.

Фильтрат первого дискового фильтра содержит 7 т воды и 0,908 т солей, что соответствует 11,5% концентрации солей в отбросном растворе.

Баланс
промывки пасты окиси магния (в т)

Компоненты	Приход			Расход		
	спек окиси магния	вода	всего	паста окиси магния	отбросный раствор	всего
MgO	82,09	—	82,09	82,09	—	82,09
SiO ₂	0,75	—	0,75	0,75	—	0,75
Fe ₂ O ₃	0,18	—	0,18	0,18	—	0,18
CaCl ₂	48,03	—	48,03	0,11	47,92	48,03
NaCl	27,56	—	27,56	0,06	27,50	27,56
H ₂ O	—	664,16	664,16	83,02	581,14	664,16
Сумма	158,61	664,16	822,77	166,21	656,56	822,77

Состав отбросного раствора:

	в т	в %
CaCl ₂	47,92	7,3
NaCl	27,50	4,2
H ₂ O	581,14	88,5
Сумма	656,56	100,0

Состав магнезитовой пасты:

	влажной		в пересчете на сухое вещество в %
	в т	в %	
MgO	82,09	49,39	98,70
SiO ₂	0,75	0,45	0,90
Fe ₂ O ₃	0,18	0,11	0,22
CaCl ₂	0,11	0,07	0,13
NaCl	0,06	0,04	0,05
H ₂ O	83,02	49,94	—
Сумма	166,21	100,00	100,00

Состав реального технического продукта будет удовлетворять самым жестким требованиям технических условий на рапную окись магния и при большем загрязнении. На базе рапной окиси магния, полученной рассмотренным способом, возможно производство магнезитовых огнеупоров с высокой прочностью при высоких температурах: для этой цели содержание MgO не должно быть ниже 95%, а примеси SiO₂ — не более 2% [7]; по CaO верхний предел можно ограничить 1%, а по Na₂O — до 0,5%.

НЕКОТОРЫЕ РАСХОДНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ НА 1 т ОКИСИ МАГНИЯ

1. Расходуется рассола хлорида магния: при получении непромытого кека

$$\frac{707,23}{83,13} = 8,51 \text{ т}$$

дополнительно при частичной промывке кека

$$\frac{120,30}{83,13} = 1,45 \text{ т}$$

всего

$$8,51 + 1,45 = 9,96 \approx 10,0 \text{ т}$$

2. Получается отработанного рассола хлорида кальция

$$\frac{386,13 + 120,3}{83,13} = 6,09 \text{ т}$$

3. Расходуется жженого доломита

$$\frac{100,00}{83,13} = 1,20 \text{ т}$$

4. Готового для обжига кека получается

$$\frac{421,09}{83,13} = 5,07 \text{ т}$$

5. Получается спека окиси магния, пропитанного безводными солями,

$$\frac{158,61}{83,13} = 1,91 \text{ т}$$

6. Выделяется при обжиге паров воды

$$\frac{261,12}{83,13} = 3,14 \text{ т}$$

7. Выделяется хлористого водорода

$$\frac{1,33}{83,13} = 0,016 \text{ т}$$

8. Воды на промывку спека окиси магния расходуется

$$\frac{664,16}{83,13} = 8,0 \text{ т}$$

9. Отбросной промывной воды будет получаться

$$\frac{656,56}{83,13} = 7,90 \text{ т}$$

ВЫВОДЫ

В статье изложена технологическая схема получения рапшой окиси магния с малым содержанием примеси окиси кальция при полном использовании технической извести или жженого доломита в основном процессе (см. рис. 1).

1. Процесс производства расчленяется на две основные фазы: а) предварительное контактирование с рассолом хлорида магния, при котором протекает главное взаимодействие; б) завершение взаимодействия на стадии обжига полупродукта, пропитанного рассолом хлорида магния.

2. Вполне достаточным условием является использование на 85% известковой составляющей исходного сырья на первой стадии главного взаимодействия [см. реакцию (1), стр. 3].

3. На второй стадии при обжиге полупродукта в результате реакций недореагировавшая гидроокись кальция, «пережог» (CaO) и «недожог» (CaCO_3) легко переходят в хлорид кальция, удаляемый промывкой [см. реакции (2), (3) и (4), стр. 3].

4. Обжиг полупродукта в присутствии хлорида магния может быть предложен в качестве самостоятельной операции, гарантирующей последующее удаление окиси кальция из некондиционной окиси магния, полученной известковым или доломитовым методами.

5. Для производства пригоден жженный доломит или комовая известь со степенью обжига известковой составляющей ~ 95%. Этот процесс освоен содовой промышленностью в больших масштабах.

6. Возможно применение привозного жженого доломита Еленовского месторождения (Донбасс); в этом случае вдвое сокращается вес транспортируемого исходного материала и устраняется перевозка топлива для целей обжига натурального доломита. Подразумевается доставка в крытых вагонах, защищающих материал только от дождя. Частичная обратная карбонизация во время транспортировки существенного значения для данного способа не имеет.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Заячковский. Механизированное безотходное гашение извести, Строительная промышленность, № 8 (1953).
2. Н. Д. Чалый. Машинна для безотходного гашения извести, Механизация строительства, № 10 (1953).
3. В. В. Стендер. Электролитическое производство хлора и щелочей. Химтеорет, 1936.
4. М. Е. Позин, И. П. Мухленов, Э. Я. Тарат. Пенный способ очистки газов от пыли, дыма и тумана, Труды ЛТИ, вып. XXVI (1953).
5. А. С. Бережной. О путях рационального производства магнезитовых огнеупоров из саткинского сырья, Огнеупоры, № 11 (1952).
6. А. П. Панарин. К вопросу о путях рационального производства магнезитовых высокоогнеупорных изделий на базе Саткинского месторождения, Огнеупоры, № 11, (1952).
7. Ам. пат. Аннотат. сборник «Химия и химическая технология», № 1, 107, ИЛ (1953).

И. К. Пуха

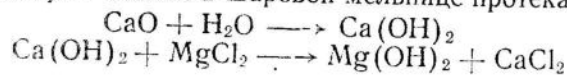
ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА ОКИСИ МАГНИЯ ИЗ ОБЕССУЛЬФАЧЕННОЙ РАПЫ СИВАША И ДОЛОМИТА

Известные способы производства рапной окиси магния основываются либо на использовании известкового или доломитового молока (английские и американские заводы), либо на необходимости иметь промежуточную стадию спекания полупродукта (ВНИИГ, А. Д. Пельш). Существуют также методы, основанные на использовании сухой молотой извести с последующей механической очисткой магнезального молока от непрореагировавшей извести (английские заводы).

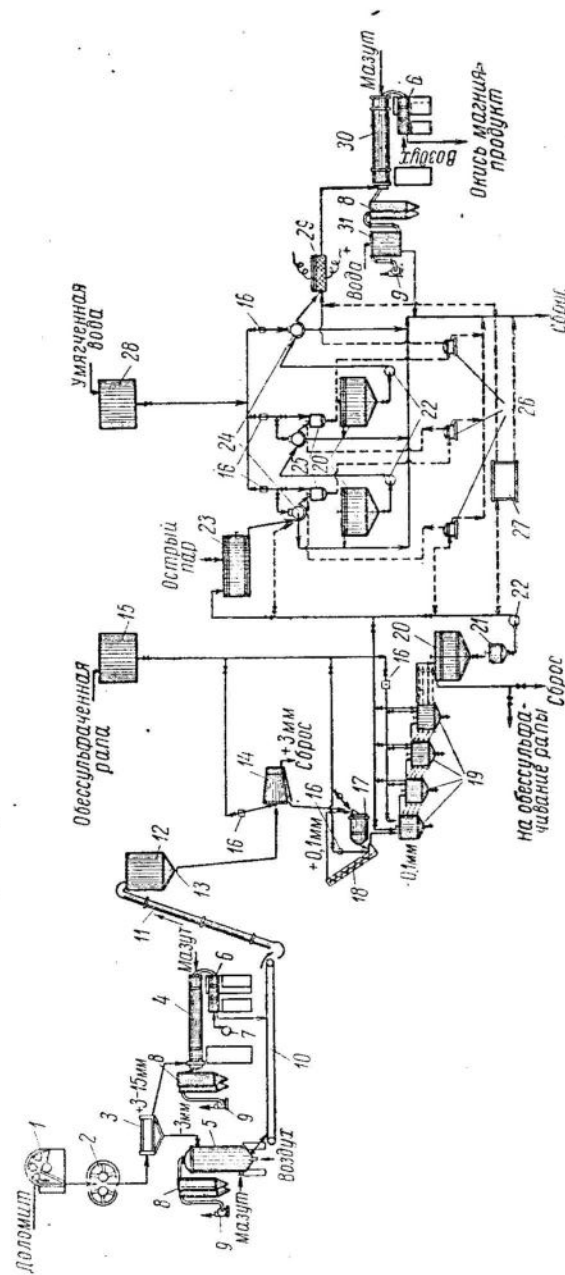
Предлагаемый метод основывается на использовании тщательно обожженного доломита и не нуждается в предварительном приготовлении доломитового молока или в последующей очистке полупродукта (гидроокиси магния) от непрореагировавшей известковой составляющей доломита. Этот способ позволяет получать окись магния, содержащую доли процента окиси кальция. Проверка рассматриваемого метода в технологической лаборатории ВНИИГ в 1954 г.* подтвердила практическую возможность получения высококачественной рапной окиси магния при одновременном значительном упрощении самой технологической схемы.

Сущность метода сводится к тому, что тщательно обожженный (не менее чем на 98%) доломит и небольшое количество рапы подается в гасильный барабан (см. рисунок). Из гасильного барабана весь поток пульпы, освобожденной с помощью сетки от кусков непогасившегося доломита, направляется в шаровую мельницу на мокрый помол. В замкнутом цикле с шаровой мельницей работает спиральный классификатор. Слив классификатора и возврат песков в мельницу регулируется изменением скорости вращения спирали, изменением высоты сливного порога и количеством рапы, подаваемой в классификатор.

При обработке жженого доломита рапой в гасильном барабане, а также при мокром помоле в шаровой мельнице протекают реакции:



* Руководитель работы И. К. Пуха, ответственные исполнители В. В. Тархова, Е. Я. Грязина, Н. Ф. Седнева.



Технологическая схема опытного завода рапной окиси магния:

- 1 — дробилка щековая; 2 — дробилка валковая; 3 — грохот; 4 — вращающаяся печь для обжига доломита; 5 — печь «с кипением слоев» для обжига доломита; 6 — охладительный барабан; 7 — вентилятор дутьевой; 8 — циклон-аппарат; 9 — дымосос; 10 — транспортер ленточный; 11 — элеватор ковшовой; 12 — бункер для жженого доломита; 13 — питатель тарельчатый; 14 — гасильный барабан; 15 — расходный бак для обессульфаченной рапы; 16 — расходомер щелевой для жидкости; 17 — мельница шаровая; 18 — классификатор спиральный; 19 — реактор вертикальный; 20 — отстойник Дорра; 21 — промежуточная мешалка; 22 — насос шламочный; 23 — мешалка для прогрева пульпы; 24 — вакуум-фильтр барабанный; 25 — репульватор; 26 — центрифуга отстойная; 27 — фильтр патронный; 28 — установка электроосмоса; 30 — печь для обжига пасты в окись магния; 31 — скруббер.

Одновременно также происходит частичная гидратация окиси магния доломита.

Мокрый помол жженого доломита в присутствии рапы обеспечивает полноту превращения окиси кальция в гидроксид. Тонкое измельчение жженого доломита (не содержащего недожога) в шаровой мельнице во много раз ускоряет процесс гидратации окиси кальция и гарантирует ее переработку в хлористый кальций за счет реакции



Следует особо отметить, что материал, поступающий на мокрый помол в мельницу, очень мягкий, легко раздавливающийся и для его дробления требуется незначительная затрата механической энергии. Слив классификатора направляется в 4 последовательно работающих (каскадно установленных) реактора, причем в первом реакторе слив направляется на диск, закрепленный на валу быстроходной пропеллерной мешалки. Сюда же поступает недостающее до нормы количество рапы. Общий расход рапы составляет 110% от теоретически необходимого количества, считая на окись кальция. Рапа подается в кольцевой жолоб реактора и в виде пленки стекает внутрь.

Магнезиальная пульпа из последнего по ходу реактора вытекает в отстойник Дорра. Отработанный хлоркальциевый маточный раствор частично используется в производстве для обессульфачивания исходной рапы, а остальное количество сбрасывается.

Попутно отметим, что скорости отстаивания и фильтрации пульпы гидроокиси магния, полученной по данному методу, значительно выше, чем это имеет место, например, при использовании для осаждения известкового молока.

Уплотненная пульпа из отстойника Дорра откачивается на дальнейшую обработку. Для улучшения фильтрационных свойств она в течение 12 час. нагревается острым паром при температуре около 90°. После прогрева пульпа поступает на фильтрацию и промывку. Промывка гидроокиси производится методом последовательных репульпаций. Устанавливается 3 барабанных вакуум-фильтра и 2 репульпатора. Возможно также провести промывку осадка непосредственно на фильтрах.

Ввиду тяжелых условий фильтрации пульпы гидроокиси магния нам представляется целесообразным использование центробежной силы для разделения указанной пульпы. С этой целью на опытном заводе должны быть установлены 3 фильтрующие центрифуги, но с глухими барабанами. Имеется в виду использование этих центрифуг как отстойных автоматического действия.

Предварительные испытания модели указанной центрифуги во ВНИИГ дали положительные результаты.

Характеристика испытывавшейся модели и результаты испытаний:

Радиус барабана R	0,13 м
Высота барабана H	0,12 м
Внутренняя боковая поверхность барабана F	0,098 м ²
Скорость вращения барабана n	1450 об/мин

Фактор разделения f подсчитан по формуле

$$f = \frac{\omega^2 R}{g}$$

где ω — угловая скорость; R — радиус барабана. После подстановки указанных данных в формулу f получился равным 307.

При испытании модели в барабан заливали 1,8 кг свежесаженой пульпы гидроокиси магния, центрифугирование продолжалось от 3 до 5 мин. Развиваемая при этом центробежная сила составляла

$$C = 0,0011 G R n^2$$

где G — вес пульпы, кг.

$$C = 0,0011 \cdot 1,8 \cdot 0,13 \cdot 1450^2 = 542 \text{ кг}$$

Удельное давление у стенок барабана во время опытов было:

$$\Delta P = \frac{C}{F}; \quad \Delta P = \frac{542}{0,098} = 55500 \text{ кг/м}^2$$

По окончании фугования фильтрат практически не содержал твердой фазы, а влажность осадка гидроокиси магния была ~ 65%. Кстати заметим, что осадок, полученный фильтрацией на модели барабанного вакуум-фильтра, имеет приблизительно такую же влажность, как и на центрифуге.

Качество готового продукта — окиси магния — в огромной степени зависит от той тщательности, с которой была произведена отмывка пасты гидроокиси магния от балластных солей перед ее прокаливанием. Кроме хлористого натрия и хлористого кальция, из осадка гидроокиси магния должен быть удален гипс. При соприкосновении рапы с жженым доломитом сернокислый кальций, содержащийся в рапе в незначительном количестве (~ 0,18%), частично выделяется в осадок и служит источником загрязнения готового продукта окисью кальция. Как показала опытная проверка, гипс вследствие довольно хорошей растворимости в воде (2,41 г/л при 0° и 2,22 г/л при 100°) при промывке может быть практически нацело удален, и содержание окиси кальция в конечном продукте составит доли процента при относительно небольшом расходе воды.

Промытая и отфильтрованная паста гидроокиси магния содержит 65—70% влаги и использование ее в таком виде для прокаливания до окиси влечет значительные затраты тепла на испарение воды. Для снижения нерациональной затраты тепла предлагается перед прокаливанием пасту подвергать дополнительному обезвоживанию путем использования электроосмоса. Проведенные нами опыты по

использованию электрокинетических явлений применительно к обезвоживанию осадка гидроокиси магния дают обнадеживающие результаты. При постановке указанных опытов использовалась паста с влажностью около 80%. Осадок подвергался воздействию постоянного электрического тока на время от 30 мин. до 2 час. При разности потенциалов 0,5 в и силе тока 0,2 а влажность осадка удается снизить на 30—40%.

Целесообразность применения электроосмотического обезвоживания подтверждается следующим простым расчетом: на полное испарение 1 м³ воды при 1 атм требуется

$$1000 \cdot 640 = 640000 \text{ ккал}$$

1 кг условного топлива эквивалентен 7000 ккал. Принимая, что из них только 50% используется рационально (например во вращающейся обжиговой печи), получаем расход условного топлива на испарение 1 м³ воды

$$\frac{640000}{7000 \cdot 0,5} \approx 180 \text{ кг}$$

Для электрокинетического переноса 1 м³ воды, по нашим опытным данным, требуется около 18 квт-ч электроэнергии, что эквивалентно $18 \cdot 864 \approx 15500$ ккал.

На тепловых станциях с низким коэффициентом полезного действия для производства 1 квт-ч электрической энергии требуется 0,8 кг условного топлива. Таким образом, на электрокинетическое удаление 1 м³ воды из сырой пасты гидроокиси магния расходуется $18 \cdot 0,8 = 14,4$ кг условного топлива, т. е. в 12,5 раз меньше, чем при прямом испарении.

После описанной обработки паста гидроокиси магния направляется на прокаливание до окиси.

При лабораторной проверке рассмотренной технологической схемы производства рапной окиси магния получали окись магния (считая на прокаленное вещество) следующего состава (в %):

MgO	99,5	R ₂ O ₃	0,1
CaO	0,1	R ₂ O	следы
SiO ₂	0,2		

Для изготовления огнеупорных изделий, по данным ВНИИО, требуется окись магния состава (в %):

MgO	не менее 92	SiO ₂	не более 2,5
CaO	не более 3	R ₂ O	» 2,5

Таким образом, рассмотренная технологическая схема дает возможность получать продукт более высокого качества по сравнению с требованиями, предъявляемыми к нему на данном этапе со стороны промышленности огнеупорных изделий.

Качество окиси магния в рассмотренной схеме регулируется различным количеством воды, поданным на промывку пасты гидроокиси.

ВЫВОДЫ

1. Предложенный метод производства высококачественной рапной окиси магния основывается на использовании хорошо обожженного доломита с последующим ведением реакции образования гидроокиси магния при контакте между хлористым магнием рапы и тонко измельченным жженым доломитом.

2. Разработанная технологическая схема позволяет наиболее полно использовать доломит; она не нуждается в приготовлении и очистке доломитового молока. Для нее не нужна также механическая очистка полупродукта — гидроокиси магния.

3. Метод позволяет получать окись магния с незначительными примесями окиси кальция и других веществ, снижающих качество продукта.

4. Разработанный метод может быть применен и в том случае, если доломит будет заменен хорошо обожженной известью.

Р. С. Роскина

ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФАТА НАТРИЯ ИЗ СОЛЕВЫХ
ОТЛОЖЕНИЙ ЗАЛИВА КАРАБОГАЗ-ГОЛ

ВВЕДЕНИЕ

Самым крупным сульфатным предприятием в Советском Союзе является комбинат «Карабогазсульфат», поставляющий более половины всего производимого в стране товарного сульфата натрия.

Производство сульфата натрия на комбинате «Карабогазсульфат» основано на выделении мирабилита $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ из рапы залива Карабогаз-Гол в период зимнего похолодания и обезвоживания его в естественных условиях летом.

До недавнего времени испарение воды с поверхности залива практически почти компенсировалось поступлением воды из Каспийского моря, и нарастание концентрации солей в рапе происходило медленно. Рапа залива большую часть года была не насыщена в отношении входящих в нее основных компонентов (Na^+ , Mg^{++} , SO_4^{--} и Cl^-). Только в зимнее время в результате резкого уменьшения растворимости сернокислого натрия с понижением температуры из рапы залива кристаллизовался мирабилит.

В связи с начавшимся в 1929 г. падением уровня Каспийского моря резко сократилось питание залива морской водой и нарушился его водный баланс. Началось систематическое концентрирование рапы, которое привело уже в 1939 г. к насыщению ее хлористым натрием, а в последующие годы — и сернокислым магнием.

В настоящее время летом, при испарении рапы, и зимой, при ее охлаждении, в заливе кристаллизуются хлориды и сульфаты натрия и магния [1], и непосредственное получение из рапы мирабилита стало невозможным.

В связи с происходящим изменением сырьевой базы комбината «Карабогазсульфат» возникает настоятельная необходимость в отыскании новых видов сырья и разработке новых схем получения сульфата натрия в современных условиях.

Твердые солевые отложения залива Карабогаз-Гол
и их использование

В результате изменения гидрохимического режима и сокращения объема рапы вдоль северного, восточного и части западного побережья залива обнажается дно, покрытое твердыми солевыми отло-

жениями. В настоящее время ширина прибрежной полосы солевых отложений достигает 20—30 км. По мере продолжающегося усыхания залива количество твердых солей непрерывно возрастает. Запасы их уже в настоящее время можно считать практически неисчерпаемыми.

Наибольший интерес, с точки зрения возможности непосредственного использования, представляют твердые солевые отложения Кургузульской бухты, находящейся в северо-западной части залива. В непосредственной близости от Кургузульской бухты расположены действующие промыслы комбината «Карабогазсульфат».

В 1948 г. было произведено обследование южной части Кургузульской бухты [2]. Фигуративная точка среднего состава соли на обследованном участке (рис. 1, точка D') характеризуется индексами Иенеке: SO_4 — 17,2; Mg — 10,8; H_2O — 62,5.

Положение точки D' на диаграмме взаимной системы $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$ показывает, что в твердых отложениях южной части Кургузульской бухты преобладает галит с значительной примесью астраханита.

В период с 1951 по 1954 гг. Карабогазской геолого-разведочной партией проведены работы по изучению северной части Кургузульской и прилегающей к ней Сартасской бухт. Средневзвешенный состав солей на разведанном участке характеризуется индексами Иенеке: SO_4 — 29; Mg — 25; H_2O — 130.

На диаграмме (рис. 1) этот состав обозначен фигуративной точкой D . Точка D ложится на диаграмме в треугольник галит — астраханит — эпсомит значительно выше и ближе к линии галит — эпсомит, нежели точка D' , что указывает, во-первых, на более высокое содержание сульфатов в солевых отложениях северной части бухты, во-вторых, на то, что, кроме галита и астраханита, в этой части солевой массы присутствуют значительные количества эпсомита.

Поверхностный пласт смешанной соли Карабогаз-Гола имеет спокойное залегание и сравнительно гладкую поверхность. Большая прочность и значительная мощность пласта позволяют использовать при его разработке тяжелые механизмы и дают возможность ориентироваться на добычу из него соли механизированным путем.

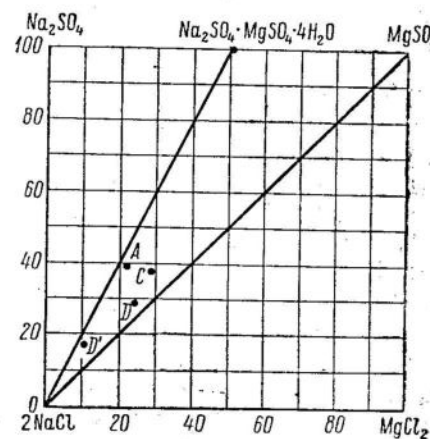


Рис. 1. Состав твердых солевых отложений Кургузульской бухты

В современных условиях твердые солевые отложения Карабогаз-Гола можно рассматривать как весьма надежную сырьевую базу для организации крупного сульфатного предприятия.

Проведенные во ВНИИГ технологические расчеты и экспериментальные исследования показали, что твердые солевые отложения Кургузульской бухты являются, во-первых, высококачественным сырьем для получения мирабилита, во-вторых, — полноценным высаливающим реагентом при переработке мирабилита на сульфат натрия.

Переработка современных солевых отложений Кургузульской бухты на сульфат натрия может быть осуществлена двумя путями: 1) растворением твердых солей на месте залегания путем создания на территории Кургузульской бухты искусственного бассейна («Малого Карабогаза») с дальнейшим использованием существующего бассейнового хозяйства комбината и 2) путем выемки солей из пласта и переработки их в заводских условиях.

Действующий в настоящее время на комбинате «Карабогаз-сульфат» бассейнный способ получения сульфата натрия обладает целым рядом существенных недостатков, к которым в первую очередь относятся сезонность производства и зависимость его от метеорологических факторов, а также невозможность обеспечения высокого и стабильного качества готового продукта.

При применении заводского способа эти недостатки устраняются; технологический процесс становится непрерывным и полностью управляемым.

Несомненным преимуществом заводского способа является гарантия высокого и стабильного качества готового продукта, а также значительное улучшение условий труда по сравнению с существующими.

Заводской способ получения сульфата натрия применяется на германском предприятии «Кайзерода» при переработке отходов калийного производства. Осуществление заводского способа получения сульфата натрия предусматривается также проектом реконструкции комбината «Аралсульфат».

Нами изучены условия применения заводского способа при переработке на сульфат натрия солевых отложений залива Карабогаз-Гол.

ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ЗАВОДСКОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТА НАТРИЯ ИЗ ТВЕРДЫХ СОЛЕВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ КУРГУЗУЛЬСКОЙ БУХТЫ

Технологическая схема заводской переработки твердых солевых отложений Кургузульской бухты предусматривает следующие основные операции:

- 1) растворение смешанной соли морской водой;
- 2) охлаждение полученных сульфатных растворов с применением искусственного холода;

3) обезвоживание выделившегося при охлаждении мирабилита комбинированным методом плавления и высаливания сульфата натрия с применением в качестве высаливающего реагента кургузульской смешанной соли;

4) промывка выделившегося при высаливании сульфата натрия на центрифуге насыщенным раствором Na_2SO_4 ;

5) сушка или брикетирование промытого сульфата натрия.

Маточный раствор после отделения мирабилита является отходом производства и может быть использован для получения эпсомита $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и бишофита $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Маточные растворы после высаливания сульфата натрия возвращаются в процесс на стадию охлаждения.

Принципиальная схема заводского способа переработки смешанной соли дана на рис. 2. Приведенная схема является в достаточной степени гибкой. Каждая из ее операций представляет самостоятельное звено и может быть использована в сочетании с другими естественными или промышленными процессами.

Получение мирабилита из растворов карабогазской смешанной соли

В задачу настоящего раздела работы входило выяснение допустимых пределов разбавления промышленных рассолов смешанной соли и выбор оптимального режима работы растворителей.

Растворимость смешанной соли

Одним из основных факторов, определяющих режим процесса растворения смешанной соли, является ее растворимость.

Следует, однако, отметить, что для изучаемой смеси эпсомита, галита и астраханита понятие «растворимость» может быть принято условным, так как составляющие ее соли в данном случае не способны существовать в равновесии с жидкой фазой, соответствующей составу смеси. Фигуративные точки составов смешанной соли ложатся на диаграмме четверной системы $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$ (рис. 3) вблизи границы полей кристаллизации тенардита, галита и астраханита. При растворении смешанной соли избыток ее должен смещать состав жидкой фазы по направлению к стабильному пункту диаграммы, где все три соли могут существовать совместно, в равновесии с жидкой фазой. Поэтому мы ограничились приближенным расчетом растворимости смешанной соли по диаграмме взаимной растворимости в указанной четверной системе.

В приводимом ниже расчете под растворимостью подразумевается только оптимальное соотношение между смешанной солью и водой, обеспечивающее полное растворение смешанной соли, а индекс по воде насыщенного раствора в данном случае соответствует минимальному количеству воды, требуемому для полного растворения соли.

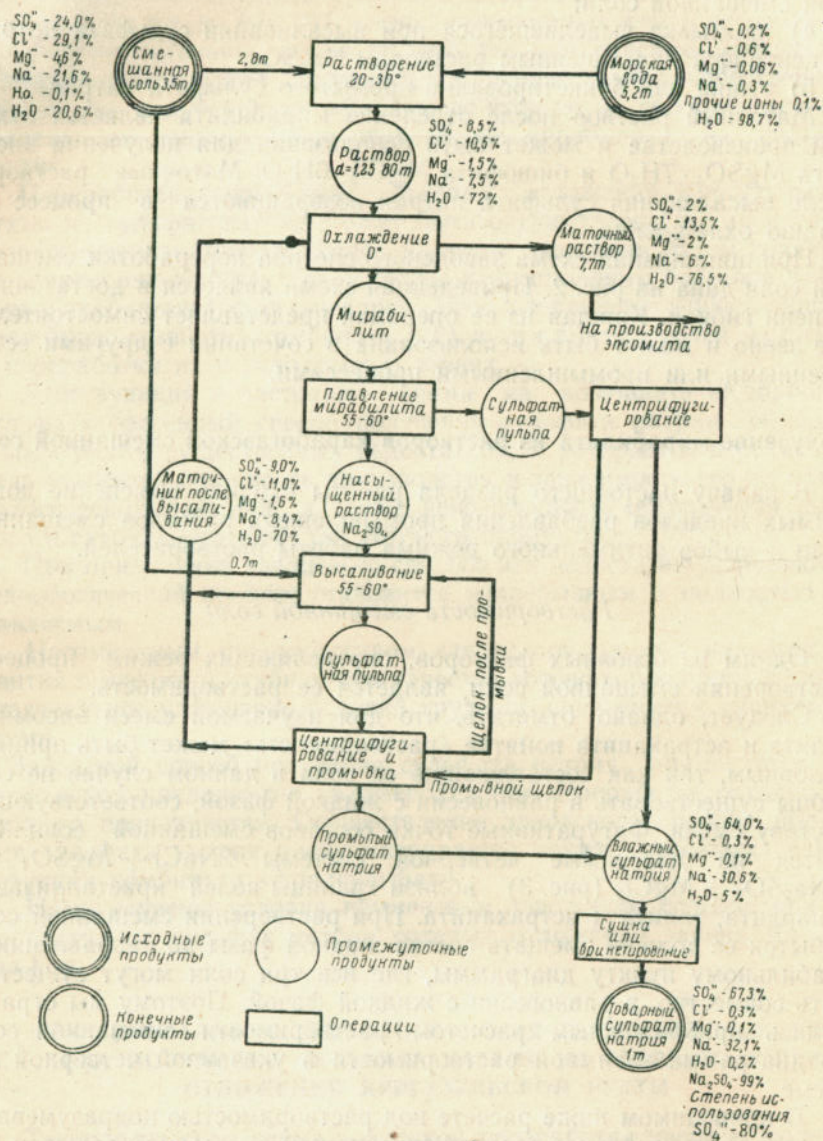


Рис. 2. Схема переработки карабогазской смешанной соли на сульфат натрия.

Для характеристики состава карабогазского смешанного сырья приняты:

а) средневзвешенный состав смешанной соли на разведанном Карабогазской геолого-разведочной партией в 1951—1952 гг. участке Кургузульской бухты, обозначаемый на диаграмме (рис. 1 и 3) точкой D;

б) составы средних проб двух партий смешанной соли, добытых на территории разведанного участка и обозначаемых точками A и C.*

Составы солей D, A и C приведены в табл. 1.

При выборе температурного режима растворения смешанной соли весьма важно установить допустимый нижний предел, дающий возможность вести процесс с минимальными энергетическими затратами на нагрев больших масс морской воды, поступающей на растворение. Поэтому растворимость всех трех составов смешанной соли вычислена при низких температурах — в интервале 10—25°.

Растворимость соли состава D. На изотермах системы при 20 и 25° (левая часть диаграммы на рис. 3) точка D с индексами по SO₄ — 28,8 и по Mg — 24,6 совпадает с кратными точками, лежащими на границах полей кристаллизации тенардита, галита и астраханита. Следовательно, за состав насыщенного раствора смешанной соли D при указанных температурах могут быть приняты составы жидкой фазы соответствующих кратных точек системы [14]. Содержание компонентов в этих точках характеризуется следующими данными (в вес. %):

	20°	25°	20°	25°
SO ₄ ²⁻	7,1	7,3	9,0	9,0
Cl ⁻	12,9	12,7	Сумма солей	30,5
Mg	1,5	1,5	H ₂ O	69,5

* Соль состава C была добыта взрывом пласта; соль состава A — выламыванием соляных торосов.

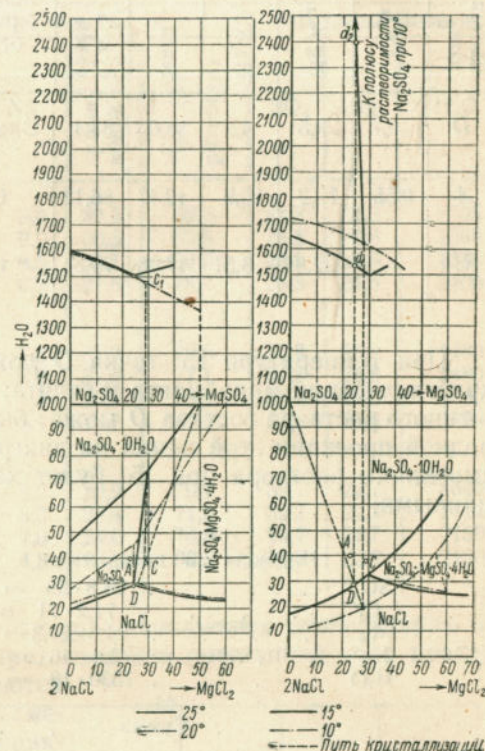


Рис. 3. Графический расчет растворимости смешанной кургузульской соли при разных температурах.

ТАБЛИЦА 1

Составы карабогазской смешанной соли

Состав соли	Содержание, вес. %							Индексы Иенеке		
	соли					нерастворимый остаток	H ₂ O (по разности)	SO ₄	Mg	H ₂ O
	CaSO ₄	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	NaCl	сумма солей					
D	0,7	20,5	4,2	58,0	83,4	Следы	16,6	28,8	24,6	132
A	0,55	19,2	16,9	49,47	86,12	0,55	13,33	39,7	22,7	96
C	—	22,87	8,51	47,96	79,34	0,10	20,56	37,8	28,8	173

При температуре 15° точка D ложится на линию совместной кристаллизации мирабилита и галита; поэтому индекс по воде насыщенного раствора состава D может быть найден непосредственно на водной проекции этой линии на диаграмме (точка d₁), и состав насыщенного раствора при 15° будет характеризоваться следующими данными:

Индексы на диаграмме	Вес. ч.	Вес. %
SO ₄ " 28,8 · 96 =	2765	7,0
Cl' 71,2 · 71 =	5055	12,7
Mg" 24,6 · 24,3 =	598	1,5
Na' 75,4 · 46 =	3468	8,8
H ₂ O 1530 · 18 =	27540	70,0
Сумма	39426	

Для 10° водность насыщенного раствора смешанной соли определена построением по проекции луча кристаллизации мирабилита, проходящего через точку D на поверхности насыщения мирабилита (точка d₂) [5]. Индекс воды насыщенного раствора при 10° по такому построению соответствует

$$2400 \frac{\text{число молей H}_2\text{O}}{100 \text{ молей суммы солей}}$$

Аналогичным образом были вычислены составы насыщенных растворов для смешанной соли состава, характеризуемого фигуративной точкой A, лежащей в поле кристаллизации тенардита при 20 и 25° и в поле кристаллизации мирабилита при 10 и 15°, а также для смешанной соли состава C, фигуративная точка которого ложится в поле кристаллизации астраханита при 20 и 25° и в поле кристаллизации мирабилита при 10 и 15°.

Вычисленные составы насыщенных растворов для всех трех составов смешанной соли приведены в табл. 2. Зависимость растворимости смешанной соли от температуры показана на рис. 4.

ТАБЛИЦА 2

Составы насыщенных растворов смешанной соли

Температура раствора, °C	Состав соли	Содержание, вес. %						Индексы Иенеке		
		SO ₄ "	Cl'	Mg"	Na'	сумма ионов	H ₂ O (по разности)	SO ₄	Mg	H ₂ O
25	D	7,2	12,9	1,5	9,0	30,5	69,5	28,8	24,6	1505
20		7,3	12,7	1,5	9,0	30,5	69,5	28,8	24,6	1505
15		7,0	12,8	1,5	8,8	30,1	69,9	28,8	24,6	1530
10		5,0	9,2	1,1	6,3	21,6	78,4	28,8	24,6	2400
25	C	9,4	11,2	1,8	8,5	31,0	70,6	37,8	28,8	1480
20		9,5	11,1	1,7	8,6	31,0	71,1	37,8	28,8	1480
15		8,1	9,9	1,6	7,3	26,9	73,1	37,8	28,8	1820
10		5,7	6,9	1,1	5,1	18,8	81,2	37,8	28,8	2900
25	A	9,3	10,5	1,4	8,7	29,9	70,1	39,7	22,7	1600
20		8,8	10,0	1,3	8,3	28,4	71,6	39,7	22,7	1710
15		7,5	8,4	1,1	7,0	24,0	76,0	39,7	22,7	2150
10		5,3	5,9	0,8	4,8	16,8	83,2	39,7	22,7	2150

Из данных табл. 2 видно, что при одинаковых температурах величины растворимости всех трех составов смешанной соли практически очень мало различаются между собой, и растворимость смешанной соли может быть охарактеризована усредненными данными:

Температура, °C	Сумма солей
25	30,5
20	30,0
15	27,0
10	19,0

Оптимальная концентрация промышленных растворов смешанной соли и максимальный выход мирабилита

Весьма важным критерием для определения состава промышленных сульфатных рассолов является оптимальная их концентрация,

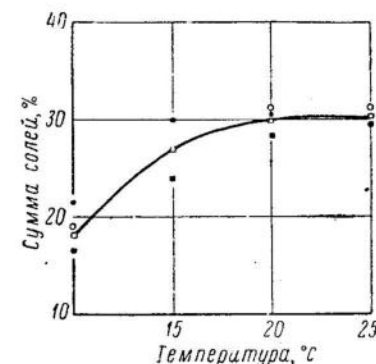


Рис. 4. Растворимость смешанной соли:
○ — состав соли D; □ — состав соли C; △ — состав соли A; □ — усредненные значения

обеспечивающая максимальный выход чистого мирабилита при охлаждении до заданной температуры. Для определенного режима охлаждения оптимальная концентрация является одновременно и предельно-допустимой, так как при более высоком содержании солей в растворе при охлаждении будет происходить совместная кристаллизация мирабилита и галита.

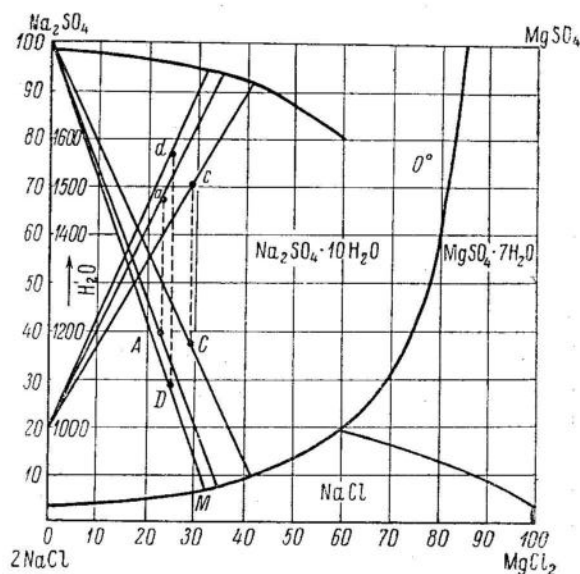


Рис. 5. Изотерма системы $\text{NaCl} - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 0°

По изотерме системы при 0° (рис. 5) определена графически оптимальная водность растворов смешанной соли состава D , A и C , обеспечивающая максимальный выход чистого мирабилита при охлаждении этих растворов до 0° . Найденная оптимальная водность, а также соответствующие ей оптимальная концентрация растворов и максимальный выход мирабилита приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Оптимальный состав промышленных растворов смешанной соли

Состав соли	Оптимальная водность		Оптимальное содержание солей, %	Максимальный выход мирабилита			
	точка на диаграмме	индекс по воде		кг/100 кг раствора	кг/м ³ раствора	кг/Т соли	степень использования SO_4^{2-} , %
D	d	1560	29,7	19,5	245	545	83,5
A	a	1470	31,6	29,2	370	825	87,7
C	c	1500	30,7	25,0	314	640	81,0
Среднее		~1500	30,7				84,0

В среднем оптимальное содержание солей в растворах всех трех составов соответствует $\sim 30,7\%$, т. е. концентрации насыщения примерно при $20-25^\circ$. Из этого следует, что промышленные рассолы, полученные при более низких температурах, будут давать пониженный выход мирабилита и, возможно, потребуют дополнительного концентрирования.

Растворение смешанной соли

Для растворения кургузульской смешанной соли выбраны простые по конструкции и высокопроизводительные вертикальные растворители, работающие без перемешивания. Изучение общих закономерностей, характеризующих работу вертикальных аппаратов, проведено на образцах мономинеральных солей в модели вертикального растворителя высотой 2 м и диаметром 0,1 м [6]. Процесс растворения кургузульской смешанной соли был изучен в той же модели с солью, дробленной до -30 м. Основные показатели процесса растворения смешанной соли приведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Основные показатели процесса растворения кургузульской смешанной соли

Температура, $^\circ\text{C}$	Удельная производительность по рассолу, м ³ /час	Плотность раствора	Конечная концентрация рассола		Производительность аппарата, т/м ³ ·час		
			%	г/л	по сырью	по сумме солей	по мирабилиту
29	11,2	1,20	25	300	4,20	3,36	2,80
30	5,5	1,24	28	345	2,40	1,90	1,54
28	2,0	1,25	30	375	0,94	0,75	0,60
25	5,5	1,24	27	335	2,30	1,85	1,50
20	2,4	1,22	25-26	300	0,90	0,72	0,60
15-17	2,4	1,18	20	235	0,70	0,56	0,40
15-17	1,0	1,20	20-23	250	0,31	0,25	0,17

В температурном интервале $25-30^\circ$ процесс растворения смешанной соли легко поддается регулированию. Промышленные растворы, с содержанием суммы солей $25-30\%$ и не требующие дополнительного концентрирования, могут быть получены при удельной производительности аппарата $2-11$ м³/час.

Получение высококонцентрированных растворов, содержащих 30% солей, связано с резким снижением производительности растворяющей аппаратуры и, кроме того, может привести к кристаллизации мирабилита в коммуникациях. Из этих соображений целесообразнее ориентироваться на получение менее концентрированных промышленных растворов с содержанием $25-28\%$ суммы солей.

Такой концентрации раствора соответствует производительность вертикального растворителя:

По сырью	2 — 4 т/м ³ · час
По раствору	5,5 — 11 м ³ /м ³ · час
По мирабилиту	1,5 — 2,8 т/м ³ · час

Согласно нашим данным, приведенным ниже, при содержании в растворах смешанной соли менее 25% суммы солей выход из них мирабилита резко снижается. Поэтому дальнейшее увеличение производительности вертикального растворителя может оказаться нерентабельным из-за большого расхода энергии на искусственное охлаждение растворов. В случае же комбинирования заводского способа растворения с естественным охлаждением рассолов в бассейнах можно ориентироваться на значительно более низкую их концентрацию и, следовательно, на еще более высокую производительность растворяющей аппаратуры.

Таким образом, выбор оптимальных условий растворения в основном должен определяться экономикой процесса охлаждения промышленных растворов.

Кристаллизация мирабилита из растворов смешанной соли

Кристаллизацию мирабилита производили охлаждением до 0° растворов смешанной соли состава С. В каждом опыте раствор (350—400 мл) выдерживали в термостате при температуре охлаждения не менее 5 час. до достижения постоянства состава жидкой фазы.

Конструкция термостата описана А. Д. Пельшем [7].

Количество выделившегося мирабилита определяли по составам исходного и маточного растворов графически и по выпадающему компоненту (иону хлора).

Для выявления оптимальных условий получения мирабилита мы изучали процесс кристаллизации его из растворов смешанной соли состава С с различной степенью разбавления. Составы исходных растворов, подвергнутых охлаждению, приведены в табл. 5. На диаграмме (рис. 6) содержание воды в испытуемых растворах определяется положением фигуративных точек от a_1 до a_7 при неизменном соотношении компонентов в солевом составе раствора (точка С).

Предварительно был проведен графический расчет выхода мирабилита для каждого охлаждаемого раствора (рис. 6), исходя из допущения, что поверхность насыщения мирабилита в четверной системе $\text{NaCl} - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ является плоскостью и, следовательно, водная проекция луча кристаллизации представляет собой прямую линию [5].

В табл. 5 приведены составы маточных растворов, полученные экспериментально и вычисленные графически, а также соответствующие

ТАБЛИЦА 5

Составы исходных и маточных растворов в опытах кристаллизации мирабилита

№ опыта	Состав	Плотность	Сумма солей, вес, %	Индексы Иенке			Выход мирабилита, кг, м	Степень извлечения SO_4 , % (от содержания SO_4 в исходном растворе)
				SO_4	Mg	H_2O		
1	Исходный раствор	1,248	27,42	36,5	27,6	1765	—	—
	Маточный раствор	—	23,10	11,8	28,6	2062	268	77,0
		—	23,15	9,0	40,2	2035	278	81,5
2	Исходный раствор	1,236	26,54	36,5	27,9	1845	—	—
	Маточный раствор	—	22,28	12,6	38,3	2167	240	74,5
		—	22,12	10,2	38,9	2169	256	79,8
3	Исходный раствор	1,227	25,55	36,6	27,7	1940	—	—
	Маточный раствор	—	21,45	13,2	38,0	2280	227	73,5
		—	20,73	10,0	39,8	2351	249	80,0
4	Исходный раствор	1,219	24,80	36,7	27,9	2020	—	—
	Маточный раствор	—	20,83	13,9	37,8	2370	214	72,0
		—	19,79	9,0	40,4	2482	247	83,0
5	Исходный раствор	1,210	23,93	36,6	27,7	2121	—	—
	Маточный раствор	—	19,91	14,6	37,4	2515	200	70,0
		—	19,09	9,5	39,5	2613	233	81,5
6	Исходный раствор	1,190	22,62	36,8	27,7	2283	—	—
	Маточный раствор	—	18,78	16,5	37,0	2720	175	66,5
		—	18,20	12,5	38,2	2790	207	78,0
7	Исходный раствор	1,173	19,76	36,6	27,8	2708	—	—
	Маточный раствор	—	16,60	19,2	35,4	3200	134	58,5
		—	15,83	14,2	37,8	3307	165	71,5

ние им величины выхода мирабилита. Сопоставление этих величин показывает, что экспериментальные составы маточных растворов всегда беднее сульфатным ионом, нежели составы, найденные графическим расчетом, и фактический выход мирабилита, как правило,

выше выхода, полученного расчетным путем. Если концентрация солей в исходном растворе близка к оптимальной — это различие невелико. Но с увеличением водности раствора разница между фактическим и расчетным выходом возрастает. Это расхождение объясняется неточностью положенного в основу графического расчета допущения о том, что поверхность насыщения мирабилита является плоской. В действительности поверхность насыщения мирабилита выпуклая, что и обуславливает перемещение составов маточных растворов вниз, по лучу кристаллизации, ближе к изотерме системы, соответствующей температуре кристаллизации (см. рис. 6).

На рис. 7 изображена изотерма поверхности насыщения мирабилита при 0° в системе

$2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$, построенная нами по данным А. Г. Бергмана и Н. П. Лужной [8]. На графике отчетливо намечаются выпуклые контуры этого поля в области, примыкающей к линии совместной кристаллизации мирабилита и галита; светлыми кружками нанесены точки составов полученных нами маточных растворов. Положение этих точек на диаграмме вполне соответствует характеру кривизны поля. Таким образом, полученные данные хорошо согласуются с данными А. Г. Бергмана и Н. П. Лужной.

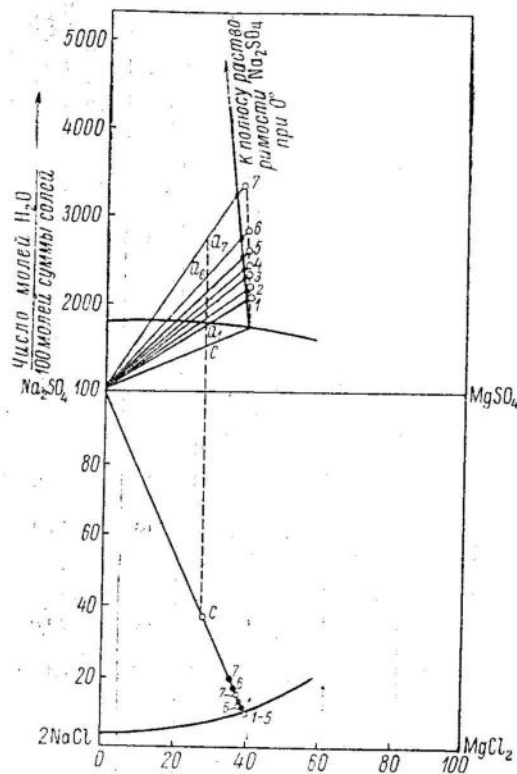


Рис. 6. Сопоставление графических и экспериментальных составов маточных щелоков при охлаждении растворов смешанной соли до 0°:

○ — расчетные составы; ○ — экспериментальные составы

На рис. 8 представлена зависимость величины выхода мирабилита от концентрации исходного раствора смешанной соли принятого нами состава. Практически эта зависимость имеет линейный характер как для расчетных, так и для экспериментальных величин выхода.

Для промышленных растворов вполне приемлемым является содержание суммы солей порядка 27—28% (~90% от предельно-допустимого содержания), обеспечивающее при охлаждении до 0° достаточно высокий выход мирабилита 270—280 кг/м³. При этом степень использования сульфат-иона составляет 80%.

Температура начала кристаллизации мирабилита из растворов смешанной соли

При выборе оптимального температурного режима растворения смешанной соли следует учитывать еще один характерный показатель —

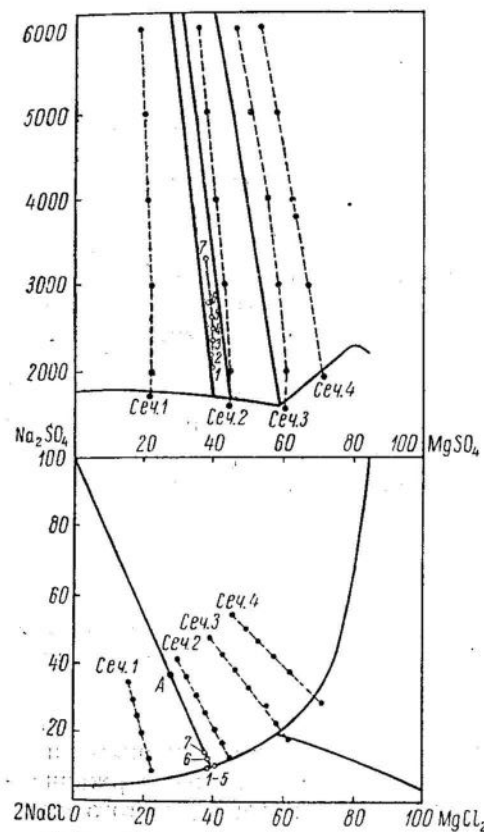


Рис. 7. Поверхность насыщения растворов мирабилитом в системе $\text{NaCl} - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 0°: сечения 1, 2, 3, 4 — данные А. Г. Бергмана и Н. П. Лужной; ○ — наши данные

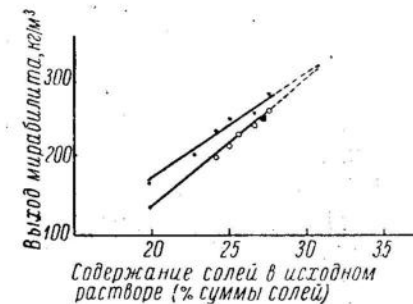


Рис. 8. Зависимость величины выхода мирабилита от концентрации солей в исходном растворе:

○ — расчетные данные; ○ — экспериментальные данные; □ — укрупненный опыт

температуру начала кристаллизации мирабилита из промышленных растворов смешанной соли.

Нами была определена температура начала кристаллизации мирабилита из растворов смешанной соли различной степени насыще-

ния. Определение производили политермическим методом [8]. Температуру начала кристаллизации мирабилита определяли:

- 1) по появлению первых кристаллов при охлаждении раствора и
- 2) по исчезновению последних кристаллов при нагревании раствора.

Операцию охлаждения и нагревания каждого раствора повторяли несколько раз. При повторном охлаждении в раствор вводили затравки — мелкие кристаллики мирабилита. Вследствие ярко выраженной склонности сульфата натрия к образованию пересыщенных растворов четкий переход, как правило, не улавливался, и температуры появления и исчезновения кристаллов по отдельным определениям колебались в пределах 1—1,5°.

В табл. 6 приведены составы испытуемых растворов и соответствующие им пределы температур начала кристаллизации мирабилита.

ТАБЛИЦА 6
Температура начала кристаллизации мирабилита
из растворов смешанной соли

Плотность раствора	Содержание, вес. %						Температура кристаллизации мирабилита, °C
	SO ₄ ^{''}	Cl [']	Mg ^{..}	Na [·]	сумма ионов	H ₂ O (по разности)	
1,229	7,07	10,24	1,69	7,98	26,38	73,62	17—18
1,234	8,54	9,37	1,24	7,33	26,98	73,02	17,5—18,5
1,253	9,13	9,80	1,25	8,18	28,46	71,54	18,5—19,5
1,27*	7,26	13,22	1,78	8,69	30,95	69,05	18,5—20,0

* Маточный раствор от высаливания.

Результаты этой серии опытов свидетельствуют о том, что выделение мирабилита из промышленных растворов смешанной соли происходит в температурном интервале 17—20°.

Полученные данные характеризуют процесс растворения и кристаллизации мирабилита при охлаждении растворов смешанной соли.

Метод графического расчета показал, что предельное содержание солей в растворе, обеспечивающее максимальный выход чистого мирабилита, составляет 30,7% и соответствует концентрации насыщения при 20—25°.

Кристаллизация мирабилита из растворов, содержащих 30% солей, начинается при 20°. С уменьшением концентрации солей в растворе до 26% температура начала кристаллизации мирабилита снижается до 17°.

Учитывая указанные обстоятельства, во избежание резкого снижения производительности растворяющей аппаратуры и опасности кристаллизации мирабилита в коммуникациях, при переработке смешанной соли целесообразно ориентироваться на получение промышленных растворов с содержанием солей ниже предельно-допу-

стимого. На основании экспериментальных данных рекомендуется принять содержание солей в промышленных растворах равным 27—28% (~ 90% от предельного), обеспечивающее при охлаждении до 0° выход мирабилита 270—280 кг/м³. При этом степень использования сульфат-иона составляет 80%.

Обезвоживание мирабилита методом высаливания с применением в качестве высаливающего реагента карабогазской смешанной соли

Для обезвоживания мирабилита в заводских условиях предложен ряд способов [9, 10, 11], которые могут быть классифицированы следующим образом.

А. Способы, связанные с полным удалением кристаллизационной воды мирабилита.

1. Выпарка сульфатных растворов с применением поверхностей нагрева и при непосредственном контакте с греющим агентом.

2. Обезвоживание мирабилита без плавления в сушилках различных типов.

Б. Способы, не связанные с полным удалением кристаллизационной воды мирабилита.

1. Плавление мирабилита.

2. Высаливание безводного сульфата натрия из растворов.

3. Обезвоживание мирабилита летучими растворителями.

Одним из наиболее экономичных способов обезвоживания мирабилита является метод высаливания.

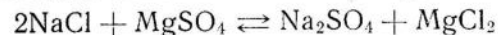
Обезвоживание мирабилита методом высаливания применяется в комбинации с предварительным плавлением мирабилита.

Плавление является простейшим способом обезвоживания мирабилита. Однако низкий коэффициент использования сульфата при плавлении (~ 40%) требует сочетания его с другими промышленными способами, обеспечивающими дополнительную переработку маточных растворов, представляющих собой насыщенные растворы сернокислого натрия. Переработка маточных растворов может осуществляться двумя путями: либо одним из методов выпарки, либо высаливанием. Наиболее экономичным и интересным с точки зрения возможности использования в условиях Карабогаза является метод высаливания, основанный на понижении растворимости сернокислого натрия в присутствии других солей.

Процесс высаливания сульфата натрия поваренной солью детально изучен [10] и применяется в настоящее время в германской промышленности.

В связи с отсутствием на Карабогазе достаточных и легко доступных запасов чистого галита в настоящей работе был обстоятельно изучен вопрос о возможности использования в качестве высаливающего реагента донных отложений Кургузульской бухты залива Карабогаз-Гол, представляющих собой смесь галита, эпсомита и астраханита.

Процесс высаливания сульфата натрия карабогазской смешанной солью основан на свойствах взаимной водной системы



При взаимодействии смешанной соли с насыщенными растворами сернокислого натрия растворимость последнего резко снижается и происходит выделение безводного сульфата в твердую фазу.

Графические расчеты процесса высаливания сульфата натрия смешанной солью

Одностадийный процесс. Графический расчет процесса высаливания произведен на основании диаграммы взаимной растворимости в четверной системе при 55° (рис. 9).

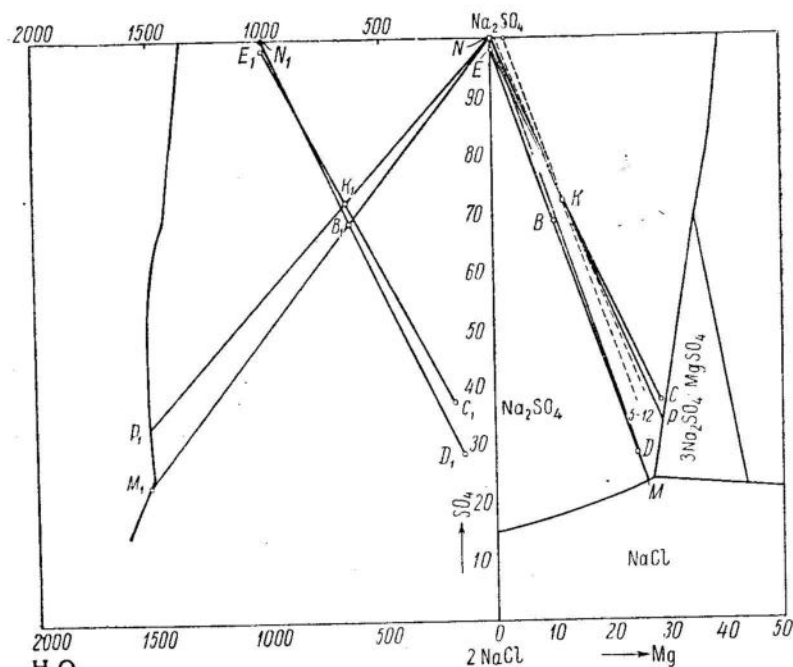


Рис. 9. Графический расчет и данные лабораторных опытов высаливания сульфата натрия смешанной солью из расплавленного мирабилита

Средневзвешенный состав смешанной соли на разведанном участке Кургузульской бухты характеризуется на диаграмме фигуративной точкой D .

Линия смешения ND , соединяющая фигуративные точки состава мирабилита N и средневзвешенного состава кургузульской соли D , в данном случае совпадает с лучом кристаллизации NM .

Пересечение водных проекций линии смешения N_1D_1 и луча кристаллизации NM_1 в точке B_1 дает водность оптимального состава смеси, а проекция точки B_1 на линию ND (на солевой проекции диаграммы) — оптимальный состав самой смеси B . По отношению длин отрезков NB и BD находят соотношение обоих компонентов смеси B — мирабилита N и смешанной соли D

$$\frac{NB}{BD} = 0,79$$

Следовательно, на 1 моль мирабилита в смеси B приходится 0,79 моля смешанной соли.

Выход сульфат-иона из 1 моля смеси B определяется из отношения отрезков BM и NM

$$\frac{BM}{NM} \frac{100}{68,5} = 0,86 \text{ (86\%)} \text{ SO}_4^{''}$$

где 100 — индекс по SO_4 сульфата натрия,

68,5 — индекс по SO_4 смеси B .

Выход сульфата на 1 моль мирабилита составляет

$$0,86 (1 + 0,79) 0,685 = 1,06 \text{ моля Na}_2\text{SO}_4$$

Молекулярный вес смешанной соли состава D соответствует 142,6. Следовательно, на 1 т мирабилита расходуется

$$\frac{0,79 \cdot 142,6}{322} = 0,35 \text{ т смешанной соли}$$

При этом получается

$$\frac{1,06 \cdot 142,0}{322} = 0,467 \text{ т сульфата натрия}$$

и

$$1,350 - 0,467 = 0,883 \text{ т маточного раствора состава } M$$

Расходные коэффициенты на 1 т сульфата натрия в процессе высаливания:

- 1) по мирабилиту — 2,14;
- 2) по смешанной соли (средневзвешенного состава) — 0,75.

Состав маточного раствора M , получаемого в процессе высаливания, близок к составам растворов кургузульской соли и может быть использован для получения мирабилита.

На рис. 9 приведен также графический расчет процесса высаливания с учетом составов, использованных в опытах исходных продуктов.

Построение производили аналогично приведенному выше расчету высаливания средневзвешенным составом кургузульской соли. Точки E и C характеризуют составы мирабилита и смешанной соли, точки E_1 и C_1 — водность исходных продуктов, линии EC и E_1C_1 — линии смешения на солевой и водной проекциях диаграммы, NP — луч кристаллизации сульфата натрия, NP_1 — водную проекцию луча кристаллизации, точки K и K_1 — оптимальный состав смеси и его водность.

$$\frac{EK}{KC} = 0,75$$

$$\frac{KP\ 100}{NP\ 71.9} = 0,80 \quad [80\% \text{ SO}_4'']$$

$$0,80 \cdot 1,75 \cdot 0,719 = 1,01 \text{ моля } \text{Na}_2\text{SO}_4$$

$$\frac{0,75 \cdot 151,5}{322} = 0,352 \text{ т смешанной соли состава } C$$

$$\frac{1,01 \cdot 142}{322} = 0,445 \text{ т сульфата натрия}$$

$$1,352 - 0,445 = 0,907 \text{ т маточного раствора состава } P$$

По мирабилиту	2,24
По смешанной соли состава C	0,79

Состав смешанной соли	Расход, T/t сульфата натрия		Степень ис- пользования $SO_4^{''}$, %	Выход Na_2SO_4 , T/t мира- билита
	мираби- лита	сме- шанной соли		
<i>D</i>	2,14	0,75	86	0,47
<i>C</i>	2,24	0,79	80	0,45

На германском заводе «Кайзерода» применяется двухстадийный процесс выщелачивания сульфата натрия

$$\frac{\text{соль } C}{\text{раствор } N} = \frac{NK}{KC} = 1,28$$

$$\frac{Km}{Nm} = \frac{15,8}{35,0} = 0,45 \text{ моля Na}_2\text{SO}_4 \text{ на 1 моль смеси A}$$

$$0,45 \cdot 2,28 = 1,03 \text{ моля } \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ на 1 моль раствора}$$

$$\frac{15,8 \cdot 100}{35 \cdot 65} = 69,5\%$$

В двухстадийном процессе высаливания на I стадии, при загрузке избыточного количества смешанной соли, состав смеси будет перемещаться вдоль линии смещения NC по направлению к точке C . Состав жидкой фазы в данном случае не может стабилизироваться в точке m (рис. 10, а), так как наличие в твердой фазе избытка соли, содержащей нестабильные в этой области компоненты (астраханит, эпсомит, галит), должно смещать состав жидкой фазы по линии mM до точки M , где жидкая фаза находится в равновесии с 3 твердыми солями — тенардитом, галитом и вантгоффитом. Одновременно эпсомит и астраханит избыточной соли в твердой фазе превращаются в вантгоффит.

Оптимальные условия для полного завершения процесса образования вантгоффита и достижения маточным раствором стабильного состава M определяются пересечением водных проекций линии смещения $N_1 C_1$ и луча кристаллизации NM_1 . Точка пересечения B_1 определяет водность оптимального состава смеси, а проекция точки B_1 на линию смещения NC (точка B) — самый состав смеси. При этом молекулярное отношение соли C и раствора N соответствует отношению длин отрезков NB и BC

$$\frac{NB}{BC} = 1,61$$

Состав маточного раствора в точке M характеризуется индексами: SO_4 — 24; Mg — 27,4; H_2O — 1490.

Твердая фаза будет представлять собой смесь тенардита с вантгоффитом и состав ее определится на диаграмме фигуративной точкой T с индексами: SO_4 — 100; Mg — 8; H_2O — 0.

Влажный осадок загрязненного тенардита, характеризующийся фигуративной точкой $T_{вл}$, на II стадии высаливания должен быть подвергнут промывке раствором N с целью получения чистого сульфата натрия. Промежуточный щелок, полученный в результате промывки, должен поступать на I стадию высаливания для выделения загрязненного тенардита T . Следовательно, исходными продуктами в двухстадийном процессе высаливания, так же как и в одностадийном, должны являться насыщенный раствор $Na_2SO_4(N)$ и смешанная соль (в данном случае состава C), а конечными продуктами — сульфат натрия и, в отличие от одностадийного процесса, маточный раствор состава M .

Однако из приведенного на рис. 10,а графического построения видно, что получение чистого тенардита в данном случае невозможно без введения в процесс хлористого натрия и воды в количествах, соответствующих отрезкам, отмеченным на диаграмме фигурными скобками. Введение в процесс дополнительного количества $NaCl$ и воды необходимо во всех случаях, когда высаливание производится избытком смешанной соли любого состава, характеризующегося фигуративной точкой, лежащей с правой стороны от луча кристаллизации чистого тенардита (линии NM). Нетрудно показать (рис. 10,б), что при избытке высаливающего реагента (смешанной соли) с любым составом, определяемым фигуративной точкой, лежащей слева от луча NM , потребуется, наоборот, вывод из системы избыточных количеств $NaCl$ и воды.

Таким образом, в связи с наличием в системе дополнительных химических превращений, обусловленных взаимодействием маточного раствора с избытком смешанной соли, теряется одно из основных преимуществ двухстадийного высаливания — простота регулирования процесса. Более того, ведение процесса в 2 стадии в значительной степени усложняется необходимостью либо ввода недостающих, либо вывода избыточных реагентов.

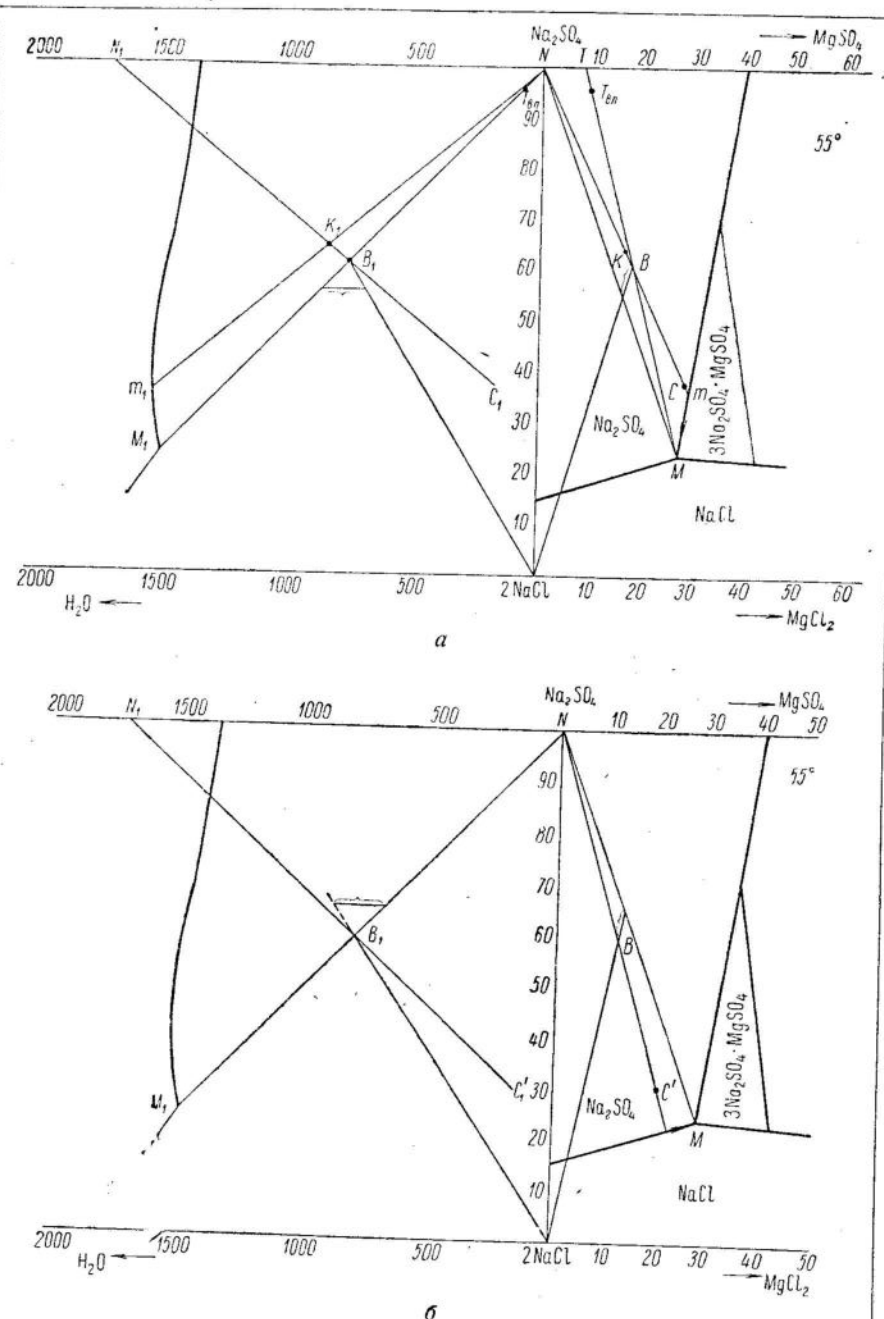


Рис. 10. Графическое изображение двухстадийного процесса высаливания сульфата натрия смешанной солью

*Лабораторные опыты высаливания сульфата натрия
смешанной солью*

В лабораторных опытах было изучено влияние на качество получаемого сульфата: а) дозировки высаливающего реагента; б) степени его измельчения; в) длительности процесса высаливания; г) длительности загрузки соли.

В качестве высаливающего реагента использована смешанная соль состава С.

Для опытов высаливания применяли соль с крупностью зерна — 1 мм, — 3 мм и — 5 мм.

Загрузка мирабилита была принята постоянной — 322 г (1 г/моль). Согласно графическому расчету потребное количество смешанной соли при этом составляет

$$0,75 \cdot 151 = 113 \text{ г}$$

Загрузку смешанной соли варьировали от 100 до 110 г, т. е. в пределах 90—98% от количества, потребного по расчету. Длительность процесса высаливания изменяли в пределах 15—60 мин.; длительность загрузки — в пределах 15 мин.

Плавление мирабилита производили постепенным нагревом при непрерывном перемешивании. После достижения плавом температуры 55—60° к нему постепенно прибавляли смешанную соль. За начало опыта принимали момент загрузки соли.

В течение опыта температура смеси поддерживалась в пределах 55—60°. За 5 мин. до окончания опыта в реакционный сосуд добавляли несколько капель раствора KJO_3 , который служил в качестве невыпадающего компонента. По окончании опыта основную массу маточного раствора отделяли от осадка сульфата натрия. Анализ подвергали маточный раствор (жидкую фазу) и среднюю пробу влажного осадка ($\text{T} + \text{Ж}$).

Составы маточных растворов от опытов высаливания приведены в табл. 8.

ТАБЛИЦА 8
Составы маточных растворов в опытах высаливания сульфата натрия смешанной солью

№ опыта	Содержание, вес. %						Индексы Иенекс		
	$\text{SO}_4^{''}$	Cl'	$\text{Mg}^{''}$	Na^+	сумма ионов	H_2O (по разности)	SO_4	Mg	H_2O
1	8,95	11,32	1,53	8,74	30,54	69,46	36,9	24,9	1527
2	9,14	11,38	1,69	8,56	30,77	69,23	37,2	27,2	1503
3	9,03	11,38	1,70	8,49	30,60	69,40	37,0	27,5	1515
4	9,72	10,75	1,64	8,53	30,64	69,36	40,0	26,7	1522
5	8,59	11,85	1,70	8,58	30,72	69,28	34,9	27,3	1500
6	9,09	11,12	1,62	8,50	30,33	69,67	37,6	26,5	1539
7	8,75	11,48	1,63	8,55	30,41	69,59	36,0	26,5	1528
8	8,85	11,43	1,67	8,49	30,44	69,56	36,4	27,1	1526
9	8,62	11,61	1,68	8,57	30,43	69,57	35,4	26,5	1525
10	8,74	11,40	1,57	8,61	30,32	69,68	36,1	25,6	1537

В табл. 9 приведены сводные данные по всем опытам этой серии: условия опыта, состав твердой фазы, вычисленный по невыпадающему компоненту, и выход сульфата, рассчитанный по экспериментальным данным. Положение фигуративных точек составов жидкой и твердой фаз на диаграмме показано на рис. 9, стр. 50.

ТАБЛИЦА 9
Сводные данные по лабораторным опытам высаливания сульфата натрия

№ опыта	Степень дробления смешанной соли, мм	Условия опыта				Характеристика твердой фазы					Выход $\text{SO}_4^{''}$, %	
		загрузка смешанной соли, % (от расчетного колич.)	длительность высаливания, мин.	длительность загрузки смешанной соли, мин.		содержание, вес. %		индексы Иенекс			от исходного содержания	от теоретически возможного
						Na_2SO_4	MgSO_4	NaCl	SO_4	Mg		
1	—1	95	15	5	98,1	1,9	—	—	100	2,3	76,5	95,5
2	—1	95	30	5	99,5	0,5	—	—	100	0,6	77	96
3	—1	95	60	5	100	—	—	—	100	—	78,5	98
4	—1	90	60	5	100	—	—	—	100	—	75	94
5	—1	98	60	5	99,26	0,74	—	—	100	0,9	79	98,7
6	—3	95	30	15	98,8	1,10	0,1	99,8	1,3	76	95	
7	—3	95	60	15	99,35	0,49	0,16	99,7	0,6	77,5	96,8	
8	—3	95	60	5	99,43	0,57	—	100	0,7	78	97,5	
9	—3	98	60	15	98,30	1,70	—	100	2,0	77,5	96,8	
10	—5	95	60	5	98,0	1,80	0,2	99,7	2,2	76,5	95,5	

Влияние дозировки высаливающего реагента. При загрузке смешанной соли в количестве, близком к расчетному, твердая фаза, помимо сульфата натрия, содержит значительное количество сульфата магния (0,75 % в опыте 5 и 1,7 % в опыте 9).

Значительно лучшие результаты получаются при загрузке смешанной соли, соответствующей 95% от количества, потребного по расчету. При такой дозировке (в опытах 2, 3, 7 и 8) получен сульфат натрия, содержащий весьма незначительную примесь твердых солей: MgSO_4 — до 0,6% и NaCl — до 0,1%.

При загрузке 90% соли от расчетного количества (опыт 4) получен продукт, не содержащий примесей, но с пониженным выходом по $\text{SO}_4^{''}$.

Влияние степени дробления смешанной соли. Оптимальной крупностью зерна высаливающего реагента следует считать — 3 мм как практически более доступную степень дробления, дающую вполне приемлемый состав твердой фазы с содержанием до 99,3% сульфата натрия. При этом выход по $\text{SO}_4^{''}$ составляет 96—97% (опыты 7 и 8). Применение соли с величиной зерна — 5 мм дает продукт с сравнительно высоким содержанием в твердой фазе сульфата магния (опыт 10).

Влияние длительности процесса высаливания. Оптимальной длительностью процесса высаливания при крупности соли — 3 мм следует принять 60 мин. (см. опыты 7 и 8). Для тонкого помола соли

(—1 мм) длительность процесса может быть сокращена до 30 мин. (опыт 2).

Длительность загрузки соли в пределах 15 мин. заметного влияния на результаты опытов не оказывает (см. опыты 7 и 8).

На основании результатов лабораторных опытов для процесса высаливания сульфата натрия смешанной солью из расплавленного мирабилита были выбраны следующие оптимальные условия:

а) дозировка смешанной соли 94—95% от расчетного количества (0,7 моля соли на 1 моль мирабилита);

б) степень дробления смешанной соли — 3 мм;

в) длительность процесса высаливания 60 мин.;

г) длительность загрузки соли до 15 мин.

При этих условиях в лабораторных опытах выход сульфат-иона в твердую фазу составляет ~97% от расчетного выхода, или ~77% от всего количества SO_4^{2-} , загруженного с мирабилитом и смешанной солью.

Составы маточных растворов от высаливания близки к составам растворов смешанной соли, подвергавшихся охлаждению для получения мирабилита (см. табл. 5 и 8). Следовательно, маточные растворы после высаливания могут быть возвращены в процесс непосредственно на стадию охлаждения.

Укрупненные лабораторные опыты высаливания сульфата натрия

В оптимальных условиях, установленных на основании результатов предыдущей серии опытов, проведены укрупненные лабораторные опыты высаливания сульфата натрия.

В качестве высаливающего реагента была использована та же смешанная соль, что и для опытов предыдущей серии (состав С). Высаливание проводили в лабораторной модели шнекового растворителя из растворов, полученных плавлением мирабилита (с предварительным удалением выделившегося при плавлении сульфата натрия).

Емкость растворителя 2 л, скорость вращения шнека 28 об/мин. Полученный сульфат натрия фильтровали на лабораторной центрифуге $\varnothing$ 90 мм. В обоих опытах загружали по 1500 г раствора и 600 г соли.

Составы исходных растворов, полученных осадков сульфата натрия и маточных растворов приведены в табл. 10.

Солевой состав влажных осадков с пересчетом на сухое вещество, а также вычисленные составы твердой фазы (за вычетом удержанного маточного раствора) показаны в табл. 11.

Вычисленный состав твердой фазы осадка показывает, что оптимальные условия высаливания были выбраны правильно: продукт в твердой фазе содержит 99,4—99,6% основного вещества.

Составы маточных растворов (жидкой фазы) в опытах 11 и 12 на диаграмме взаимной растворимости в четверной системе при 55°

ТАБЛИЦА 10

Составы растворов и влажных осадков сульфата (Т + Ж)
в укрупненных опытах высаливания

№ опыта	Состав	Содержание, вес. %						Индексы Иенке		
		SO_4^{2-}	Cl^-	Mg^{++}	Na^+	сумма ионов	H_2O (по разности)	SO_4	Mg	H_2O
11	Исходный раствор	22,19	0,09	—	10,68	32,96	67,04	99,5	0	1603
	Жидкая фаза . . .	9,20	10,81	1,60	8,39	30,00	70,00	38,6	26,5	1567
	Т + Ж . . .	63,15	1,04	0,21	30,52	94,62	5,08	97,8	1,3	420
12	Исходный раствор	21,44	0,68	0,16	10,41	32,69	67,31	95,9	2,8	1607
	Жидкая фаза . . .	8,96	11,30	1,67	8,46	30,39	69,61	36,9	27,2	1530
	Т + Ж . . .	63,50	0,86	0,25	30,42	94,93	5,07	98,2	1,5	420

ТАБЛИЦА 11

Солевой состав влажных осадков и твердой фазы
в укрупненных опытах высаливания

№ опыта	Состав	Содержание, вес. %				Выход SO_4^{2-} , %	
		Na_2SO_4	MgSO_4	NaCl	сумма	от исходного содержания	от теоретически возможного
11	Т + Ж { Влажный осадок	91,49	1,04	1,71	94,24	—	—
		В пересчете на сухое вещество	97,08	1,10	1,82	100	—
	Твердая фаза	99,6	0,3	0,1	100	75,5	94,4
12	Т + Ж { Влажный осадок	92,50	1,24	1,41	95,15	—	—
		В пересчета на сухое вещество	97,21	1,31	1,48	100	—
	Твердая фаза	99,42	0,58	—	100	76,5	95,6

(рис. 9, стр. 50), практически совпадают с составами, полученными в предыдущей серии опытов.

На основании результатов лабораторных опытов можно считать, что реальный выход сульфата натрия при оптимальной дозировке исходных продуктов составляет 95% от расчетного, т. е. $1,01 \cdot 0,95 = 0,96$ моля сульфата на 1 моль мирабилита.

Исходя из этого, для процесса высаливания следует считать реальными следующие расходные коэффициенты.

На 1 моль сульфата натрия:

$$\text{мирабилита } \frac{1,00}{0,96} = 1,04 \text{ моля}$$

$$\text{смешанной соли } \frac{0,70}{0,96} = 0,73 \text{ моля}$$

На 1 т сульфата натрия:

$$\text{мирабилита } \frac{322 \cdot 1,04}{142} = 2,36 \text{ т}$$

$$\text{смешанной соли } \frac{151 \cdot 0,73}{142} = 0,78 \text{ т}$$

Расход смешанной соли на 1 т мирабилита:

$$\frac{151 \cdot 0,7}{322} = 0,33 \text{ т}$$

Выход сульфата натрия на 1 т мирабилита:

$$\frac{142 \cdot 0,96}{322} = 0,423 \text{ т}$$

Промывка сульфата натрия. Отфугованный осадок сульфата натрия удерживает 8—10% маточного раствора. Сравнение данных табл. 11 по составам сухого остатка Т + Ж и твердой фазы показывает, что такое содержание маточного раствора обуславливает значительное загрязнение продукта. При содержании в твердой фазе 99,5% Na_2SO_4 отфугованный осадок в пересчете на сухое вещество содержит всего 97% Na_2SO_4 .

Для вытеснения маточного раствора из сульфата натрия были поставлены 2 опыта с промывкой осадка на центрифуге насыщенным раствором сернистой кислоты (раствором от плава мирабилита). Для промывки брали количество промывного щелока из расчета 20% от веса влажного осадка.

Как видно из данных табл. 12, при промывке достигается практически полное вытеснение маточного раствора из осадка. Промытый продукт содержит уже около 99% основного вещества. Объемный вес промытого осадка 0,75.

В табл. 13 приведен гранулометрический состав промытого осадка.

ТАБЛИЦА 12

Состав промытого сульфата											
№ опыта	Состав	Содержание, вес. %								сумма солей	H ₂ O (по разности)
		ионы				соли					
		SO ₄ ''	Cl'	Mg''	Na'	Na ₂ SO ₄	MgSO ₄	NaCl			
13	Влажный осадок	63,84	0,42	0,09	30,67	93,88	0,45	0,70	95,03	4,78	
	В пересчете на сухое вещество	—	—	—	—	98,79	0,47	0,74	100	—	
14	Влажный осадок	64,00	0,27	0,12	30,73	94,10	0,59	0,45	95,14	4,70	
	В пересчете на сухое вещество	—	—	—	—	99,91	0,62	0,47	100	—	

Опыты двухстадийного высаливания сульфата натрия

Предварительный графический расчет показал, что проведение процесса высаливания в 2 стадии с применением избытка смешанной соли является нецелесообразным.

Для экспериментальной проверки полученных расчетных данных нами были поставлены укрупненные лабораторные опыты, воспроизводящие первый цикл двухстадийного высаливания сульфата натрия избытком смешанной соли. Опыты проводили при 55—60° в лабораторной модели шнекового растворителя. Загрузка раствора — 1500 г, избыток высаливающего реагента — 15%.

Результаты опытов высаливания приведены в табл. 14 и на рис. 11.

Данные табл. 14 показывают, что процесс высаливания и переработки избытка твердой фазы на вантгофит заканчивается очень быстро. Состав жидкой фазы достигает точки I, характеризующей в данном случае состав конечного маточного раствора, уже через 15 мин. от начала опыта. Следовательно избежать протекания дополнительных химических превращений при наличии избытка смешанной соли, повидимому, невозможно. Они идут параллельно с основным процессом высаливания. Таким образом, при использовании в качестве высаливающего реагента смешанной карбогазской соли проведение процесса высаливания сульфата натрия в 2 стадии нецелесообразно.

ТАБЛИЦА 13

Гранулометрический состав промытого сульфата

Размер фракции, мм	Содержание, вес. %	
	опыт 13	опыт 14
1	0,65	0,98
0,5 — 1	2,61	2,94
0,25 — 0,5	11,40	9,00
0,20 — 0,25	5,95	7,39
0,15 — 0,20	42,26	39,10
0,09 — 0,15	32,08	33,63
0,07 — 0,09	2,04	3,68
0,07	3,01	3,28

Проведенные расчеты и экспериментальные исследования показали, что для обезвоживания мирабилита возможно применение нового высаливающего реагента — донных отложений залива Карабогаз-Гол, представляющих собой смесь галита, эпсомита и астрахани-та. Установлены оптимальные условия для проведения процесса высаливания сульфата натрия из расплава мирабилита смешанной

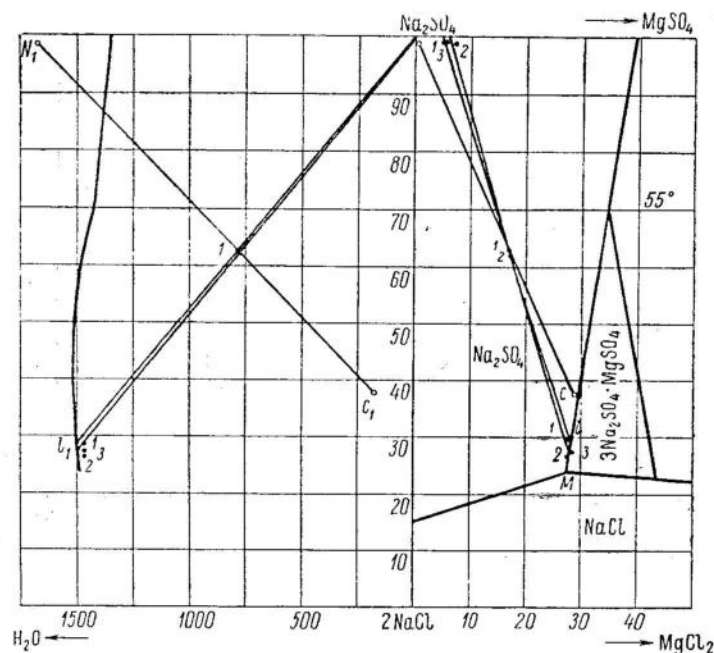


Рис. 11. Экспериментальные данные высаливания сульфата натрия избытком смешанной соли (I стадия процесса):

○ — исходные продукты; ● — конечные продукты

солью. В укрупненных лабораторных опытах, проведенных в оптимальных условиях (с предварительным отделением сульфата натрия, выделившегося при плавлении мирабилита), получен продукт, содержащий 8—10% маточного раствора и имеющий следующий состав (в вес. %) в пересчете на сухое вещество:

Na_2SO_4	97,1 — 97,2
MgSO_4	1,1 — 1,3
NaCl	1,5 — 1,8

Реальный выход сульфат-иона в процессе высаливания составляет 95% от максимально возможного выхода, или 75—77% от количества SO_4^{2-} , загруженного с мирабилитом и смешанной солью.

ТАБЛИЦА 14

Результаты опытов высаливания сульфата натрия избытком смешанной соли

Условия опыта	молекулярное отношение соль С	раствор N	длительность высаливания, мин.	Состав	Содержание, вес. %						Индексы Иенке		
					SO_4^{2-}	Cl^-	Mg^{2+}	Na^+	сумма ионов	H_2O (по разности)	SO_4	Mg	H_2O
1,44	60			Жидкая фаза	7,26	13,23	1,78	8,69	30,95	69,05	28,9	27,9	1460
				Т + Ж	57,96	2,54	0,98	27,56	89,04	10,96	94,4	6,3	95
				Твердая фаза	67,5	0,5	0,8	31,2	100	—	99,5	5,0	—
1,47	60			Жидкая фаза	6,72	13,62	1,76	8,71	30,81	69,19	26,7	27,7	1470
				Т + Ж	53,03	3,68	1,33	25,27	83,31	16,69	91,4	9,0	154
				Твердая фаза	67,5	0,7	1,2	30,6	100	—	98,6	7,0	—
1,47	30			Жидкая фаза	6,89	13,51	1,80	8,76	30,96	69,04	27,4	28,2	1464
				Т + Ж	59,85	2,30	1,07	28,13	91,35	8,65	95,1	6,7	73
				Твердая фаза	67,6	0,5	0,9	31,0	100	—	98,9	5,5	—
1,47	15			Жидкая фаза	6,63	13,80	1,73	8,84	31,00	69,00	26,3	27,0	1480
				Т + Ж	Не анализировали								

Возврат маточного раствора от высаливания в процесс исключает технологические потери SO_4^{2-} на стадии высаливания. Расходные коэффициенты процесса высаливания согласуются с данными графического расчета (табл. 15).

ТАБЛИЦА 15

Расход на 1 т сульфата

Выход сульфата натрия на 1 т мирабилита 0,42 т.

Маточный раствор, удержанный отфугованным сульфатом натрия, практически нацело вытесняется промывкой на центрифуге насыщенным раствором сульфата натрия в количестве 20% от веса влажного осадка. В результате промывки может быть получен продукт, содержащий в пересчете на сухое вещество (в вес. %):

Na_2SO_4	98,7 — 98,9
MgSO_4	0,5 — 0,6
NaCl	0,5 — 0,8

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально обоснована принципиальная технологическая схема заводского способа получения сульфата натрия из донных отложений залива Карабогаз-Гол. Заводской способ переработки

смешанных солей обеспечивает высокое и стабильное качество готового продукта с содержанием основного вещества 98—99%.

Разработанная схема позволяет использовать карабогазскую смешанную соль как исходное сырье для получения мирабилита и одновременно как высаливающий реагент для выделения из мирабилита безводного сульфата натрия.

В соответствии с полученными данными в процессе переработки смешанной соли на 1 т сухого сульфата натрия расходуется:

	Соль состава С, т	Соль средневзвешенного состава D, т
Всего солей:		
на растворение	2,8	3,3
на высаливание	0,7	0,9
Морской воды на растворение	5,2	7,0

При этом степень использования сульфатного иона составляет 80%.

2. Осуществление заводского способа получения сульфата натрия на комбинате «Карабогазсульфат», с одной стороны, позволяет ввести в эксплуатацию практически неисчерпаемые запасы нового вида сульфатного сырья — твердых солевых отложений, образовавшихся в процессе изменения гидрохимического режима залива, а с другой стороны, обеспечивает производство управляемым технологическим процессом, независимым от метеорологических и гидрохимических факторов.

3. Каждая из операций заводского способа является самостоятельным процессом и может быть использована в других вариантах технологических схем в сочетании с естественными или промышленными процессами.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Букштейн, М. Ю. Гаркави, Н. С. Гаркави. О метаморфизации рапы Карабогазского залива, ЖПХ, XXV, № 8 (1952).
2. Е. И. Ахумов, В. М. Букштейн, И. Д. Карпюк. Современные солевые отложения Кургузульской бухты, ЖПХ, XXIII, № 9 (1950).
3. Я. Б. Блюмберг. О комплексном использовании рапы Карабогаз-Гола, ЖПХ, № 7 (1947).
4. А. Б. Здановский, Е. И. Ляховская, Р. Э. Шлеймович. Справочник по растворимости солевых систем, Госхимиздат, 1953.
5. В. Е. Грушвицкий. Расчет кристаллизации солей при охлаждении растворов в четверных системах, Труды Соляной лаборатории АН СССР, вып. XIII (1937).

6. В. В. Вязовов, Р. С. Роскина и Р. А. Дымшиц. Применение растворителей без перемешивания при переработке солей, Труды ВНИИГ, вып. XXVII (1953).

7. А. Д. Пóльш. Политерма растворимости хлорида и сульфата натрия, Труды ВНИИГ, вып. XXI (1949).

8. А. Г. Бергман, Н. П. Лужная. Физико-химические основы изучения и использования соляных месторождений хлорид-сульфатного типа, изд. АН СССР, 1951.

9. А. Н. Вишневский, А. Ф. Борячек. Обезвоживание мирабилита с помощью едкого натра, Труды ВИСП, вып. VI (1952).

10. С. З. Макаров, Л. С. Иткина. Промышленные методы обезвоживания мирабилита, изд. АН СССР, 1946.

Я. Б. Блюмберг, Ю. Я. Каганович,
В. А. Останина, Е. Д. Ярушевич

ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФАТНО-КАЛИЙНЫХ УДОБРЕНИЙ ИЗ МИРАБИЛИТА И ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ

ВВЕДЕНИЕ

Перед химической промышленностью нашей страны поставлена весьма важная задача — обеспечить сельское хозяйство высококачественными минеральными удобрениями.

Особо ценными для ряда сельскохозяйственных культур являются сульфатно-калийные удобрения, получение которых может быть осуществлено конверсией мирабилита и хлористого калия. Огромные сырьевые ресурсы сульфата натрия и хлористого калия в СССР в сочетании с простотой технологических схем конверсионных методов и возможностью высокой степени использования калия и сульфат-иона обеспечивают перспективность промышленного осуществления рассматриваемого способа получения сульфатно-калийных удобрений.

Теоретические основы получения сульфата калия конверсией мирабилита и хлористого калия разработаны А. И. Заславским, С. С. Синани и А. А. Соколовой [1]. На основании этой работы Я. Б. Блюмбергом, М. М. Викторовым и А. В. Николаевым было внесено предложение о комплексном получении сульфатов калия и натрия на базе местного мирабилита и привозного хлористого калия. Это предложение получило технико-экономическую оценку в расчетах нескольких вариантов схем, проведенных К. И. Хрепниковым и Р. А. Фишман. Вследствие отсутствия исследовательских данных все расчеты были сделаны только по диаграмме взаимной растворимости системы $2\text{KCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{NaCl} + \text{K}_2\text{SO}_4$ с условно принятыми отклонениями реальных процессов от расчетных и при условно принятых режимных показателях (продолжительность реакций, температура и др.).

Изучение технологических показателей процессов получения сульфатно-калийных удобрений из мирабилита и хлористого калия с разработкой оптимальных вариантов технологической схемы было проведено во ВНИИГ; полученные результаты представлены в настоящей статье.

Ход процесса получения сульфата калия из мирабилита и хлористого калия через глазерит наглядно изображается на диаграмме растворимости рассматриваемой системы, представленной на рис. 1. Образование глазерита происходит при взаимодействии мирабилита, хлористого калия и раствора, полученного при последующей конверсии глазерита на сульфат калия. Этот раствор на диаграмме растворимости изображен фигуративной точкой А. Точка смеси мирабилита, хлористого калия и раствора А должна находиться в поле

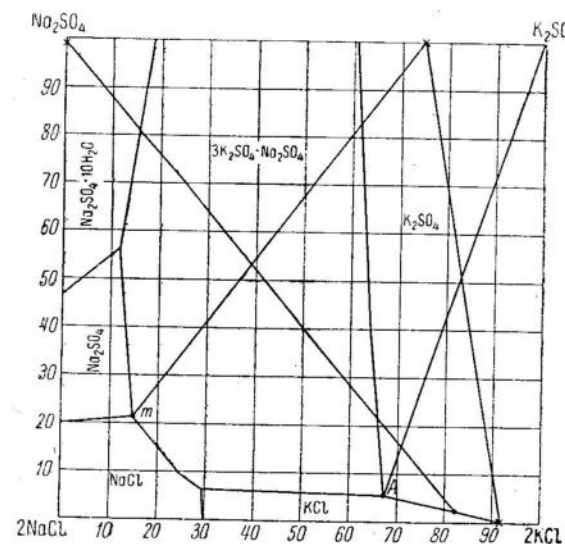


Рис. 1. Изображение хода процесса на диаграмме растворимости в водной системе

глазерита на луче, выходящем из полюса глазерита к кратной точке *m*, в которой раствор насыщен тремя твердыми фазами — тенардитом, галитом и глазеритом. Из построения видно, что при таком положении точки смеси обеспечивается максимальный выход глазерита. Полученный глазерит далее обрабатывают хлористым калием в присутствии требуемого количества воды. Получаются сульфат калия и раствор А, возвращаемый в первую стадию процесса.

Расчет материального баланса показывает, что при полном разложении глазерита на сульфат калия, с последующим использованием всего количества раствора А в первой стадии процесса, возникает необходимость упарки избытка воды при реакции конверсии с тем, чтобы обеспечить максимальный выход калия.

Образующийся глазеритовый маточный раствор также может быть подвергнут выпарке с выделением натриевых солей, а оставшийся после выпарки раствор, содержащий соли калия, использован тем или иным способом в первой стадии процесса.

Если глазерит не полностью разлагать на сульфат калия, а выпускать частично в виде товарной продукции, то количество образующегося раствора А соответственно уменьшается, и необходимость выпарки при конверсии отпадает.

Различные варианты технологической схемы могут быть таким образом разделены на две группы.

1) Реакция конверсии при получении глазерита осуществляется без выпарки, товарная продукция представляет собой смесь сульфата калия и глазерита в соотношениях, определяемых водным балансом процесса. Глазеритовые маточные растворы идут в сброс, что обуславливает выход калия в процессе в среднем ~75%.

2) Реакция конверсии при получении глазерита протекает с удалением избытка воды выпаркой. Товарная продукция представлена сульфатом калия. Утилизация глазеритовых маточных растворов обеспечивает высокое использование калия и сульфат-иона в процессе.

Изучение основных технологических показателей проводили для обоих основных вариантов — с выпаркой и без выпарки при конверсии. Кроме того, была разработана схема утилизации глазеритовых маточных растворов.

В качестве исходного сырья при проведении работы использовали кучукский мирабилит и соликамский хлористый калий.

Анализы исходного сырья (в вес. %):

Хлористый калий		Мирабилит	
K ⁺	48,8	Na ⁺	14,27
Na ⁺	2,59	SO ₄ ²⁻	29,81
Cl ⁻	48,29	H ₂ O	55,92
SO ₄ ²⁻	0,08		
Нерастворимый остаток	0,24		

ПОЛУЧЕНИЕ ГЛАЗЕРИТА

Скорость образования глазерита определялась по изменению во времени содержания ионов K⁺ и SO₄²⁻ в маточном растворе при 25, 50 и 75° при проведении процесса с выпаркой и без нее. Полученные данные, приведенные в табл. 1 и на рис. 2, показывают, что оптимальной температурой процесса является 25°. Повышение температуры несколько увеличивает скорость реакции, но при этом существенно снижается выход по калию.

Время реакции составляет 1 час. Вначале реакция протекает чрезвычайно быстро, затем резко замедляется; по истечении ~20 мин. наступает постепенное и медленное изменение содержания K⁺ и SO₄²⁻ в жидкой фазе.

При изучении реакции образования глазерита выяснилось, что получаемый глазерит представляет собой твердый раствор, обога-

щенный сульфатом натрия.* Так как по одному из вариантов технологической схемы предполагается выпуск глазерита в виде товарной

ТАБЛИЦА 1

Изменение состава жидкой фазы при получении глазерита

Время от начала опыта, мин.	Температура, °C	Содержание K ⁺ и SO ₄ ²⁻ в жидкой фазе, вес. %	
		K ⁺	SO ₄ ²⁻

После удаления избытка воды выпаркой

10	25	4,08	—
20	25	4,06	—
30	25	3,77	—
40	25	3,79	—
90	25	3,80	—
15	25	4,58	4,36
30	25	3,78	4,25
90	25	3,67	4,25

Без удаления воды при конверсии

10	25	4,24	6,15
30	25	3,81	6,75
60	25	3,60	4,30
90	25	3,51	4,10
10	50	4,91	3,55
20	50	4,73	3,44
30	50	4,74	3,42
60	50	4,75	3,23
10	75	6,47	4,10
20	75	6,34	4,05
30	75	6,30	3,87
60	75	6,32	3,17

продукции, то пониженное содержание калия в глазерите, вследствие образования твердых растворов, является весьма нежелательным. Поэтому основное внимание при разработке технологических условий получения глазерита было обращено на повышение содержания в нем калия.

При выделении глазерита в виде твердого раствора состав получаемого глазеритового маточного раствора оказывается обогащенным по калию, против содержания, ожидаемого по расчету.

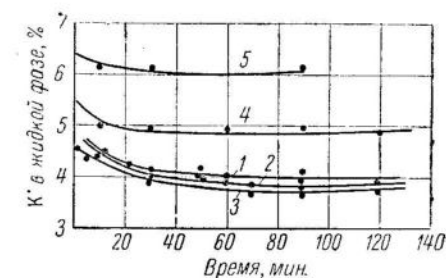


Рис. 2. Изменение содержания K⁺ в жидкой фазе в процессе конверсии: 1 — получение глазерита при предварительном испарении воды из раствора А; конверсия при 25°; 2, 3 — получение глазерита с испарением воды после смешения компонентов, конверсия при 25°; 4 — то же, конверсия при 50°; 5 — то же, конверсия при 75°.

Составы полученного глазерита и глазеритовых маточных растворов показаны в табл. 2; усредненная зависимость между содержанием калия в твердой и жидкой фазах изображена на рис. 3. Как видно из приведенных данных, состав твердой фазы меняется в зависимости от состава маточного раствора: при увеличении содержания калия в маточном растворе возрастает содержание калия в

* Образование твердых растворов глазеритового типа отмечалось ранее многими исследователями, например Вант-Гоффом, а также А. П. Заславским, С. З. Макаровым, И. Г. Дружининым и др.

твердой фазе, никогда не достигая, однако, теоретического значения, отвечающего формуле $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ (индекс калия равен 75). Содержание калия в твердой фазе уменьшается также при увеличении общей концентрации солей в растворе и при повышении температуры. При проведении процесса с расчетом получения глазеритового маточного раствора в точке m (рис. 1) образующийся глазерит имеет индекс калия 64—66.

Но очевидно, что увеличение содержания калия в получаемом глазерите за счет смещения фигуративной точки состава глазеритового маточного раствора к стороне калиевых солей (или за счет снижения общей суммы солей в маточном растворе) не может быть признано рациональным, так как при этом естественно снижается выход калия в процессе.



Рис. 3. Изменение индекса K_2 в глазерите в зависимости от индекса K_2 в маточном растворе:

○ — 25° схема без выпарки; △ — 50° схема без выпарки; △ — 75° схема без выпарки; ● — 25° схема с выпаркой; □ — 50° схема с выпаркой; ■ — 75° схема с выпаркой

Для увеличения содержания калия в глазерите был разработан способ, не связанный со снижением выхода по калию и заключающийся в получении глазерита в две стадии. Сущность двухстадийного процесса сводится к следующему:

1) Глазерит с пониженным содержанием калия обрабатывают маточным раствором, полученным при последующем разложении глазерита на сульфат калия (рас-

ТАБЛИЦА 2

Химический состав получаемого глазерита

Глазерит (за вычетом маточного раствора)					Маточный раствор							
вес. %			индексы Иенеке		вес. %					индексы Иенеке		
K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	NaCl	K ₂	SO ₄	K	Na	Cl	SO ₄	сумма солей	K ₂	SO ₄	H ₂ O

Без выпарки при конверсии

71,27	27,61	1,12	66,7	98,4	2,95	9,47	14,27	5,67	33,13	14,5	22,7	1440
69,88	29,24	0,99	65,1	98,4	3,05	10,07	14,45	5,20	32,77	15,2	21,0	1450
66,60	32,36	1,04	64,7	98,5	3,18	10,31	14,61	5,64	33,7	15,4	22,8	1430

С предварительной выпаркой избытка воды

73,30	26,25	0,45	69,0	99,4	3,69	8,98	14,12	4,16	30,95	19,4	17,8	1600
76,59	22,77	0,69	72,7	99,1	4,07	8,99	15,10	3,31	31,47	21,0	13,9	1540
74,63	24,80	0,53	70,5	99,2	4,87	8,93	15,82	3,21	32,83	24,5	13,0	1450
72,50	25,30	2,07	68,0	97,1	6,46	8,64	16,10	2,83	34,03	30,5	10,9	1345

твор А). Обработка глазерита раствором А названа нами обогащением глазерита.

2) Раствор А после обработки глазерита направляется на получение новых порций глазерита.

Усредненные составы глазерита после обогащения приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Химический состав глазерита после обработки раствором А

Состав исходного глазерита (вес. %):

K_2SO_4 —66,34; Na_2SO_4 —27,17; NaCl—2,09; H_2O —4,40

Индексы Иенеке: K_2 —64,50; SO_4 —96,90

Обогащенный глазерит за вычетом маточного раствора					Примечание
вес. %			индексы Иенеке		
K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	NaCl	K ₂	SO ₄	
Температура 25°					
76,14	23,60	0,33	72,2	99,2	
Температура 50°					
76,18	23,27	0,60	72,5	99,2	
Температура 25° (в аппарате замещения)					
76,37	23,13	0,49	72,4	99,3	Скорость потока
76,55	23,17	0,26	72,6	99,6	раствора 5,6 м/час
76,20	23,28	0,48	72,3	99,3	То же 6,5 "
					" 8,5 "

В результате обогащения индекс калия в глазерите достигает 72. Таким образом обеспечивается повышение содержания калия в глазерите без снижения выхода по калию.

Опыты по обработке глазерита раствором А проводили при 25 и 50° в лабораторных условиях в аппарате с мешалкой, а также в моделях шнекового растворителя и так называемого аппарата замещения. Принцип работы аппарата замещения* — промывка свободнопадающих кристаллов в восходящем потоке промывного раствора. Промытые кристаллы соли выводятся из нижней конусной части аппарата, а раствор удаляется переливом из верхней расширенной части.

* Аппараты замещения применяются на германских калийных предприятиях для промывки сульфата натрия от галита при получении сульфата натрия высушиванием.

2—3% при исходном отношении глазерита и хлористого калия 1 : 0,98. При указанном отношении компонентов индекс калия в растворе А равен в среднем 72. При отношении глазерита к хлористому калию 1 : 0,8 индекс калия в маточном растворе равен 66—67, но при этом остаточное содержание Na_2SO_4 в сульфате калия возрастает до 4—5%.

ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТА КАЛИЯ ИЗ МИРАБИЛИТА И ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ БЕЗ ВЫПАРКИ

Расчет материального баланса процесса по диаграмме взаимной растворимости системы $2\text{KCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{NaCl} + \text{K}_2\text{SO}_4$ с учетом реального отклонения процессов от теоретически рассчитываемых и при двухстадийном получении глазерита дает следующие результаты (при содержании К в хлористом калии 48,8% и SO_4^{2-} в мирабилите 32,2%):

Расход (в т) на 1 т K_2O :

Мирабилит	5,45
Хлористый калий	2,10
Вода	1,79

При этом получается 7,07 т глазеритовых маточных растворов. Соотношение сульфата калия и глазерита в товарной продукции 1 : 1,27.

Состав смеси сульфата калия и глазерита после центрифугирования (в %): *

К ⁺	36,6	Содержание K_2O	46,5
Na ⁺	4,4	Выход калия	79,6
Cl ⁻	0,44	Выход иона SO_4^{2-}	79,0
SO_4^{2-}	52,8		
H_2O	5,7		

Описание технологической схемы

Технологическая схема получения сульфата калия из мирабилита и хлористого калия без выпарки показана на рис. 4.

Глазерит получают конверсией мирабилита, хлористого калия и раствора А при температуре 25°. Полученная пульпа разделяется на фильтре или центрифуге. Маточный раствор идет в сброс. Глазерит направляется на обработку свежими порциями раствора А. Обработка глазерита раствором А производится в аппаратах замещения. Затем глазерит отделяется от маточного раствора на центрифуге. Часть глазерита направляется на склад готовой продукции, а

* Глазерит и сульфат калия, полученные на ползаводской установке ВНИИГ, при хранении в течение 2 лет не слеживались и полностью сохранили сыпучесть.

другая часть — на получение сульфата калия. Раствор А после обогащения полностью используется в первой стадии процесса. Сульфат калия получают разложением глазерита хлористым калием в присутствии воды при 25°.

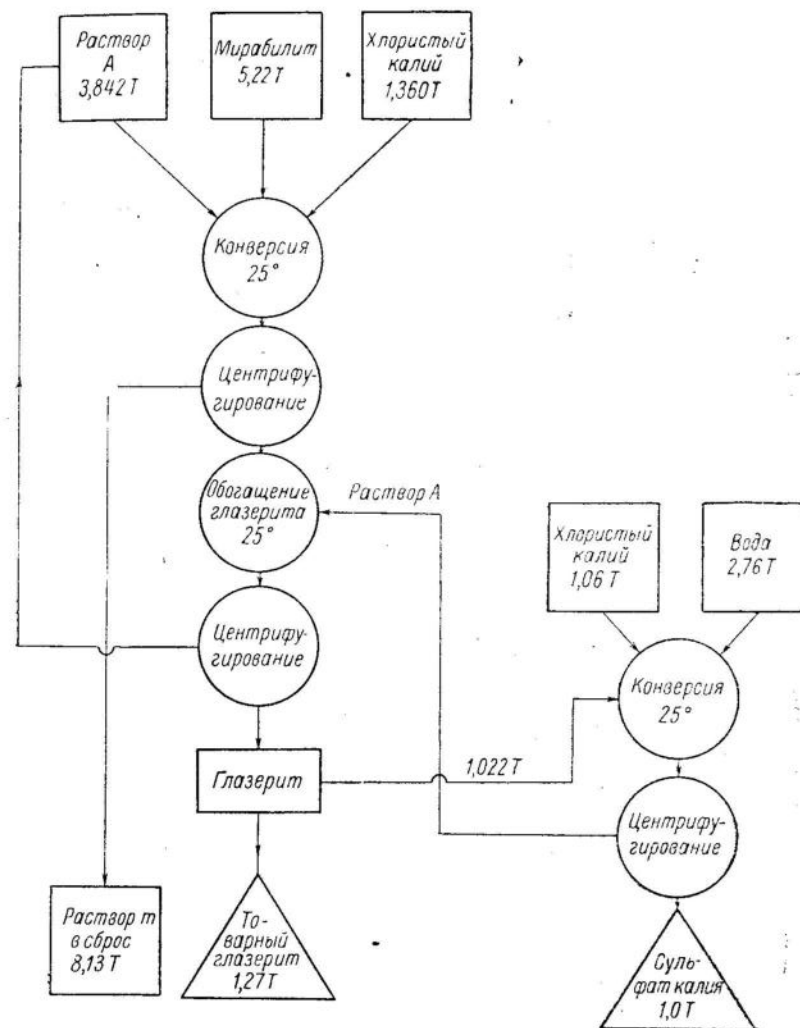


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема получения сульфатно-калийных удобрений без выпарки

По разработанным оптимальным технологическим показателям процесса был проведен укрупненный балансовый опыт на ползаводской установке ВНИИГ. Получение глазерита и его обогащение проводили в аппаратах с вертикальными мешалками и паровой ру-

банкой. Полученные твердые фазы отделяли от маточного раствора на центрифуге прачечного типа. Составы полученных твердых и жидких фаз показаны в табл. 5.

Таблица 5

Составы твердых * и жидких фаз в укрупненном опыте получения глазерита без выпарки

Наименование	Вес. %					Индексы Иенке		
	K'	Na'	Cl'	SO ₄ '	сумма солей	K ₂	SO ₄	H ₂ O
Глазерит до обогащения	31,97	9,38	0,61	58,05	100,0	66,7	98,6	0
Глазерит после обогащения	34,16	7,78	0,43	57,63	100,0	72,10	99,0	0
Сульфат калия	44,39	0,36	0,16	55,09	100,0	98,6	99,0	0
Раствор А до обогащения глазерита	11,78	2,42	13,68	0,99	28,87	74,1	5,1	1943
Раствор А после обогащения глазерита	10,21	3,73	14,13	1,20	29,27	61,7	5,9	1777

* Составы твердых фаз даны за вычетом маточного раствора.

УТИЛИЗАЦИЯ ГЛАЗЕРИТОВЫХ МАТОЧНЫХ РАСТВОРОВ

Как уже указывалось во введении, утилизация глазеритовых маточных растворов путем выпарки дает возможность существенно повысить степень использования калия и сульфат-иона. При выпарке в зависимости от принятой схемы в твердую фазу выпадает либо чистый галит, либо смесь галита и тенардита. Охлаждение упаренного маточного раствора должно происходить с выделением глазерита. Соли, выделяющиеся при выпарке, могут быть использованы для высаливания сульфата натрия при обезвоживании мирабилита, а глазерит возвращен в основной цикл на получение сульфата калия.

В технико-экономической записке проектного бюро ВНИИГ** рассчитано три варианта схемы утилизации глазеритовых маточных растворов.

По одному из вариантов предусматривается выпарка с выделением чистого галита. Состав глазеритового маточного раствора на диаграмме системы (рис. 5) лежит на границе полей галита, тенардита и глазерита. Если состав конечного щелока при выпарке выбрать таким образом, чтобы он попал на луч, соединяющий полюсы галита и глазерита, то естественно, что при выпарке будет выделяться галит, а при охлаждении — глазерит. Указанного положения состава системы можно достичь, смешивая исходный глазеритовый

маточный раствор (фигуративная точка *m*) с определенным количеством раствора, полученного после выделения глазерита из упаренного маточного раствора (фигуративная точка *n*); при этом состав смеси растворов *m* и *n* должен лежать в точке *p* на луче, соединяющем полюсы галита и глазерита. Выпарка раствора на диаграмме системы будет выражаться продвижением точки состава жидкой фазы по лучу NaCl до точки *C*₁₀₀, в которой раствор насыщен галитом, тенардитом и глазеритом. Охлаждение раствора *C*₁₀₀ должно сопровождаться выделением глазерита, так как фигуративная точка *C*₁₀₀ лежит при 25° в поле глазерита; маточный раствор после охлаждения должен находиться в точке *n*. Смешением растворов *m* и *n* завершается цикл процесса.

Примесь тенардита в солях, выделяющихся при выпарке глазеритовых маточных растворов, вполне допустима, так как эти соли в дальнейшем используются для высаливания сульфата натрия из мирабилита. Исходя из этого, выпарку глазеритовых маточных растворов можно вести с выделением смеси галита и тенардита.

Так как состав глазеритовых маточных растворов находится на изотерме 100° в поле тенардита (рис. 6), то очевидно, что первой твердой фазой, выделяющейся при выпарке глазеритовых маточных растворов, будет тенардит.

Фигуративная точка состава раствора будет продвигаться по лучу кристаллизации тенардита к линии совместного насыщения раствора тенардитом и галитом. По достижении этой линии выпарка сопровождается выделением смеси тенардита и галита до момента, когда состав раствора достигнет точки *C*₁₀₀, в которой раствор находится в равновесии с тремя твердыми фазами — галитом, тенардитом и глазеритом. Охлаждение раствора *C*₁₀₀ должно сопровождаться выделением глазерита. Полученный при этом маточный раствор — раствор *n* — может быть вновь подвергнут выпарке с выделением галита, а при последующем охлаждении — глазерита.

Наконец, схему утилизации глазеритовых маточных растворов можно построить, исключив из нее охлаждение упаренных маточных растворов. После выпарки с выделением смеси тенардита и галита полученный упаренный маточный раствор — раствор *C*₁₀₀ — может быть использован в основном цикле при получении глазерита кон-

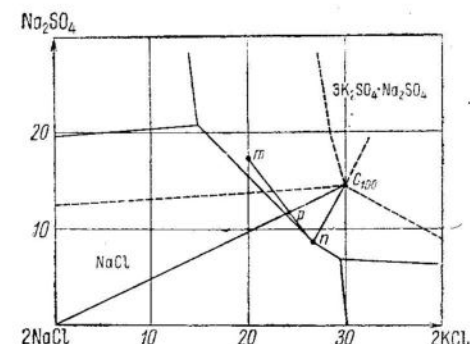


Рис. 5. Изображение хода процесса выпарки глазеритового маточного раствора с выделением чистого галита: — при 25°; — — — — при 100°

** Ныне Ленинградский филиал Госгорхимпроекта.

версий. Расчет такой схемы показывает, что при этом может быть использовано все количество образующегося раствора C_{100} ; таким образом, потери калия в процессе исключаются (без учета механических потерь).

Все три варианта схемы утилизации глазеритовых маточных растворов были подвергнуты опытной проверке. Результаты опытов:

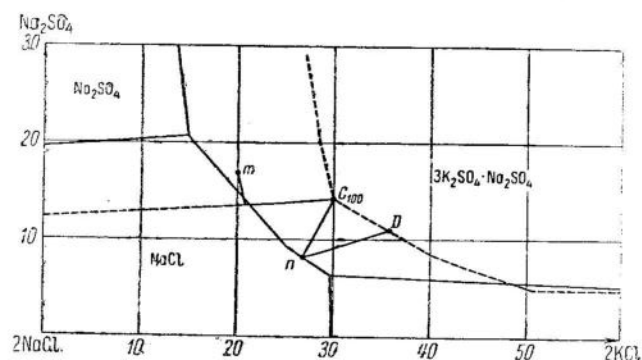


Рис. 6. Изображение хода процесса выпарки глазеритового маточного раствора с выделением смеси галита и тенардита: — 25°; - - - 100°

по выпарке смеси растворов m и n и раствора m показаны в табл. 6.

ТАБЛИЦА 6

Составы растворов и твердых фаз (за вычетом маточного раствора), полученных в опытах по выпарке глазеритовых маточных растворов

Наименование	Индексы Иенке		
	K ₂	SO ₄	H ₂ O
Исходный раствор m	19,8	18,0	1716
Исходный раствор n	26,10	8,30	1440
Раствор C_{100}	29,60	14,10	1292
Галит	0,0	1,0	—
Раствор C_{100}	33,2	15,2	1402
Галит	0,0	1,60	—
Раствор C_{100}	28,4	13,8	1225
Галит	0,0	1,2	—
Раствор C_{100}	29,60	14,4	1278
Галит	0,0	0,90	—
Раствор C_{100}	28,90	13,90	1260
Галит	0,0	0,5	—
Исходный раствор m	21,20	18,4	1709
Раствор C_{100}	29,90	14,0	1383
Галит и сульфат натрия	—	26,3	—
Раствор C_{100}	26,80	15,1	1271
Галит и сульфат натрия	0,0	27,4	—
Раствор C_{100}	26,80	13,6	1324
Галит и сульфат натрия	0,2	27,3	—

Полученные составы и выходы как при выпарке с выделением чистого галита, так и смеси галита и тенардита вполне удовлетворительно совпадают с расчетными значениями.

Иные результаты получены в опытах по охлаждению упаренных маточных растворов. * Составы твердых и жидких фаз представлены в табл. 7, из которой видно, что кристаллизующийся глазерит имеет примеси хлоридов. В многочисленных параллельных опытах был получен глазерит с весьма непостоянным содержанием хлоридов. При совместной кристаллизации глазерита с хлоридами состав конечного маточного раствора сдвигается в сторону от точки n (рис. 6), и возможность проведения замкнутого цикла в стабилизированном процессе, естественно, исключается.

ТАБЛИЦА 7

Составы растворов и твердых фаз (за вычетом маточного раствора), полученных в опытах по охлаждению упаренных глазеритовых маточных растворов

Наименование	Индексы Иенке		
	K ₂	SO ₄	H ₂ O
Раствор C_{100}	29,60	14,10	1292
Раствор n	23,80	8,20	1470
Глазерит	61,6	90,2	—
Раствор C_{100}	33,2	15,2	1402
Раствор n	28,9	8,00	1490
Глазерит	63,5	91,4	—
Раствор C_{100}	29,60	14,4	1278
Раствор n	27,5	9,10	1467
Глазерит	70,0	95,0	—
Раствор C_{100}	28,90	13,90	1260
Раствор n	30,1	9,80	1465
Глазерит	58,80	81,5	—
Раствор C_{100}	29,90	14,0	1383
Раствор n	26,10	8,2	1503
Глазерит	58,0	78,2	—
Раствор C_{100}	26,80	15,1	1271
Раствор n	24,2	9,8	1473
Глазерит	64,5	95,6	—

Чистый глазерит удалось получить лишь при значительном снижении выхода за счет разбавления раствора.

Наиболее целесообразным вариантом утилизации глазеритовых маточных растворов является, несомненно, вариант, предусматривающий выпарку маточных растворов с выделением смеси тенар-

* При кристаллизации глазерита из раствора C_{100} требуется прибавить расчетное количество воды. В опытах это количество воды добавляли к маточному раствору до выделения из него солей.

дита и галита, с последующим введением упаренного маточного раствора непосредственно в цикл при конверсии мирабилита на глазерит без предварительной кристаллизации. Сброс маточных растворов при этом исключен, поэтому обеспечивается весьма высокое использование ионов K^+ и SO_4^{2-} .

Опытная проверка утилизации глазеритовых маточных растворов с использованием раствора C_{100} при получении глазерита из мирабилита, хлористого калия и раствора А показала полную осуществимость схемы в весьма удовлетворительном приближении всех показателей к расчетным.

Расчет процесса по схеме утилизации глазеритовых маточных растворов (без кристаллизации глазерита) показывает, что необходимо часть глазерита выпускать в виде товарной продукции.

Соотношение сульфата и глазерита в готовой продукции равно 4:1 или $\sim 3,5\%$ Na_2SO_4 в сульфате калия.

Суммарный баланс по схеме на 1 т товарной продукции (в т) (в расчете на состав сырья, использованного в наших опытах):

Расход	Мирабилит	2,11
	Хлористый калий	0,87
	Вода	2,27
		5,25
Приход	Сульфат калия	0,8
	Глазерит	0,2
	Смесь тенардита и галита	0,227
	Na_2SO_4	0,650
	$NaCl$	3,36
	Испаренная вода	3,36
		5,25

Состав товарной продукции после центрифугирования (в %):

Ионы	Соли
K^+	K_2SO_4
Na^+	Na_2SO_4
SO_4^{2-}	$NaCl$
Cl^-	H_2O

K_2O 50,9 (в пересчете на сухое вещество)

Количество сульфата натрия, полученного из мирабилита высаливанием смесью тенардита и галита на 1 т 90% K_2SO_4 , составит 1,08 т.

Потери калия в процессе получения сульфата калия происходят (без учета механических потерь) только с маточным раствором, удерживаемым после центрифугирования смеси тенардита и галита, что составляет по расчету $\sim 1,5\%$; таким образом, использование калия равно 98,5%.

Расход пара, принимая, что на 1 т острого пара в двухкорпусной батарее выпаривается 1,45 т воды, составляет 2,66 мкк на 1 т K_2O .

Расход тепла на эндотермический эффект реакции конверсии при получении глазерита компенсируется за счет тепла, вносимого с раствором C_{100} , поступающим на конверсию после выпарки при температуре $\sim 100^\circ$.

Принципиальная технологическая схема получения сульфата ка-

лия из мирабилита и хлористого калия с выпаркой при конверсии и с утилизацией глазеритовых маточных растворов показана на рис. 7.

Образование глазерита происходит при смешении мирабилита, раствора А и раствора C_{100} . Полученная пульпа направляется на выпарку избыточного количества воды. Выпарка производится без солеотделения. Упаренная пульпа с отношением $Ж:Т \approx \approx 3:1$ поступает на ох-



Рис. 7. Принципиальная технологическая схема получения сульфата калия с выпаркой

лаждение до 25°. Охлаждение пульпы происходит при перемешивании в продолжение ~ 40—50 мин. для завершения процесса конверсии.

Далее глазеритовая пульпа направляется на центрифугирование (или фильтрацию); глазеритовый маточный раствор идет в отделение выпарки. Выделившиеся при выпарке соли (смесь тенардита и галита) используются при обезвоживании мирабилита, а упаренный маточный раствор — раствор C_{100} — поступает в первую стадию процесса.

Полученный глазерит обрабатывается раствором A в аппарате замещения. Обогащенный глазерит отделяется от маточного раствора на центрифугах. Далее часть глазерита направляется на получение сульфата калия, а раствор A — на получение новых порций глазерита в первой стадии процесса.

Получение сульфата калия происходит при взаимодействии глазерита, хлористого калия и воды. Сульфат калия отделяется от маточного раствора на центрифуге и направляется после сушки на склад готовой продукции, а маточный раствор идет в аппараты замещения на обработку глазерита.

ВЫВОДЫ

Возможность организации производства сульфата калия конверсионным методом определяется в первую очередь сырьевыми ресурсами. Предполагается, что предприятие должно работать на местном мирабилите и привозном хлористом калии, так как пока неизвестны такие месторождения, где бы встречались одновременно сульфат натрия и хлористый калий.

Комплексное получение сульфатов калия и натрия на базе мирабилита и хлористого калия имеет ряд преимуществ перед другими известными методами получения сульфатно-калийных удобрений:

1) сравнительную простоту технологической схемы производства, легко управляемой и надежной в эксплуатации; высокое использование калия и сульфат-иона, что особо ценно, так как предприятие должно работать на привозном хлористом калии;

2) возможность широкого районирования заводов сульфата калия и приближения производства к районам потребления высококачественных удобрений, так как месторождения сульфата натрия встречаются в различных географических точках Советского Союза;

3) получение одновременно с сульфатом калия сульфата натрия при применении наиболее экономически выгодного метода обезвоживания мирабилита путем высаливания (солями, полученными при утилизации глазеритовых маточных растворов).

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Заславский, С. С. Синани, А. А. Соколова. Изв. АН СССР, ч. I, 47 (1938).

В. М. Букиштейн, Р. С. Роскина

ПОЛУЧЕНИЕ МИРАБИЛИТА И ЭПСОМИТА ИЗ АСТРАХАНИТОВОГО СЫРЬЯ

ВВЕДЕНИЕ

В связи с наличием в Советском Союзе больших запасов смешанного сульфатного сырья исключительное значение приобретает вопрос использования его для получения сульфата натрия и других химических продуктов. Наиболее распространенным видом такого сырья является астраханит, представляющий собой двойную соль сульфатов натрия и магния ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Огромные залежи астраханита имеются на Аральском месторождении (оз. Джаксы-Клыч и примыкающая к нему группа сухих озер) и в оз. Куули на восточном побережье Каспийского моря. Имеются также разбросанные озера в низовьях Волги, в Астраханской области, однако как по запасам, так и по степени изученности это месторождение в настоящее время не представляет практического интереса. Известно еще одно крупное месторождение астраханита в Казахской ССР — оз. Туз-Куль, по оно также мало изучено.

Наиболее изученным и перспективным является в настоящее время Аральское месторождение. Для характеристики астраханитового сырья оз. Джаксы-Клыч и смежного с ним оз. Чумыш-Куль имеются данные Г. С. Клебанова, Д. М. Корфа и Л. В. Еловской [1], а также Ф. Ф. Бадера [2]. Согласно произведенному нами пересчету по данным указанных авторов, коренные отложения этих озер характеризуются следующим средним составом:

По данным Клебанова и др.		По данным Бадера	
Na_2SO_4	26,8 вес. %	26,2	вес. %
MgSO_4	31,1 »	32,4	»
NaCl	11,7 »	14,7	»
Нерастворимый остаток + CaSO_4	4,8 »	2,8	»
H_2O	25,6 »	23,9	»
Индексы Нисеке			
SO_3	81,8 »	78,5	»
Mg	47,2 »	46,6	»
H_2O	260 »	230	»

В последнее время особое внимание было обращено на изучение сравнительно богатого сульфатом натрия мирабилито-астраханитового сырья группы озер (Восточное, № 18, 19 и др.) Аральского месторождения [3]. По данным Гипрометруда, это сырье на изученной площади месторождения характеризуется следующим средним составом:

Na_2SO_4	37,1	вес. %	Индексы Иенеке	
MgSO_4	11,2	»		
NaCl	2,0	»	SO_4	95,4
Нерастворимый остаток	1,0	»	Mg	25,0
H_2O	48,7	»	H_2O	730

Куулинское месторождение астраханита сравнительно мало изучено. В соответствии с данными единственного обследования, проведенного в 1932 г. В. П. Ильинским, Г. С. Клебановым и Ф. Ф. Бадером [4], астраханит оз. Куули имеет следующий средний состав:

CaSO_4	3	вес. %	Индексы Иенеке	
Na_2SO_4	32	»	SO_4	80,6
MgSO_4	30	»	Mg	42,6
NaCl	13	»	H_2O	190
Нерастворимый остаток	2	»		
H_2O	20	»		

Переработка астраханита

До настоящего времени астраханит, несмотря на большие запасы, не нашел применения в народном хозяйстве.

Возможны следующие пути переработки астраханита на химические продукты [5]:

1) восстановление астраханита до Na_2S , MgO и SO_2 при высоких температурах; в качестве восстановителей можно применять уголь, водород, метан и окись углерода;

2) получение из растворов астраханита сульфата натрия высадкой хлористым натрием;

3) получение мирабилита охлаждением смеси растворов астраханита и хлористого натрия;

4) раскristализация астраханита при высоких температурах;

5) получение мирабилита и эпсомита путем последовательного охлаждения и испарения астраханитовых растворов.

В связи с возросшей потребностью народного хозяйства в сульфате магния, необходимом для получения сульфатно-калийных удобрений, комплексная переработка астраханита на сульфаты натрия и магния приобретает особо важное значение.

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА АСТРАХАНИТА НА СУЛЬФАТЫ НАТРИЯ И МАГНИЯ

Процесс переработки астраханита на мирабилит и эпсомит протекает в 3 стадии: 1) растворение астраханита с получением промышленных сульфатных растворов; 2) охлаждение астраханитовых растворов и выделение из них мирабилита; 3) испарение маточных растворов после выделения мирабилита с получением эпсомита.

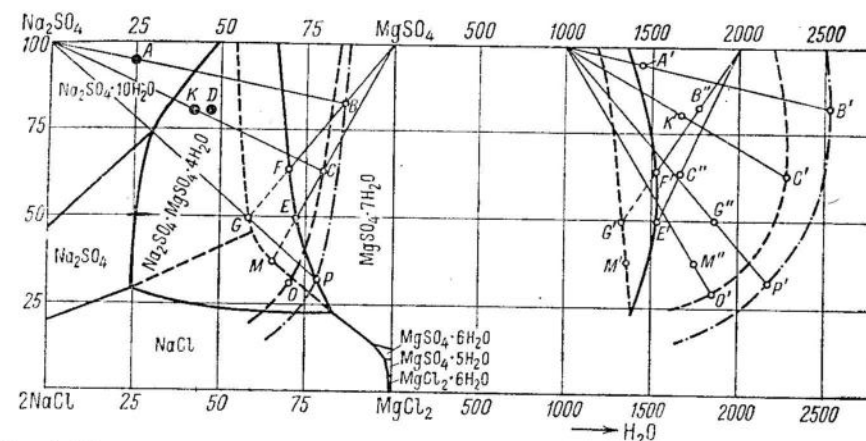


Рис. 1. Графическое изображение процесса комплексной переработки астраханита на мирабилит и эпсомит:

— границы стабильных полей при 25°; — — — границы метастабильных областей при 25°;
— — — изотерма 0°; - - - - - изотерма -5°

Схема комплексного использования астраханитового сырья Аральского и Куулинского месторождений графически изображена на диаграмме взаимной растворимости в системе $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$ (рис. 1). Данные для построения диаграммы заимствованы из справочной литературы [6]. На рис. 1 фигуративные точки составов астраханитового сырья озер Джаксы-Клыч и Куули обозначены соответственно буквами D и K, фигуративная точка мирабилито-астраханитового сырья — буквой A.

Процесс кристаллизации мирабилита из астраханитовых растворов в достаточной степени изучен [7, 8], легко поддается расчету и не нуждается в дополнительной экспериментальной проверке.

Поэтому основной задачей настоящего исследования являлось изучение возможности использования маточных растворов после кристаллизации мирабилита, т. е. осуществления третьей стадии процесса комплексной переработки астраханита.

Опыты получения эпсомита испарением мирабилитовых маточных растворов

Ориентируясь на естественное охлаждение астраханитовых растворов, мы принимаем, в соответствии с климатическими особенностями районов Приаралья и Восточного побережья Каспия, возможную температуру охлаждения астраханитовых растворов: на Аральском месторождении до -5° , а на оз. Куули до 0° . Путь охлаждения обонх растворов отмечен на диаграмме линиями АВ и КС (рис. 1).

В обоих случаях после отделения выделившегося при охлаждении мирабилита остаются маточные растворы, фигуративные точки которых (В и С) лежат при 25° в поле кристаллизации эпсомита. При 0 и -5° маточные растворы В и С содержат избыточное количество воды и для того, чтобы эти растворы были насыщены эпсомитом при 25° , следует испарить из них избыточную воду. Этот процесс изобразится на водной проекции диаграммы перемещением фигуративных точек В' и С' до положения В'' и С'', при неизменном положении фигуративных точек В и С на солевой проекции диаграммы. В процессе дальнейшего испарения воды из растворов В и С начнется выделение в твердую фазу эпсомита, и точки жидкой фазы на солевой и водной проекциях начнут перемещаться в стабильном поле кристаллизации эпсомита в направлении ВF и СЕ. Испарение маточных рассолов в пределах этого поля может обеспечить выход эпсомита из раствора ВВ'' до 300 кг и из раствора СС'' до 130 кг на 1 т раствора.

Однако возможность получения эпсомита не ограничена кристаллизацией его в стабильном поле. По имеющимся литературным данным [9—13], процесс образования астраханита протекает чрезвычайно медленно. Наличие в смежном стабильном поле кристаллизации астраханита метастабильной области кристаллизации эпсомита дает основание полагать, что при сравнительно быстром течении процесса естественного испарения мирабилитовых маточных растворов выход из них эпсомита может быть увеличен за счет продолжения кристаллизации его в метастабильной области.

Проведенные в 1938 г. исследования В. Е. Грушвицкого и В. М. Букштейна показали, что кристаллизация эпсомита действительно имеет место в метастабильной области, захватывающей значительную часть стабильного поля кристаллизации астраханита.

Для уточнения характера кристаллизации солей и выхода чистого эпсомита в этой области диаграммы нами были проведены опыты испарения 2 синтетических растворов, соответствующих по составу маточным растворам после кристаллизации мирабилита из растворов мирабилито-астраханитового сырья Аральского месторождения и астраханитового сырья оз. Куули. Составы испаряемых растворов приведены в табл. 1 (см. «Исходный раствор»).

* В экспериментальной части принимала участие В. И. Гутерман.

Состав жидких фаз и влажных осадков при испарении маточных растворов составов В и С

№ пробы	Продолжительность опыта, сутки	Плотность	Жидкая фаза						Влажный осадок		
			состав, вес. %						индексы Иенске		
			SO ₄	Cl	Mg	Na	сумма ионов	H ₂ O	SO ₄	Mg	H ₂ O

Исходный раствор В (мирабилито-астраханитовое сырье)

			1,246	17,92	2,30	4,52	1,52	26,26	73,74	85,2	84,8	18,70			
1	4	1,290	18,64	2,33	4,74	1,41	27,15	72,85	85,5	85,9	1785	—	—	—	—
2	10	1,284	18,15	3,37	4,68	2,02	28,22	71,78	79,9	81,4	1686	97,8	96,8	776	—
3	12	1,281	17,23	4,17	4,52	2,40	28,32	71,68	75,3	78,0	1673	94,6	93,6	888	—
4	16	1,296	16,82	5,38	4,48	3,07	29,75	70,25	69,8	73,4	1555	97,3	86,2	830	—
5	19	1,295	14,03	8,27	3,92	4,67	30,89	69,11	55,6	61,4	1460	95,1	92,7	787	—
6	24	1,302	13,50	10,27	4,05	5,25	32,62	67,38	48,4	59,3	1335	—	—	—	—
7	8	1,289	18,50	3,62	4,77	2,18	29,70	70,93	79,0	80,5	1617	97,3	96,0	797	—
8	14	1,312	14,52	8,94	4,01	5,17	32,64	67,36	54,5	59,5	1350	95,3	83,4	598	—
9	18	1,299	11,20	11,90	4,42	4,72	32,24	67,76	41,0	63,8	1340	—	—	—	—
10	34	—	4,63	18,84	7,29	0,65	31,41	68,59	15,3	95,5	1215	—	—	—	—
11	38	—	3,68	21,50	7,92	0,73	33,83	66,17	11,2	95,4	1075	—	—	—	—

Исходный раствор С (астраханитовое сырье)

			1,246	13,35	5,79	4,31	1,99	25,44	74,56	63,0	80,3	1880			
12	3	1,255	14,12	6,12	4,60	2,03	26,87	73,13	63,0	81,0	1740	—	—	—	—
13	7	1,264	13,35	7,49	4,58	2,59	28,01	71,99	56,8	77,0	1635	94,9	96,3	790	—
14	10	1,268	11,90	9,06	4,53	3,01	28,50	71,50	49,2	74,0	1580	98,0	96,5	807	—
15	12	1,271	9,17	12,13	4,36	4,01	29,67	70,33	35,8	67,3	1463	94,9	94,5	757	—
16	16	1,261	7,56	14,14	4,95	3,81	30,46	69,54	28,3	75,0	1400	81,0	84,6	683	—
17	19	1,269	6,03	15,84	5,70	2,38	29,91	70,08	21,9	82,0	1360	—	—	—	—
18	21	1,259	5,16	16,77	6,17	1,68	29,78	70,22	18,5	87,4	1348	—	—	—	—
19	29	1,255	4,35	18,87	7,06	0,97	31,25	68,75	14,6	93,2	1226	—	—	—	—
20	8	1,268	11,71	9,93	4,59	3,37	29,60	70,40	46,5	72,0	1493	95,1	95,3	743	—
21	14	1,289	9,70	12,92	4,77	4,00	31,39	68,61	35,7	69,5	1340	81,8	86,3	660	—
22	16	—	8,10	14,32	5,28	3,28	30,93	69,07	29,5	75,1	1340	73,8	79,5	664	—
23	19	1,276	6,91	15,42	5,72	2,49	30,54	69,46	24,9	81,1	1330	—	—	—	—
24	21	1,259	6,37	15,82	5,91	2,13	30,23	69,77	22,9	84,0	1340	—	—	—	—
25	24	—	5,51	17,07	6,50	1,41	30,49	69,51	19,2	89,7	1296	—	—	—	—
26	31	—	4,96	18,54	7,02	1,12	31,64	68,36	16,5	92,2	1219	—	—	—	—
27	36	—	3,68	21,50	7,92	0,73	33,83	66,17	11,2	95,4	1076	—	—	—	—
28	42	—	3,51	21,85	8,11	0,51	33,98	66,02	10,6	96,7	1065	—	—	—	—

Примечание. Пробы 1—6 и 12—19 — составы жидких фаз от опытов испарения в изотермической камере при 25° ; Пробы 7—11 и 20—28 — составы жидких фаз от опытов испарения в термостате при $20-25^{\circ}$.

Испарение каждого раствора производилось двумя путями: в изотермической камере при постоянной температуре 25° и в воздушном термостате с периодическим изменением температуры в пределах 20—25°, соответствующим суточным колебаниям температуры рапы при естественном испарении.

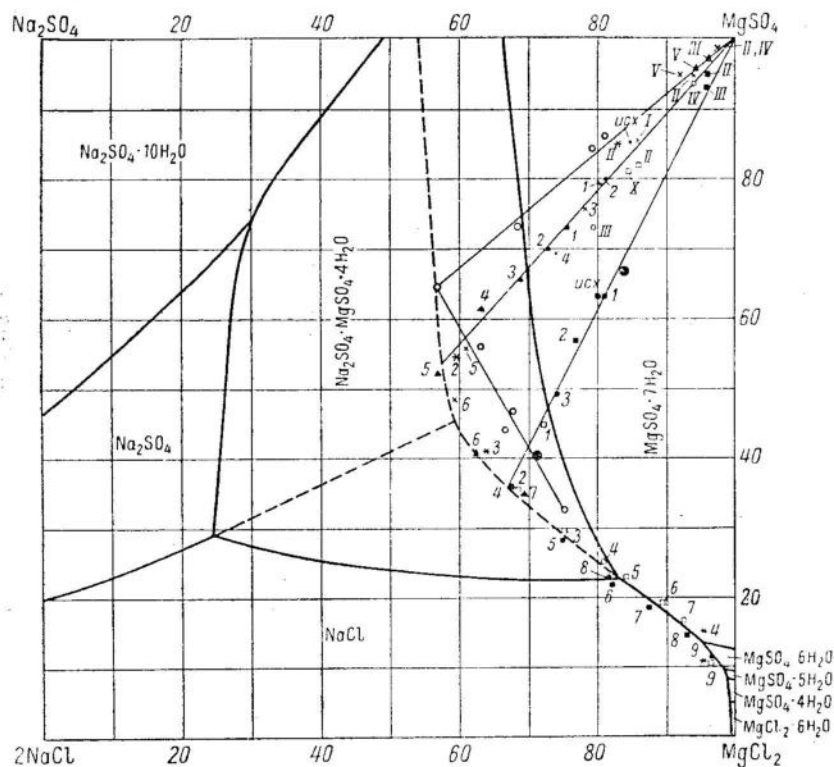


Рис. 2. Результаты опытов испарения растворов после кристаллизации мирабилита

— границы стабильных полей; — — — границы метастабильных областей;
 ○ — данные В. Е. Грушвицкого 1933 г.; □ — данные В. М. Букштейна 1939 г.
 Наши данные:
 ✕ — испарение в изотермической камере
 ✖ — » в термостате
 ▲ — » в термостате с добавкой KJO_3
 ■ — » в изотермической камере
 □ — » в термостате

Испарение производилось без отделения твердой фазы от маточных растворов и без применения водоотнимающих веществ. При испарении в политермических условиях (в термостате) пробы отбирали через несколько часов после установления в растворе температуры 25°. Пробы влажного осадка отбирали периодически, небольшими порциями из разных мест на периферии и в центре кристаллизатора. Результаты опытов приведены в табл. 1 и на рис. 2.

На первом этапе испарения фигуративные точки составов жидкой фазы для обоих испытуемых растворов, независимо от способа испарения, ложатся точно на луч кристаллизации эпсомита, который продолжается в стабильном поле астраханита вплоть до метастабильных границ совместной кристаллизации эпсомита с тенардитом и эпсомита с галитом. На этом участке кристаллизации фигуративные точки составов влажных осадков также ложатся в непосредственной близости от луча кристаллизации эпсомита (составы влажных осадков отмечены на диаграмме римскими цифрами), что указывает на паличие в твердой фазе только чистого эпсомита. Далее изменение составов жидких фаз идет вдоль границы метастабильной области кристаллизации эпсомита и затем по линии совместной кристаллизации эпсомита и галита, а фигуративные точки составов влажных осадков смещаются влево от луча кристаллизации эпсомита за счет выделения в твердую фазу сульфата натрия и галита.

Для более точного определения состава твердых фаз на разных этапах испарения был поставлен дополнительный опыт испарения раствора состава В с добавкой небольшого количества раствора KJO_3 в качестве невыпадающего компонента. Испарение производилось в термостате, в политермических условиях.

В этом опыте при каждом отборе пробы твердой фазы значительную часть влажного осадка отделяли от жидкой фазы с целью составления средней пробы, достаточной по количеству для определения среднего состава твердой фазы и содержания невыпадающего компонента. Составы растворов и влажных осадков от этого опыта приведены в табл. 2. На диаграмме (рис. 2) составы проб этого

ТАБЛИЦА 2

Состав жидких фаз и влажных осадков в дополнительном опыте испарения раствора состава В с добавкой невыпадающего компонента

№ пробы	Продолжительность опыта, сутки	Плотность	Жидкая фаза						Влажный осадок		
			состав, вес. %						индексы Иенке		
			SO_4^{2-}	Cl^-	Mg^{2+}	Na^+	сумма ионов	H_2O	SO_4	Mg	H_2O
1	1	1,284	17,88	4,53	4,49	2,75	29,10	70,90	73,8	75,5	1610
2	3	1,290	16,82	5,15	4,38	3,11	29,46	70,54	70,7	72,7	1580
3	6	1,297	16,56	6,40	4,38	3,80	31,14	68,86	65,6	68,7	1455
4	9	1,307	15,73	7,32	4,10	4,52	31,67	68,33	61,3	63,2	1423
5	16	1,314	14,33	9,73	3,98	5,64	33,68	66,32	52,1	57,1	1290
6	24	1,290	10,91	11,72	4,23	4,82	31,68	68,32	40,7	62,4	1361
7	28	1,278	9,43	12,93	4,74	3,94	31,04	68,96	35,0	69,5	1365
8	33	1,267	6,27	15,57	5,66	2,39	29,89	70,11	22,9	81,7	1367
9	35	1,291	3,76	21,57	8,07	0,53	83,93	66,07	11,4	96,6	1070

опыта обозначены сплошными треугольниками. Анализ проб влажного осадка и расчет состава твердой фазы при помощи невыпадающего компонента был проведен для наиболее характерных проб 3, 5, 6 и 8. Вычисленные составы твердой фазы характеризуются данными табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Химический и минералогический состав твердых фаз при испарении раствора состава В

№ пробы	Состав влажного осадка, вес. σ/σ						Состав твердой фазы, вес. σ/σ									
	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	NaCl	кристаллизационная H ₂ O	жидкая фаза	сумма	солевой					минералогический				
							MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	NaCl	кристаллизационная H ₂ O	сумма солей	эпсомит	тенардит	астраханит	галит	сумма
3	42,7	—	—	44,3	12,7	99,7	49,1	—	—	50,9	100	100,5	—	—	—	100,5
5	42,6	1,0	—	43,9	12,6	100,1	48,6	1,1	—	50,3	100	99,3	1,1	—	—	100,4
6	36,4	12,1	2,0	35,0	14,5	100,0	42,6	14,1	2,3	41,0	100	70,8	4,4	22,7	2,3	100,4
8	28,0	15,6	15,1	21,2	20,1	100,0	35,0	19,5	18,9	26,6	100	37,6	—	45,6	18,9	102,0

Расчет минералогического состава твердой фазы производили при помощи составления частных уравнений по количеству (в г-мол) отдельных компонентов, входящих в состав эпсомита (x), астраханита (y) и тенардита (z).

Приводим в качестве примера расчет минералогического состава твердой фазы пробы 6.

Твердая фаза этой пробы за вычетом маточного раствора имеет следующий состав:

MgSO ₄	42,6	вес. %	0,354	г-мол
Na ₂ SO ₄	14,1	»	0,099	»
NaCl	2,3	»	—	»
H ₂ O	41,0	»	2,28	»

Составляем частные уравнения:

$$\begin{aligned} & \text{» } \text{Na}_2\text{SO}_4 & x + y &= 0,354 \\ \text{По } \text{MgSO}_4 & z &= 0,099 \\ & \text{» } \text{H}_2\text{O} & 7x + 4y &= 2,28 \end{aligned}$$

Решая эти уравнения, находим содержание каждого минерала в твердой фазе:

Эпсомита	0,288	г-мол	70,8	вес. %
Астраханита	0,068	»	22,7	»
Тенардита	0,031	»	4,4	»
Галита	—	»	2,3	»

Полученные нами данные показывают, что выделение чистого эпсомита имеет место вплоть до границы метастабильных областей кристаллизации эпсомита с тенардитом или галитом. Дальнейшее

перемещение фигуративной точки состава жидкой фазы вдоль этой границы сопровождается совместным выделением эпсомита с тенардитом или галитом и одновременно обогащением твердой фазы астраханитом; выделившийся тенардит, по мере продвижения фигуративной точки жидкой фазы вдоль метастабильной границы, переходит в астраханит и исчезает. В пробе 8 фигуративная точка жидкой фазы ложится в непосредственной близости от стабильного пункта диаграммы, в котором жидкая фаза находится в равновесии с тремя твердыми солями — эпсомитом, астраханитом и галитом; в соответствующей пробе твердой фазы тенардит уже полностью перешел в астраханит и аналитически не обнаружен.

На диаграмму (рис. 2) для сравнения нанесены более ранние данные В. Е. Грушвицкого и В. М. Букштейна по испарению рассолов в поле эпсомита. Эти данные хорошо согласуются с результатами наших опытов.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ АСТРАХАНИТОВОГО СЫРЬЯ НА МИРАБИЛИТ И ЭПСОМИТ

Полученные нами данные подтверждают возможность извлечения дополнительных количеств эпсомита в процессе испарения мирабилитовых маточных растворов за счет кристаллизации его в метастабильной области. Ниже приведен расчет основных показателей процесса комплексной переработки астраханита на сульфаты натрия и магния.

I этап. Получение промышленных растворов из астраханитового сырья

При растворении мирабилито-астраханитового сырья Аральского месторождения и астраханитового сырья озера Куули, Джаксы-Клыч и других образуются растворы, насыщенные при низких температурах мирабилитом. Климатические условия района Аральского моря позволяют производить сравнительно глубокое естественное охлаждение рассолов до -5° , в то время как на восточном побережье Каспия, в районе оз. Куули, едва ли можно рассчитывать на охлаждение рассолов ниже 0° . Испарительные силы обоих районов можно считать примерно одинаковыми.

Таким образом, процесс охлаждения раствора, полученного из сырья состава А, изобразится на диаграмме (рис. 1) отрезком АВ, а раствора, полученного из сырья состава К, — отрезком КС. Оптимальная водность раствора А для обеспечения выхода при охлаждении на состав маточного раствора В при -5° определяется точкой А' на водной проекции диаграммы и соответствует содержанию $1450 \frac{\text{MН}_2\text{O}}{100 \text{ M суммы солей}}$. Оптимальная водность раствора К определяется точкой К' и отвечает содержанию $1670 \frac{\text{MН}_2\text{O}}{100 \text{ M суммы солей}}$.

Состав растворов *A* и *K* в пересчете на процентное содержание должен быть следующий (в вес. %):

	Раствор <i>A</i>	Раствор <i>K</i>
SO ₄ ^{''}	23,2	18,4
Cl [']	0,8	3,2
Mg ^{''}	1,5	2,4
Na [']	8,7	6,0
Сумма ионов	34,2	30,0
H ₂ O	65,8	70,0

На растворение 1 т астраханитовой породы потребуется морской воды (Аральского или Каспийского морей): 0,5 т на 1 т породы состава *A* и 1,6 т на 1 т породы состава *K*.

II этап. Получение мирабилита из астраханитовых растворов

При охлаждении растворов *A* и *K* выделяется в твердую фазу мирабилит в количестве

0,58 т на 1 т раствора *A*
0,37 " " 1 " " *K*

и образуются маточные растворы

Состава *B* — 0,42 т на 1 т раствора *A*
" *C* — 0,63 " " 1 " " *K*

Водность мирабилитовых маточных растворов характеризуется точками *B'* и *C'*.

Составы маточных растворов:

	Раствор <i>B</i>	Раствор <i>C</i>
SO ₄ ^{''}	14,1 вес. %	11,4 вес. %
Cl [']	1,9 »	5,1 »
Mg ^{''}	3,7 »	3,7 »
Na [']	1,1 »	1,3 »
H ₂ O	79,2 »	78,0 »
Индексы Иенке		
SO ₄	83	63
Mg	86	80
H ₂ O	2540	2280

III этап. Получение эпсомита из мирабилитовых маточных растворов

Процесс испарения полученного мирабилитового маточного раствора может быть разделен на 3 стадии.

1 стадия. В начале испарения будет удаляться избыточная вода до достижения растворами насыщения сульфатом магния при 25°.

Для раствора *B* водность насыщенного при 25° раствора определится точкой *B''*, а для раствора *C* — точкой *C''*.

До момента начала кристаллизации эпсомита испарится воды:

Из 1 т маточного раствора	<i>B</i>	0,24 т
» 1 » » »	<i>C</i>	0,22 »

Останутся насыщенные растворы:

	Раствор <i>B</i>	Раствор <i>C</i>
Индексы Иенке		
SO ₄	83	63
Mg	86	80
H ₂ O	1780	1660
Состав, вес. %		
SO ₄ ^{''}	18,5	14,6
Cl [']	2,5	6,3
Mg ^{''}	4,8	4,7
Na [']	1,5	2,2
H ₂ O	72,7	72,2
Количество	0,76 т	0,78 т

Дальнейшее испарение воды из растворов *B* и *C* будет сопровождаться выделением в твердую фазу эпсомита MgSO₄·7H₂O.

2 стадия. В стабильном поле кристаллизации эпсомита выделяется: на пути *BF* из 1 т раствора *B* — 0,32 т эпсомита и 0,30 т воды; на пути *CE* из 1 т раствора *C* — 0,17 т эпсомита и 0,15 т воды.

Составы жидкой фазы после кристаллизации эпсомита в стабильном поле (в вес. %):

	Раствор <i>F</i>	Раствор <i>E</i>
SO ₄ ^{''}	15,6	12,4
Cl [']	6,5	9,3
Mg ^{''}	4,3	4,5
Na [']	3,5	2,2
H ₂ O	70,1	71,6
Количество	0,38 т	0,68 т

3 стадия. Дальнейшее испарение растворов, судя по результатам наших опытов и более ранним данным В. Е. Грушвицкого и В. М. Букштейна, также сопровождается выделением эпсомита в метастабильной области его кристаллизации. Процесс испарения в метастабильной области будет характеризоваться следующими показателями (в т на 1 т раствора *F* и *E*):

На участке <i>FG</i>	На участке <i>EM</i>
Испарится воды	Испарится воды
Выделится эпсомита	Выделится эпсомита
Останется раствора <i>G</i>	Останется раствора <i>M</i>

Растворы, полученные на 3 стадии испарения:

	Раствор G	Раствор M
Индексы Иенке		
SO ₄	50	37,5
Mg	58	62,5
H ₂ O	1338	1400
Состав, вес. %		
SO ₄	13,5	9,9
CP	9,9	12,2
Mg	4,0	4,4
Na	5,4	4,5
H ₂ O	67,2	69,0

Потери SO₄ при сбросе растворов составляют: для сырья состава A — 5%, для сырья состава K — 14%.

Потери SO₄ со сбросом могут быть снижены путем разбавления и охлаждения эпсомитовых маточных растворов (G и M) с получением из них дополнительных количеств мирабилита.

МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА

Материальный баланс процесса комплексной переработки мирабилито-астраханитового и астраханитового сырья на мирабилит и эпсомит приведен в табл. 4 и 5.

Степень использования SO₄ по отдельным операциям процесса характеризуется следующими данными (в вес. %):

	Из сырья состава A	Из сырья состава K
При кристаллизации мирабилита	74	60
При кристаллизации эпсомита:		
в стабильном поле	17	17
в метастабильном поле	4	9
При утилизации эпсомитовых маточных растворов (кристаллизация мирабилита)	3	3
По всему процессу	98	89

Выход сульфатов натрия и магния (в т на 1 т твердого сырья) составляет:

Мирабилита:	Из сырья состава A	Из сырья состава K
при охлаждении исходных растворов	0,87	0,96
при утилизации маточных растворов	0,03	0,05
Всего	0,90	1,01
Эпсомита:		
при кристаллизации в стабильном поле	0,16	0,22
при кристаллизации в метастабильной области	0,035	0,11
Всего	0,20	0,33

Материальный баланс процесса комплексной переработки мирабилито-астраханитового сырья Аральского месторождения (на 1 т исходного сырья) ТАБЛИЦА 4

Операция	Элементы баланса	Общее количество	H ₂ O		Содержание SO ₄		Выход по SO ₄	
			%	T	%	T	в % по данной операции	в % от исход. количества
Растворение породы	Приход Порода A	1,0	46,7	0,49	35,0	0,35		
	Вода	0,5	100	0,50	—	—		
	Всего	1,5		0,99		0,35		
Расход	Раствор A	1,5	65,8	0,99	23,2	0,35	100	100
Охлаждение до -5°	Приход Раствор A	1,5		0,99		0,35		
	Расход Мирабилит	0,87	56	0,49	29,8	0,26	74	74
	Маточный раствор BB'	0,63	79,2	0,50	14,1	0,09	26	26
	Всего	1,5		0,99		0,35		
Испарение при 25°	Приход Маточный раствор BB'	0,63		0,50		0,09		
	Расход Испаренная вода	0,15	100	0,15	—	—		
	Насыщенный раствор BB''	0,48	72,7	0,35	18,5	0,09	100	26
	Всего	0,63		0,50		0,09		
Испарение при 25°	Приход Насыщенный раствор BB''	0,48		0,35		0,09		
	Расход Испаренная вода	0,14	100	0,14	—	—		
	Эпсомит	0,16	51	0,08	39,0	0,06	65	17
	Раствор F	0,18	70,1	0,18	15,6	0,03	35	9
	Всего	0,48		0,35		0,09		
Испарение при 25°	Приход Раствор F	0,18		0,13		0,03		
	Расход Испаренная вода	0,03	100	0,03	—	—		
	Эпсомит	0,035	51	0,02	30,0	0,014	47	4
	Раствор G	0,115	67,2	0,08	13,5	0,016	53	5
	Всего	0,18		0,13		0,03		
Охлаждение до -5°	Приход Раствор G	0,11		0,08		0,016		
	Вода	0,03	100	0,03	—	—		
	Всего	0,14		0,11		0,016		
	Расход Мирабилит	0,03	56	0,02	29,8	0,009	56	3
	Раствор P	0,11	78	0,09	6,4	0,007	44	2
	Всего	0,14		0,11		0,016		

* Содержание SO₄ в морской воде балансом не учтено.

ТАБЛИЦА 5

Материальный баланс
процесса комплексной переработки астраханитового сырья оз. Куули
(на 1 т исходного сырья)

Операция	Элементы баланса	Общее количество, т	H ₂ O		Содержание SO ₄ ^{''}		Выход по SO ₄ ^{''}	
			%,	т	%,	т	в % по данной операции	в % от исходного количества
Растворение породы	Приход Порода К	1,0	21	0,21	47,7	0,48		
	Вода	1,6	100	1,60	—	—		
	Всего	2,6		1,81		0,48		
Охлаждение до 0°	Расход Раствор К	2,6	70,0	1,82	18,4	0,48	100	100
	Приход Раствор К	2,6		1,82		0,48		
	Расход Мирабилит	0,96	56	0,54	29,8	0,29	60	60
Испарение при 25°	Маточный раствор СС'	1,64	78	1,28	11,4	0,19	40	40
	Всего	2,60		1,82		0,48		
	Приход Маточный раствор СС'	1,64		1,28		0,19		
Испарение при 25°	Расход Испаренная вода	0,36	100	0,36	—	—		
	Насыщенный раствор GG''	1,38	72,2	0,92	14,6	0,19	100	40
	Всего	1,64		1,28		0,19		
Испарение при 25°	Приход Насыщенный раствор GG''	1,28		0,92		0,19		
	Расход Испаренная вода	0,19	100	0,19	—	—		
	Эпсомит	0,22	51	0,11	39,0	0,08	42	17
Испарение при 25°	Раствор Е	0,87	71,6	0,62	12,4	0,11	58	23
	Всего	1,28		0,92		0,19		
Испарение при 25°	Приход Раствор Е	0,87		0,62		0,11		
	Расход Испаренная вода	0,07	100	0,07	—	—		
	Эпсомит	0,10	51	0,05	39,0	0,04	36	9
Охлаждение до 0°	Раствор М	0,70	69	0,49	9,9	0,07	64	14
	Всего	0,87		0,61		0,11		
Охлаждение до 0°	Приход Раствор М	0,70		0,49		0,07		
	Вода	0,13	100	0,13	—	—		
	Всего	0,83		0,62		0,07		
Охлаждение до 0°	Расход Мирабилит	0,05	56	0,03	29,8	0,014	20	3
	Раствор О	0,78	75	0,59	7,0	0,055	80	11
	Всего	0,83		0,62		0,070		

Показатели процесса переработки астраханитового сырья озер Джаксы-Клыч и Чумыш-Куль (точка D на рис. 1) будут близки к показателям, характеризующим процесс переработки астраханита оз. Куули (точка K).

ВЫВОДЫ

1. Проведены лабораторные опыты испарения двух растворов, соответствующих по составу маточным растворам после кристаллизации мирабилита из охлажденных астраханитовых растворов. Испарение производилось в изотермических (при 25°) и политермических (в интервале 20—25°) условиях.

2. Экспериментально подтверждено, что при испарении растворов такого состава происходит выделение эпсомита не только в стабильном поле его кристаллизации, но и в метастабильной области, захватывающей значительную часть поля кристаллизации астраханита. За счет кристаллизации в метастабильной области в процессе испарения может быть выделено от 20 до 50% эпсомита дополнительно к его количеству, выделяющемуся в стабильном поле кристаллизации.

3. Составлен материальный баланс принципиальной схемы комплексной переработки мирабилито-астраханитового сырья Аральского месторождения и астраханитового сырья оз. Куули на мирабилит и эпсомит.

Из 1 т астраханитового сырья оз. Куули и озер Джаксы-Клыч и Чумыш-Куль может быть получено: мирабилита — 1 т; эпсомита — 0,3 т.

Из 1 т мирабилито-астраханитового сырья Аральского месторождения выделяется: мирабилита — 0,9 т; эпсомита — 0,2 т.

Суммарная степень использования сульфатного иона может быть достигнута: для астраханитового сырья — 89%; для мирабилито-астраханитового сырья — 98%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Клебанов, Д. М. Корф и Л. В. Еловская. Соляное озеро Джаксы-Клыч, Труды Соляной лаборатории АН СССР, вып. XII (1937).
2. Ф. Ф. Бадер. Соляные озера Джаксы-Клыч и Чумыш-Куль. Исследования озер СССР, под ред. А. Л. Беннига, вып. 6 (1934).
3. Л. М. Гроховский. Джаксы-Клычское месторождение сульфатов цинка, Сборник работ треста «Мосгеолнеруд», вып. 1 (1950).
4. В. П. Ильинский, Г. С. Клебанов и Ф. Ф. Бадер. Соляное озеро Куули, Труды Соляной лаборатории АН СССР, вып. III (1932).
5. В. Е. Грушевицкий. Возможные пути использования астраханита, Бюллетень Института галургии, № 7 (1938).
6. А. Б. Здановский, Е. И. Ляховская, Р. Э. Шлеймович. Справочник по растворимости солевых систем, т. II, стр. 954. Госхимиздат, 1954.
7. В. И. Николаев и Л. С. Дынкина. Получение глауберовой соли и хлористого магния из минерала астраханита, ЖПХ, IX, № 12 (1936).
8. В. И. Николаев и Е. Н. Твердова. К вопросам промышленного получения мирабилита из астраханита, АН СССР, 46, № 8 (1945).

9. Н. С. Курнаков и В. И. Николаев. Солнечное испарение морской воды и озерных рассолов, Изв. сектора физико-химического анализа, т. X (1938).

10. В. И. Николаев и Я. Б. Блюмберг. Пути кристаллизации солей из карбонатных рассолов, сб. «Залив Кара-Богаз-гол», изд. АН СССР (1940).

11. В. И. Николаев, Э. Е. Буровая и Н. И. Ростовцева. Неустойчивые равновесия в поле кристаллизации астраханита, Изв. АН СССР, серия хим., № 3 (1937).

12. В. Д. Горбунов. Испарение летней рапы озера Кучук, Труды БНИИГ, вып. XXIV (1952).

13. Е. Ю. Левина. Пересыщенные растворы системы $MgSO_4 - Na_2SO_4 - H_2O$ при 25° , ЖПХ, XI, № 5 (1938); Границы расширения полей системы $MgSO_4 - NaCl - H_2O$ в условиях изотермического испарения при 25° , ЖПХ, XI, № 9 (1938).

М. А. Штерн

ВОЗМОЖНЫЕ СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ ГЛАУБЕРИТОВОЙ ПОРОДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ТЯНЬ-ШАНЯ

Необходимость увеличения производства сульфата натрия ставит вопрос об изыскании возможности увеличения сырьевых ресурсов.

Одним из неиспользуемых видов ископаемого сульфатного сырья является глауберитовая порода месторождений Тянь-Шаня.

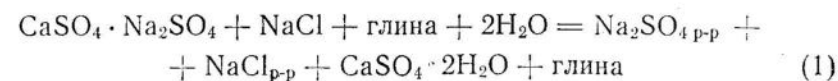
Глауберитовая порода Тянь-Шаня, кроме глауберита $Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$, содержит еще значительное количество галита и глинистого вещества.

Наличие неисчерпаемых запасов глауберитовых пород на Тянь-Шане послужило основанием для изучения возможности комплексной переработки этих пород с использованием всех составляющих породу компонентов.

Химический состав образцов глауберитовых пород, в частности Кочкорского месторождения, приведен в табл. 1.*

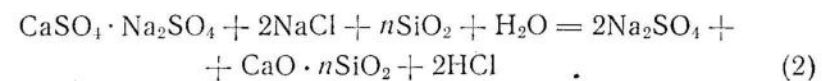
Соотношение между солями и состав глинистого вещества указанного месторождения позволяют наметить возможность их использования для производства ряда химических продуктов по следующим суммарным уравнениям реакций.

1. Получение растворов сульфата натрия

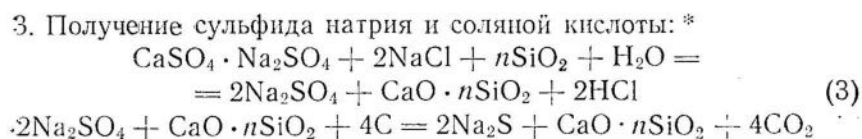


Разложение глауберита водой производится на холоду при 25° .

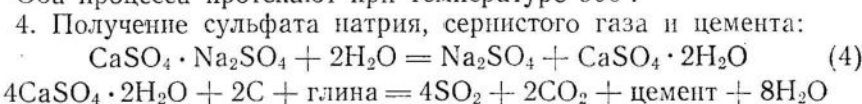
2. Получение сульфата натрия и соляной кислоты прокаливанием при 900°



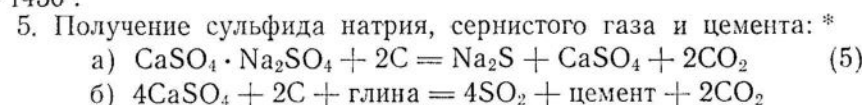
* Анализ пород выполнен Т. В. Мандрыкиной.



Оба процесса протекают при температуре 900°.



Второй процесс может быть осуществлен при температуре ~ 1450°.



Первый процесс проводится при температуре 900°, второй — 1450°.

Изучением системы $\text{Ca}^{++} - \text{Na}^+ - \text{SO}_4^{--} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ и условий разложения глауберита водой [по уравнению (1)] с целью извлечения Na_2SO_4 занимались Я. Д. Фридман и А. А. Зиновьев [1, 2].

О возможности непосредственного взаимодействия природного глауберита с галитом, глиной и углем указаний в литературе не имеется. Эти вопросы рассматриваются вперые.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приведенные выше возможные пути использования глауберитовых пород изучались на образцах Кочкорского месторождения, состав которых приведен в табл. 1.

Получение раствора сульфата натрия

Продолжая исследования Я. Д. Фридмана и А. А. Зиновьева [1, 2], мы разработали технологическую схему 5-ступенчатого противоточного выщелачивания глауберитовых пород (рис. 1). Применяя

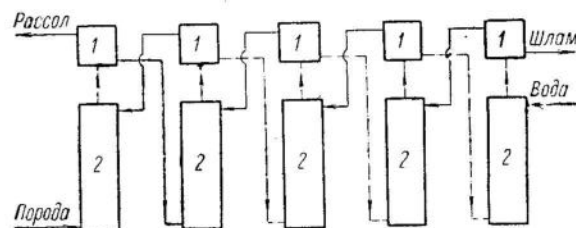


Рис. 1. Схема 5-ступенчатого противоточного выщелачивания глауберитовых пород:

1 — отстойник; 2 — растворитель;
— — — — — раствор; - - - - - пулыла

* Получение сульфида натрия из глауберитовых пород предложено автором совместно с Я. Б. Блюмбергом.

ТАБЛИЦА 1

Химический состав глауберитовых пород Кочкорского месторождения

№ образца	Порода	Содержание в вес. %									
		Na_2SO_4	CaSO_4	NaCl	MgSO_4	CaCO_3	MgCO_3	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	ZrO_2
1	Гипсо-мирабилитовая выветривания, Кичит-Туз	26,87	16,71	0,0	0,44	0,45	3,88	5,84	—	—	41,92
2	Гипсо-мирабилитовая выветривания, Чон-Туз	18,95	19,51	8,65	0,10	0,57	4,14	8,70	—	—	33,51
3	Глауберитовая Чон-Туз	26,26	24,78	14,08	0,10	0,52	16,44	7,75	0,84	1,94	1,31
4	То же	18,18	18,67	50,83	0,15	0,07	3,8	4,93	1,47	1,17	0,51

ТАБЛИЦА 2

Многоступенчатое выщелачивание глауберитовых пород водой (в %)

№ образца	I ступень				II ступень				III ступень				IV ступень				V ступень				Общее извлечение Na_2SO_4
	Na_2SO_4		NaCl		Na_2SO_4		NaCl		Na_2SO_4		NaCl		Na_2SO_4		NaCl		Na_2SO_4		NaCl		
	концентрация	извлечение	концентрация	извлечение	концентрация	извлечение	концентрация	извлечение	концентрация	извлечение	концентрация	извлечение	концентрация	извлечение	концентрация	извлечение	концентрация	извлечение	концентрация	извлечение	
1	20,7	67	9,28	52,0	6,9	20,8	4,5	33,4	2,47	7,0	1,47	10,3	0,67	1,8	—	—	—	—	—	—	96,6
2	15,2	39,7	16,48	57,6	11,2	37,8	3,87	18,6	4,32	13,8	2,0	13,9	1,45	4,0	0,52	3,2	—	—	—	—	95,4
3	12,87	16,5	25,24	74,5	17,42	30,2	5,19	6,45	11,33	29,2	1,91	2,86	5,65	10,8	0,9	4,65	2,67	5,2	0,41	2,12	92,9
4	0,77	3,8	—	—	15,71	33,4	—	—	11,95	31,2	—	—	7,07	17,5	0,53	0,75	2,37	6,0	0,18	0,3	92,9

противоточный способ выщелачивания глауберитовых пород, содержащих до ~14% галита (образцы 1, 2 и 3, табл. 1), в шнековом и вертикальном растворителях, можно достигнуть практически полного (~95%) извлечения сульфата натрия из породы. В результате на I ступени выщелачивания получают относительно концентрированные растворы Na_2SO_4 — 15—21% (табл. 2).

В образце 4 (табл. 1) содержалось ~50% галита. При таком высоком содержании галита в породе, как известно из работ Вант-Гоффа [3], глауберит практически не разлагается водой. Исходя из этого, породу предварительно обрабатывали водой в количестве, необходимом для образования насыщенного раствора хлористого натрия (I ступень), а затем выщелачивали по указанной выше схеме. В результате получены: раствор, содержащий ~25%, NaCl , и раствор, содержащий ~17% Na_2SO_4 .

При охлаждении до 0° растворов, содержащих 15—21% Na_2SO_4 и 5—7% NaCl , выделяется 300—450 кг мирабилита на 1 м³ раствора.

Обогащение глауберитовых пород сульфатом натрия путем обжига

Принципиальная возможность взаимодействия глауберита с галитом и глинистым веществом, находящимися в породе, в присутствии паров воды по уравнению реакции (2) изучалась на двух образцах пород месторождения Чон-Туз: гипсо-мирабилитовой (из коры выветривания) и коренной. Химический состав этих пород приведен в табл. 1. Изменение соотношения между CaSO_4 , NaCl и SiO_2 в шихте достигалось путем добавки галита или глины того же месторождения.

Обжиг производили в трубчатой печи. Перегрев пара осуществляли в той же печи, вводя пар через медный змеевик, расположенный в горячей зоне перед лодочкой с шихтой.

Схема лабораторной установки дана на рис. 2.

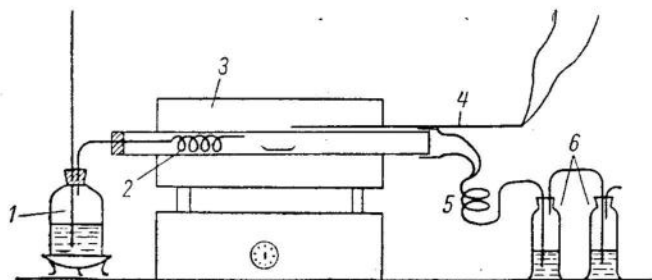


Рис. 2. Схема лабораторной установки по обжигу глауберитовой породы:

1 — парообразователь; 2 — пароперегреватель; 3 — печь; 4 — термопара; 5 — холодильник; 6 — склянки Дрекселя

Приведенные в табл. 3 данные показывают, что глауберит в присутствии водяных паров взаимодействует с входящими в состав породы галитом и глиной по уравнению реакции (2).

ТАБЛИЦА 3

Обогащение глауберитовых пород путем обжига

№ образца	Состав шихты, %						Молекулярное соотношение $\text{SiO}_2 : \text{CaO}$	Температура обжига, °C	Продолжительность обжига, минуты	Состав продуктов реакции после обжига, %				Выход по CaSO_4 , %
	Na_2SO_4	CaSO_4	NaCl	SiO_2	глинистое вещество за вычетом SiO_2					Na_2SO_4	NaCl	CaSO_4	нерастворимый остаток	
Смесь образцов	16,4	16,1	24,1	21,2	23	3	700	40	27,65	24,6	6,1	42,27	—	
3+4	16,4	16,1	24,1	21,2	23	3	800	60	35,55	16,08	1,9	44,95	65,0	
(1:1)	16,4	16,1	24,1	21,2	23	3	850	60	36,87	15,78	1,83	45,13	92,0	
2	16,4	16,1	24,1	21,2	23	3	900	80	40,16	10,14	0,95	48,62	97,0	
2	16,4	16,1	24,1	21,2	23	3	950	90	39,32	10,73	3,59	47,0	84,5	
2	17,26	17,75	16,6	7,83	8,8	1	900	90	46,58	10,42	12,48	28,2	60,8	
2	15,4	15,85	14,81	14,0	10,8	2	900	90	47,23	3,41	9,26	40,0	76,2	

При температуре ~900° прореагировало более 90% CaSO_4 , а количество Na_2SO_4 соответственно увеличилось почти вдвое и составляло в продукте реакции после обжига 40—45%.

Выщелачивание Na_2SO_4 из довольно рыхлого спека протекает несравненно быстрее и полнее, чем непосредственно из породы, которая при выщелачивании образует плохо оседающие суспензии.

Получение сульфата натрия, сернистого газа и цемента

При обработке глауберитовых пород водой получают раствор сульфата натрия и шлам, состоящий из гипса и глины.

Вопрос о получении серной кислоты и цемента путем восстановления гипса углем в присутствии глины широко освещен в литературе [3—9].

Необходимо было установить принципиальную возможность использования для этих целей [по уравнению (4)] шлама, образующегося при выщелачивании сульфата натрия, его реакционную способность и состав газообразной фазы.

Соотношение компонентов в глинистом веществе обеспечивает получение цементного клинкера с нормальными силикатным, гидравлическим и железным модулями.

Используемые нами образцы глауберитовых пород (1 и 4) содержат глинистого вещества больше, чем это необходимо для получения нормального портландцементного клинкера $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaOSiO}_2 \cdot 3\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaOFe}_2\text{O}_3$ с коэффициентом насыщения известью ~0,9. Поэтому часть глины, которая является более дисперсной и легкой, чем гипс, была удалена в последней стадии выщелачивания путем однократного отмучивания.

На основании литературных данных для полноты реакции восстановления CaSO_4 нужна слабоокислительная среда, и содержание угля в шихте должно быть строго стехиометрическим [уравнение (4)].

Для поддержания слабоокислительной среды обжиг вели в атмосфере азота, содержащего $\sim 1\%$ кислорода, что соответствует содержанию кислорода в отходящих газах обычных вращающихся печей, работающих на жидком топливе.

Газообразные продукты реакции пропускали через титрованный раствор иода. Обратным титрованием определяли содержание $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ в газовой фазе. Другие газообразные продукты реакции (CS_2 , COS) не определяли.

Данные, характеризующие процесс восстановления гипса в шламе, приведены в табл. 4. Схема лабораторной установки аналогична изображенной на рис. 2, но в систему вместо пара вводили азот.

Намн установлена не только принципиальная возможность получения сернистого газа из шлама, но и его высокая реакционная способность: при 1100° весь гипс восстановлен за 30 мин.

Что касается состава твердой фазы, то по сравнению с составом клинкера на заводе в Вольфене (приведен в табл. 4) мы получили большой избыток MgO . Содержание MgO в шламе можно корректировать путем отмучивания глины в последней стадии выщелачивания сульфата натрия и таким образом получить клинкер нормального состава.

Получение сульфида натрия непосредственно из глауберитовых пород по вышеприведенным уравнениям реакции (3, 5) вполне возможно, ибо получение сульфида натрия из сульфата натрия является общепринятым методом.

Таким образом, все предлагаемые пути переработки глауберитовых пород экспериментально проверены на коренных породах, при этом получены практически приемлемые результаты.

ВЫВОДЫ

1. Предложены схемы переработки глауберитовых пород месторождений Тянь-Шаня на Na_2SO_4 , Na_2S , H_2SO_4 , HCl и цемент.

2. Для выщелачивания сульфата натрия водой предлагается 5-ступенчатый противоточный способ, обеспечивающий получение 16—20% растворов Na_2SO_4 , причем извлечение последнего из породы составляет 93—95%. Выход мирабилита при охлаждении таких растворов до 0° составит 300—450 кг/м^3 .

3. Экспериментально проверен процесс получения SO_2 (следовательно H_2SO_4) и цементного клинкера из шлама после выщелачивания глауберитовых пород водой.

4. Установлено, что путем обжига ($\sim 900^\circ$) глауберитовых пород, содержащих галит, в присутствии водяных паров можно перевести $\sim 70\%$ гипса и галита в сульфат натрия и таким образом обогатить породу почти в два раза.

ТАБЛИЦА 4

Получение сернистого газа и цементного клинкера из шлама

Порода	Состав шихты, %			Продолжи- тельность, мин.	Температура восстанов- ления, $^\circ\text{C}$	Выход $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ по анализу газовой фазы	Содержание общей серы в твердой фазе, %	Состав цементного клинкера, %					Смешанный модаль	Глиняниче- ский модаль
	ангидрит	глина	уголь					CaO	SiO_2	$2\text{R}_2\text{O}_3$	MgO	SO_2		
Гипсо-мирабилитовая (кора выветривания)	74,0	22,7	3,3	60	1100	89,8	6,4	69,1	19,7	9,69	6,58	6,5	2,08	2,34
	74,0	22,7	3,3	30	1100	85,9	0,0	61,2	20,8	10,29	6,7	0,0	2,02	1,96
То же	74,0	22,7	3,3	15	1200	90,0	0,0	55,0	25,9	12,48	5,57	0,0	2,07	1,43
Глауберитовая (коренная) .	71,0	25,8	3,2	60	1200	84,5	6,5	58,1	16,74	8,39	5,69	—	2,0	1,89
								65,5	21,0	10,5	1,5	2—3	2,0	2,08

Состав цементного клинкера на заводе в Вольфене

1. Я. Д. Фридман, А. А. Зиновьев. Труды Института химии Кирг. ФАН СССР, вып. 2—5 (1951).
2. Я. Д. Фридман, А. А. Зиновьев, Р. З. Богдановская. Труды Института химии Кирг. ФАН СССР, вып. 5 (1953).
3. Я. Г. Вант-Гофф. Океанические соляные отложения, Химтеорет, 1936.
4. W. Müller. Chem. Ztg., 33, 768 (1925).
5. W. Müller. Z. ang. Chem., 6, 169 (1926).
6. H. Kühne. Chem. Ingr. Techn., 21, 227 (1949).
7. W. Dula. Cement, Wapno, Gips, № 1, Варшава (1952).
8. R. Griessvach и др. Z. anorg. Chem., 272, № 1—4, 10 (1953).
9. К. Ф. Павлов и И. Г. Лесохин. Химическая технология (сборник статей), Госхимиздат, 1947.

О. Д. Кашкаров

К ВОПРОСУ О ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ СИЛЬВИНИТОВ

ВВЕДЕНИЕ

Сильвинитами называют горную породу, состоящую из сильвина, галита и не растворимого в воде остатка.

Переработка этой породы в хлористый калий ранее проводилась исключительно путем ее частичного растворения при нагревании и последующей кристаллизации при охлаждении.

Этот способ получил название химического.*

В настоящее время известен и другой способ — флотационного обогащения, также нашедший широкое применение, но в данной статье мы ограничимся анализом первого из них.

При переработке сильвинита по химическому способу порода подвергается обработке смесью маточного щелока и промывных вод (щелок-растворитель) при температурах несколько выше 100°, но ниже температуры кипения данной смеси. В щелоке-растворителе растворяется преимущественно хлористый калий (сильвин), а большая часть хлористого натрия (галит) в раствор не переходит. Применяемые на заводах растворители устроены так, что крупные нерастворившиеся частицы удаляются в одном направлении, а полученный горячий щелок с примесью мелких частиц — в другом.

Удаляемые из растворителей крупные частицы, называемые отвалом, состоят в основном из кристаллов галита с примесью не растворимых в воде веществ. В дальнейшем отвал отжимается на план-фильтре, промывается на нем же и выводится из цикла.

Получаемый горячий раствор (щелок) путем отстаивания отделяется от быстро оседающего солевого шлама, представляющего мелкие частицы нерастворившегося галита, которые направляются

* В тех случаях, когда содержание илов в сильвинитах крайне незначительно, смесь илов с соевым шламом отжимают на вакуум-фильтрах. Но этот прием имеет слишком ограниченное применение, так как требует переработки пород с содержанием илов ~ 1% и менее, что бывает довольно редко, а потому нами рассматриваться не будет.

Не рассматривается также и другой устаревший прием отделения нерастворившихся веществ и состоящий в том, что от горячего щелока отделяется смесь всех нерастворившихся веществ как крупных, так и мелких.

обратно в растворителе. В последних, повидимому, происходит некоторое укрупнение этих частиц, поскольку при таком методе переработки количество солевого шлама возрастает сравнительно мало. Освобожденный от солевого шлама горячий щелок подвергается отстаиванию от мелких частиц, не растворимых в воде, в основном илов, которые промываются, а затем выводятся из процесса.

Все промывные воды используются на приготовление щелока-растворителя.

По условиям производства горячий щелок после растворителя не подогревается, а потому температура его при отделении солевого шлама и илов падает на несколько градусов. Это незначительное падение температуры, как показывает практика, позволяет получать из отстойников ила растворы, насыщенные относительно KCl и NaCl в соответствии с таблицами растворимости, что говорит как об отсутствии лабильных равновесий, так и чрезвычайно быстром установлении стабильных равновесий при кристаллизации.

Дело в том, что в растворителях получается раствор, насыщенный относительно NaCl и не насыщенный относительно KCl. При охлаждении в отстойниках часть NaCl выпадает в осадок и получают растворы, насыщенные обеими солями.

Небольшое содержание CaSO_4 в растворах крайне незначительно влияет на растворимость KCl и NaCl.

После отделения илов горячий щелок направляется на кристаллизацию, которая производится в вакуум-аппаратах и сопровождается как охлаждением раствора, так и испарением некоторого количества воды. В процессе кристаллизации получают растворы, насыщенные относительно KCl и NaCl в полном соответствии с таблицами растворимости.

Полученная при кристаллизации пульпа разделяется в сгустителях на маточный щелок и сгущенную пульпу, которая поступает на центрифуги для окончательного отделения хлористого калия от раствора.

Отфугованный хлористый калий поступает на сушку, а маточный щелок как из сгустителей, так и из центрифуг направляется на приготовление щелока-растворителя.

Отмеченное нами соответствие между данными по растворимости и наблюдаемыми составами растворов после отделения илов позволяет воспользоваться для анализа технологического процесса результатами исследований по растворимости в системе NaCl — KCl — H_2O и их графическими изображениями [1].

ПЕРЕРАБОТКА СИЛЬВИНИТА БЕЗ ИЛОВ

Допустим, что в перерабатываемом сильвините отсутствуют илы, а при его растворении, после отстаивания солевого шлама и отделения отвала, получится раствор, насыщенный относительно обеих солей (KCl и NaCl) при 100° . Допустим также, что после охлаждения такого горячего осветленного щелока в вакууме, сопровождающе-

гося некоторым испарением воды, образуется суспензия чистого сильвина в растворе, насыщенном относительно обеих солей при 25° (в горячем щелоке содержится 16,8% NaCl и 21,7% KCl; в маточном щелоке — 20,4% NaCl и 11,2% KCl). При отделении такого продукта на центрифуге получится влажный хлористый калий, представляющий собой смесь сильвина с маточным раствором с содержанием 5,5% H_2O от веса отфугованного продукта. В свою очередь отвал после отжимки на план-фильтре будет представлять собой галит, пропитанный маточным раствором, с влажностью (от веса отвала) 5,5%, так как отвал поступает на план-фильтр из растворителя, работающего по принципу противотока (1 вариант). Графическое отображение рассматриваемого случая (при расчете на вес. %) показано на рис. 1: точка 1 представляет собой сильвинит, содержащий 40% KCl и 60% NaCl; точка 2 — раствор, насыщенный относительно KCl и NaCl при 25° (т. е. маточный щелок, получаемый после кристаллизации хлористого калия из горячего осветленного щелока); точка 3 — горячий щелок, получаемый при растворении; точка 4 — отвал, получаемый на план-фильтре с влажностью 5,5%, а точка 5 — хлористый калий, отжатый на центрифуге, также с влажностью 5,5%.

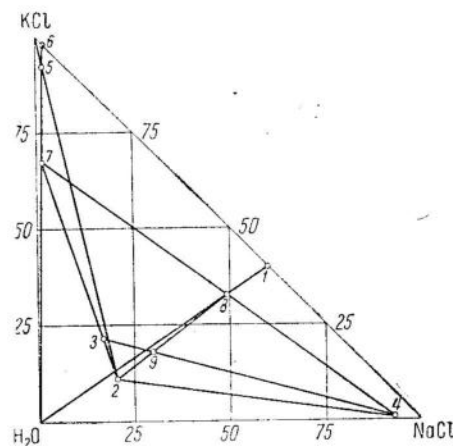


Рис. 1. Графическое изображение процесса переработки сильвинита по 1 варианту

Проведя прямые 5— H_2O и 2—3, находим на пересечении гипотенузы треугольника с линией 5— H_2O точку 6, отвечающую сухому продукту (после его сушки в специальных сушилках), а на пересечении линий 2—3 и 5— H_2O — точку 7. Последняя отображает собой гипотетическую смесь влажного продукта 5 и водяного пара, получаемых при кристаллизации.

Таким образом, суммарный процесс переработки может быть представлен так: к сильвиниту 1 добавляют столько воды, чтобы получить состав 8. Состав 8 распадается на отвал 4 и состав 7, а последний — на влажный продукт 5 и водяной пар.

Количество полученного водяного пара на 1 вес. ч. состава 5 равно

$$\frac{\text{отрезок } 5-7}{\text{отрезок } \text{H}_2\text{O}-7} = 0,368 \text{ вес. ч.}$$

В свою очередь на 1 вес. ч. состава 7 надо затратить состава 3

$$\frac{\text{отрезок } 2-7}{\text{отрезок } 2-3} = 5,30 \text{ вес. ч.}$$

Таким образом, на 1 вес. ч. состава 7 испарится

$$0,368 : 1,368 = 0,269 \text{ вес. ч. воды}$$

а на 1 вес. ч. состава 3

$$0,269 : 5,30 = 0,0507 \text{ вес. ч. воды}$$

Но так как в составе 3 содержится 61,5% H_2O , то эта вода составит

$$\frac{0,0507 \cdot 100}{0,615} = 8,25 \%$$

от количества воды, содержащейся в составе 3.

Указанное количество испарившейся воды в вакуум-кристаллизаторах, очевидно, является оптимальным в том смысле, что его повышение неминуемо приведет к совместной кристаллизации KCl и NaCl .

Практика калийных предприятий показывает, что для испарения в вакуум-кристаллизаторах 1% воды (от содержащейся в составе 3) требуется падение температуры на $5,15^\circ$. Отсюда находим, что для испарения 8,25% воды требуется падение температуры на

$$8,25 \cdot 5,15 = 42,5^\circ$$

что отвечает температуре пульпы вакуум-кристаллизаторов

$$100^\circ - 42,5^\circ = 57,5^\circ$$

Очевидно, если дальнейшее охлаждение пульпы до 25° будет сопровождаться испарением воды, то для получения чистого хлористого калия пульпу с температурой $57,5^\circ$ необходимо разбавить водой.

При практическом осуществлении рассмотренной схемы для получения отвала план-фильтров заданного состава необходима промывка с затратой воды в количестве 10% от веса отвала. Если полученный влажный продукт не промывать, то после сушки он будет содержать 94% KCl и 6% NaCl . Как показывает производственный опыт, для получения сухого продукта с содержанием 98% KCl необходимо затратить на промывку влажного продукта (состав 5) воды в количестве 20% от его веса.

На 1 т сальвинита с содержанием 40% KCl надо затратить (рис. 1)

$$\frac{\text{отрезок } 1-8}{\text{отрезок } \text{H}_2\text{O}-8} = 0,218 \text{ т воды}$$

При этом получится $(1,00 \div 0,218)$ т пульпы состава 8, из которой после ряда операций получится

$$1,218 \frac{\text{отрезок } 7-8}{\text{отрезок } 4-7} = 0,628 \text{ т отвала}$$

на промывку которого будет израсходовано

$$0,628 \cdot 0,1 = 0,063 \text{ т воды}$$

В свою очередь, из 1,218 т состава 8 образуется

$$1,218 \frac{\text{отрезок } 4-8}{\text{отрезок } 4-7} = 0,580 \text{ т состава 7}$$

из которого будет получено

$$0,580 : 1,388 = 0,418 \text{ т состава 5}$$

Итак, если требуется получить продукт с содержанием 98% KCl , то необходимо затратить на промывку влажного продукта

$$0,418 \cdot 0,2 = 0,084 \text{ т } \text{H}_2\text{O} \text{ на 1 т сальвинита}$$

Для составления развернутого баланса процесса переработки надо знать еще количество маточного щелока, затрачиваемого на растворение (которое, как нетрудно убедиться, равно количеству, получаемому при кристаллизации KCl). Для этой цели на рис. 1 соединим прямыми точки 2 и 8 и точки 3 и 4 и получаем на их пересечении точку 9. Тогда отношение весовых количеств составов 2 и 8 равно отношению отрезков $\frac{8-9}{2-9} = 2,08$. Поскольку на 1 т сальвинита получается 1,218 кг состава 8, то на 1 т сальвинита надо взять $1,218 \cdot 2,08 = 2,52$ т маточного щелока. На 1 т состава 7 образуется

$$\frac{\text{отрезок } 3-7}{\text{отрезок } 2-3} = 4,40 \text{ т маточного щелока}$$

Так как на 1 т сальвинита получается 0,580 т состава 7 и 0,418 т состава 5, то на 1 т сальвинита циркулирует в процессе (в замкнутом цикле) $4,35 \cdot 0,58 = 2,52$ т маточного щелока (состава 2) или $2,59 : 0,418 = 6,02$ т на 1 т состава 5 (влажного продукта). Поскольку в составе 5 содержится 5,5% H_2O , то на 1 т высушенного продукта получается

$$6,02 : 0,945 = 6,38 \text{ т маточного щелока}$$

Аналогичные построения и вычисления проведены и для сальвинитов, содержащих 80; 56,3; 30,0; 20,0; 10,0 и 9,0% KCl . Путем графической интерполяции по полученным данным определено минимальное содержание KCl в сальвините для случая, когда расход воды на промывки равен ее количеству, добавляемому в процессе. Результаты этих вычислений приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 следует, что переработка сальвинитов по рассмотренному методу на продукт с 98% KCl становится возможной лишь при содержании в сальвините свыше 16,5% KCl , а на продукт с 94% KCl — при содержании свыше 9,7% KCl , так как в противном случае расход воды на промывки превысит ее количество, которое надо ввести в цикл. Вместе с тем переработка сальвинитов предельно низких концентраций встречает и другие затруднения.

Для правильной работы растворителей отношение жидкой и твердой фаз в перерабатываемой пульпе не может быть произвольным.

Практика работы калийных предприятий не позволяет нам указать минимальное отношение Ж:Т, при котором процесс растворения уже не идет, поэтому условно принимаем за такой минимум весовое отношение Ж:Т = 1,25 (соответствующее Ж:Т = 1,00 по объему), так как при этом значении отношения процесс растворения протекает удовлетворительно.

ТАБЛИЦА 1

Извлечение KCl в продукт, расход и распределение составляющих щелока-растворителя при переработке сильвинитов, не содержащих илов
I вариант

Содержание KCl в сильвините, % ₁₀	Расход, T на 1 T сильвинита						Извлечение KCl в продукт, % ₁₀
	вода				маточный щелок	всего щелока- растворителя	
	на промывку отвала	на промывку продукта	добавка в раствори- тель	всего			
80,0	0,019	0,166	0,202	0,387	5,18	5,57	99,7
56,3	0,045	0,124	0,119	0,288	3,56	3,85	99,3
40,0	0,063	0,085	0,070	0,218	2,56	2,78	98,7
30,0	0,074	0,052	0,047	0,173	1,91	2,08	97,9
20,0	0,084	0,039	0,014	0,137	1,26	1,40	96,4
16,5*	0,088	0,035	0,000	0,123	1,03	1,15	94,9
10,0	0,096	(-0,026)	0,001	0,097	0,60	0,70	91,8
9,7*	0,096	-	0,000	0,096	0,58	0,68	91,5
9,0	0,097	-	(-0,006)	0,091	-	-	-

* Интерполяция.

Путем интерполяции табличных данных находим, что содержание KCl в перерабатываемом сильвините, соответствующее указанному отношению, должно составлять не менее 18,0%. Выводя из цикла часть горячего осветленного щелока и направляя его снова в растворители, можно повысить Ж:Т. Но при частичном возвращении горячего осветленного щелока в растворители значительно увеличится содержание калия в щелоке-растворителе и соответственно в отвале, не говоря уже об уменьшении скорости растворения. Отсюда следует, что при содержании в сильвините менее 18,0% KCl необходимо применять другие методы переработки.

Снижение температуры в растворителях ведет к уменьшению скорости растворения, поэтому при переработке более бедных пород (ниже 18% KCl) приходится получать в растворителях растворы, насыщенные относительно одного галита, а процесс вакуум-кристаллизации разделять на две ступени: в первой выделится галит (направляемый обратно в растворители), во второй — сильвин.

Можно назвать бесчисленное множество вариантов проведения двухступенчатого процесса раздельной кристаллизации, но мы ограничимся подробным рассмотрением только одного, когда кристаллизация галита происходит при температуре от 100 до 60° (II вариант). Графическое отображение соответствующего процесса дано на рис. 2.

Исходным пунктом наших рассуждений в данном случае является раствор, насыщенный относительно KCl и NaCl при 60° и получаемый в вакуум-кристаллизаторах за счет выделения галита. Состав раствора (точка 6 на рис. 2):

	в %
KCl	16,2
NaCl	18,6
H ₂ O	65,2
Сумма	100,0

При охлаждении в вакууме от 100 до 60° испарилось $(100-60) : 5,15 = 7,78\%$ воды (по отношению к воде в исходном горячем щелоке), причем выделилось некоторое количество галита. Если бы выделения галита не происходило, то состав исходного горячего осветленного щелока был бы таким (точка 5 на рис. 2).

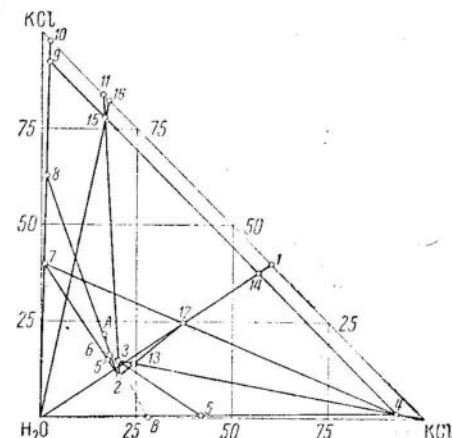


Рис. 2. Графическое изображение процесса переработки сильвинита по II варианту

	в вес. ч.	в %
KCl	16,2	15,3
NaCl	18,6	17,6
H ₂ O	$65,2 : 0,9222 = 70,8$	67,1
Сумма	105,6	100,9

Соединяя точку 5 прямой с вершиной треугольника NaCl, находим на пересечении с линией растворов, насыщенных относительно NaCl при 100° (пунктирная линия AB), точку 3, которая соответствует составу исходного горячего осветленного щелока (найденный по диаграмме состав раствора 3: KCl—14,8%; NaCl—20,2%; H₂O—65,0%).

Представляя графически процесс кристаллизации так, что сперва выпадает галит, без испарения воды, и получается раствор 5, а затем раствор 5 распадается на смесь воды и отжатого на центрифуге продукта 9, проводим прямые 2—5 и H₂O—9. На пересечении продолженной прямой 2—5 с прямой H₂O—9 находим точку 7, которая,

наряду с точкой 4, отображающей состав отвала, отжатого на план-фильтре, представляет один из двух конечных продуктов производства.

Таким образом, процесс переработки сильвинита с 40% KCl графически изображается следующим образом.

К сильвиниту следует добавить такое количество воды, которое необходимо для получения пульпы состава 12.

К пульпе 12 надо добавить столько маточного щелока 2 (представляющего раствор, насыщенный относительно KCl и NaCl при 25°), сколько надо, чтобы получить пульпу 13, распадающуюся на горячий осветленный щелок 3 и отвал 4. Из горячего осветленного щелока 3 в вакууме получают состав 6 и смесь водяного пара и галита 5. При дальнейшей кристаллизации из состава 6 образуются маточный щелок 2 и смесь сильвина и водяного пара 8. Последняя распадается на водяной пар и отжатый на центрифуге продукт 9. Таким образом, из 1 вес. ч. гипотетической смеси 8 получается

$$\frac{\text{отрезок } 8-9}{\text{отрезок } H_2O-9} = 0,322 \text{ т водяного пара}$$

и

$$\frac{\text{отрезок } H_2O-8}{\text{отрезок } H_2O-9} = 0,678 \text{ т отжатого продукта}$$

Стало быть, на 1 т отжатого продукта испаряется $\frac{0,322}{0,678} = 0,475 \text{ т } H_2O$.

В свою очередь, на 1 т состава 8 требуется

$$\frac{\text{отрезок } 2-8}{\text{отрезок } 2-6} = 11,3 \text{ т раствора 6}$$

$$11,3 - 1,00 = 10,3 \text{ т маточного щелока 2.}$$

Так как в растворе 6 содержится 65,2% H_2O , то во второй ступени кристаллизации должно испаряться

$$\frac{0,322 \cdot 100}{11,3 \cdot 0,652} = 1,73\% \text{ воды от количества воды щелока 6}$$

что отвечает понижению температуры на $1,73 \cdot 5,15 = 8,9^\circ$.

Таким образом, конечная температура пульпы после испарения воды $60^\circ - 8,9^\circ = 51,1^\circ$.

Дальнейшее охлаждение до 25° должно происходить без испарения воды.

На 1 вес. ч. отжатого продукта 9 получается

$$11,3 : 0,678 = 16,7 \text{ т щелока 6}$$

и

$$10,3 : 0,678 = 15,2 \text{ т маточного щелока 2}$$

Из 1 т сильвинита с 40% KCl получается

$$\frac{\text{отрезок } H_2O-I}{\text{отрезок } H_2O-14} = 1,06 \text{ т состава 14}$$

Состав 14 распадается на

$$1,06 \frac{\text{отрезок } 4-14}{\text{отрезок } 4-9} = 0,425 \text{ т продукта 9 с } 5,5\% H_2O$$

и

$$1,06 \frac{\text{отрезок } 9-14}{\text{отрезок } 4-9} = 0,635 \text{ т отвала 4}$$

Отсюда находим, что на 1 т сильвинита циркулирует в процессе

$$0,425 \cdot 15,2 = 6,47 \text{ т маточного щелока}$$

и на 1 т получаемого сухого продукта 9 циркулирует

$$15,2 : 0,945 = 16,1 \text{ т маточного щелока}$$

Вопрос о качестве получаемой продукции при применении рассмотренного варианта не вполне ясен и требует экспериментальной проверки.

При кристаллизации раствора 3 без испарения воды мы получили бы смесь кристаллов KCl и NaCl состава 11, что отвечает отжатому продукту состава 15 и высушенному продукту состава 16 с 82,5% KCl. При испарении воды был бы получен продукт с большим количеством NaCl. В нашем случае теоретически должен быть получен сухой продукт с 98% KCl, однако, при отсутствии промывки, на практике качество его должно быть более низким. В дальнейшем будем считать, что при отсутствии промывки получается высушенный продукт с 90% KCl; для получения продукта с 98% KCl следует брать для промывки 40% воды от веса влажного, отжатого на центрифуге, продукта состава 9.

Произведя аналогичные расчеты для сильвинитов разных составов, получаем данные о распределении составляющих щелока-растворителя применительно к рассматриваемому случаю (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Извлечение KCl в продукт, расход и распределение составляющих щелока-растворителя при переработке сильвинитов, не содержащих илов

II вариант

Содержание KCl в сильвините, %	Расход, T на 1 T сильвинита					маточный щелок	всего ще- лока-ра- створителя	Извлечение KCl в про- дукт, %
	вода							
	на про- мывку отвала	на промыв- ку про- дукта	добавка в раство- ритель	всего				
80,0	0,019	0,332	0,829	1,180	13,1	14,28	99,7	
56,3	0,045	0,248	0,540	0,833	9,0	9,83	99,3	
40,0	0,063	0,170	0,372	0,605	6,47	7,07	98,7	
30,0	0,074	0,104	0,287	0,465	4,83	5,29	97,9	
20,0	0,084	0,078	0,161	0,323	3,15	3,47	96,4	
10,0	0,096	0,052	0,046	0,184	1,51	1,69	91,8	
5,2*	0,099	0,024	0,000	0,123	0,70	0,82	83,4	
5,0	0,099	(-0,017)	0,016	0,115	—	—	82,6	
4,6*	0,099	—	0,000	0,099	0,60	0,70	79,6	
4,0	0,100	—	(-0,019)	0,081	—	—	—	

* Интерполяция.

Путем интерполяции табличных данных находим, что Ж: Т, при растворении равное 1,25, отвечает сильвиниту с 7,6% KCl, который можно перерабатывать в продукт с содержанием 98% хлористого калия.

Таким образом, применение двухступенчатой кристаллизации позволяет перерабатывать сильвиниты с 7,6% KCl против 18,0% KCl при одноступенчатой.

При дальнейшем снижении содержания KCl в сильвините приходится признать неизбежной выпарку растворов, что в настоящее время признается невыгодным.

ПРОМЫВКА ИЛОВ

В природе калийным солям, как правило, сопутствуют примеси не растворимых в воде глинистых частиц, образующих в процессе растворения калийных солей коллоидные плохо оседающие шламы, называемые илами. Фильтрация илов возможна только в том случае, когда фильтруется смесь илов и солевого шлама, причем в этой смеси количество сухого солевого шлама должно превышать количество сухого ила более чем в 8—10 раз.

При переработке сильвинитов солевого шлама получается сравнительно мало. Практика показывает, что избавиться от илов указанным способом удается только в том случае, когда в сильвините содержится не более 1—2% нерастворимого остатка.

Следовательно, способ фильтрации может иметь ограниченное применение в отдельных частных случаях, а в общем случае переработки сильвинита с илами следует рассчитывать на отделение илов путем отстаивания.

Практика показывает, что при отстаивании иловая пульпа уплотняется не более чем до весового отношения Ж: Т = 3,0. Отсюда следует, что отделение илов от горячего щелока сопровождается потерями щелока, поэтому переработка сильвинитов с илами должна сопровождаться их промывкой противоточным методом.

В данной работе мы не имеем возможности рассмотреть вопрос о промывке илов во всей его сложности и ограничимся решением задачи о 5-кратной противоточной промывке илов при условии, что илы свободны от кристаллов солей и что никакой абсорбции отдельных ионов и гидратации илов в процессе промывки не происходит.

Допустим, что после отделения илов от горячего щелока в полученной иловой пульпе содержится на 1 вес. ч. нерастворимого остатка: a вес. ч. воды и b вес. ч. солей.

В промытых илах на единицу веса нерастворимого остатка содержится

a_5 — вес. ч. воды и b_5 — вес. ч. солей

Из сказанного следует, что каждая весовая часть нерастворимого остатка за период промывки приобретает a_5 — a вес. ч. воды.

Будем считать, что эта добавка распределяется между всеми 5 ступенями промывки так, что для каждого отстойника имеет место соотношение.

$$\frac{l_n}{a_n} = \text{const} = K \quad (1)$$

в котором l_n и c_n — количества воды, уходящей в слив и шлам отстойника n . Нами принимается, что количество воды, уходящей в слив отстойника на 1 вес. ч. нерастворимого остатка, будет l_0, l_1, l_2, l_3 и l_4 .

Таким образом, если количество солей в сливе отстойников равно x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 вес. ч. на 1 вес. ч. нерастворимого остатка, а количество солей в шламах соответственно b_1, b_2, b_3, b_4, b_5 , то

$$\frac{x_n}{b_n} = K \quad (2)$$

так как явления абсорбции и кристаллизации в рассматриваемом процессе не имеют места.

Вследствие того, что слив направляется в предыдущий отстойник или выводится из процесса, а шлам направляется в последующий отстойник или выводится из процесса, уравнения материального баланса солей для каждого из отстойников будут иметь следующий вид:

$$b + x_2 = x_1 + b_1 \quad (3)$$

$$b_1 + x_3 = x_2 + b_2 \quad (4)$$

$$b_2 + x_4 = x_3 + b_3 \quad (5)$$

$$b_3 + x_5 = x_4 + b_4 \quad (6)$$

$$b_4 = x_5 + b_5 \quad (7)$$

Складывая по частям уравнения (3), (4), (5), (6) и (7), получаем общее уравнение баланса солей при промывке

$$b = x_1 + b_5 \quad (8)$$

Подставляя в уравнения (3), (4), (5), (6) и (7) значения x_1, x_2, x_3, x_4 и x_5 из уравнения (2), получаем:

$$b + Kb_2 = b_1(K + 1) \quad (9)$$

$$b_1 + Kb_3 = b_2(K + 1) \quad (10)$$

$$b_2 + Kb_4 = b_3(K + 1) \quad (11)$$

$$b_3 + Kb_5 = b_4(K + 1) \quad (12)$$

$$b_4 = b_5(K + 1) \quad (13)$$

Из уравнений (12) и (13) находим, что

$$b_2 = b_5[(K + 1)^2 - K] \quad (14)$$

Подставляя полученные значения b_3 и b_4 в уравнение (11), имеем

$$b_2 = b_5[(K + 1)^3 - 2K(K + 1)] \quad (15)$$

Найденное значение b_2 подставляем в уравнение (10)

$$b_1 = (K + 1)^4 b_5 - 3K(K + 1)^2 b_5 + K^2 b_5 \quad (16)$$

Так как из уравнения (2) $b_1 = \frac{x_1}{K}$, то

$$x_1 = b_5 [K(K + 1)^4 - 3K^2(K + 1)^2 + K^3] \quad (17)$$

Из уравнений (8) и (17) находим

$$b = b_5 \{ [K(K + 1)^4 - 3K^2(K + 1)^2 + K^3] + 1 \} \quad (18)$$

Если $K = 1,00$, то $b = 6b_5$, $b_5 = 0,167b$; стало быть, потери солей горячего щелока с промытым илом составляют 16,7%.

Вопрос о количестве потерь с илами может быть решен только условно: можно допустить самые различные потери. Однако, если мы хотим избежать значительно разбавленных промывных вод, то придется допустить относительно высокие потери. В дальнейших работах потери солей с илами приняты равными 16,7%, что, как было указано выше, для 5-кратной промывки соответствует $K=1,00$.

На 1 вес. ч. сухого ила в 1 отстойник поступает a_0 вес. ч. воды с непромытым илом и Ka_2 вес. ч. воды из 2 отстойника с его сливом; из 1 отстойника выходит a_1 вес. ч. воды с промытым илом и Ka_1 вес. ч. воды со сливом.

Отсюда баланс воды в 1 отстойнике выражается уравнением

$$a_0 + Ka_2 = a_1 + Ka_1 \quad (19)$$

Аналогичным образом балансы остальных четырех отстойников выражаются уравнениями:

$$a_1 + Ka_3 = a_2 + Ka_2 \quad (20)$$

$$a_2 + Ka_4 = a_3 + Ka_3 \quad (21)$$

$$a_3 + Ka_5 = a_4 + Ka_4 \quad (22)$$

$$a_4 + Km = a_5 + Ka_5 \quad (23)$$

где a_1, a_2, a_3, a_4 и a_5 — количество вес. ч. воды на 1 вес. ч. сухого ила в шламе соответствующего отстойника; m — количество вес. ч. воды, расходуемой на промывку 1 вес. ч. сухого ила.

Складывая уравнения (19), (20), (21), (22) и (23), имеем

$$a_0 - m = a_5 + Ka_1 \quad (24)$$

если $K = 1,00$, то $a_1 = Ka_1$ и уравнение (24) принимает вид

$$a_0 + m = a_5 + a_1 \quad (25)$$

Путем соответствующих подстановок в уравнения (19—23) находим:

$$a_1 = \frac{a_5 + 4a_0}{5} = a_0 + \frac{a_5 - a_0}{5} \quad (26)$$

$$a_2 = \frac{2a_5 + 3a_0}{5} = a_0 + 2 \frac{a_5 - a_0}{5} \quad (27)$$

$$a_3 = \frac{3a_5 + 2a_0}{5} = a_0 + 3 \frac{a_5 - a_0}{5} \quad (28)$$

$$a_4 = \frac{4a_5 + a_0}{5} = a_0 + 4 \frac{a_5 - a_0}{5} \quad (29)$$

$$a_5 = a_0 + 5 \frac{a_5 - a_0}{5} \quad (30)$$

При значениях $K \neq 1$ получается другое распределение.

В последующих расчетах мы будем принимать весовые отношения Ж:Т для непромытых илов равными 3,0, а для промытых равными 3,5, как это обычно имеет место на калийных предприятиях.

При переработке сильвинита по I из рассмотренных вариантов:

Состав непромытого ила			В пересчете на сухое вещество	
	в вес. ч.	в %		в %
KCl	21,7	16,3	KCl	30,2
NaCl	16,8	12,6	NaCl	23,4
H ₂ O	61,5	46,1	Нерастворимый	
Нерастворимый			остаток	46,4
остаток	33,3	25,0		
Сумма	133,3	100,0	Сумма	100,0

Состав промытого ила			В пересчете на сухое вещество	
	в вес. ч.	в %		в %
KCl	3,6	2,4	KCl	9,1
NaCl	2,8	1,9	NaCl	7,0
H ₂ O	110,3	73,5	Нерастворимый	
Нерастворимый			остаток	83,9
остаток	33,3	22,2		
Сумма	150,0	100,0	Сумма	100,0

Так как $K = 1,00$, то

$$I_1 = \left(\frac{3,31 - 1,85}{5 \cdot 1,85} + 1 \right) a = 1,158a \approx 1,16a$$

Количество промывных вод на 33,3 вес. ч. нерастворимого остатка и их состав следующие:

	в вес. ч.	в %
KCl	21,7 · 0,833 = 18,2	17,6
NaCl	16,8 · 0,833 = 14,0	13,6
H ₂ O	61,5 · 1,16 = 71,0	68,8
Сумма	103,2	100,0

$$\frac{71,0 - 61,5 \cdot 0,833}{33,3} = \frac{71,0 - 51,2}{33,3} = 0,595 \text{ вес. ч. H}_2\text{O}$$

На 1 вес. ч. нерастворимого остатка получается

$$103,2 : 33,3 = 3,10 \text{ вес. ч. промывных вод}$$

На 1 вес. ч. нерастворимого остатка в непромытом иле содержится 1,85, а в промытом 3,31 вес. ч. воды; кроме того, в промытых водах содержится $\frac{71,0}{33,3} = 2,13$ вес. ч. воды.

Отсюда находим, что на промывку 1 вес. ч. нерастворимого остатка илов расходуется

$$2,13 + 3,31 - 1,85 = 3,59 \text{ вес. ч. воды}$$

При переработке сильвинита по II из рассмотренных вариантов:

Состав непромытого ила			
	в вес. ч.	в %	В пересчете на сухое вещество
			в %
• KCl	14,8	11,1	KCl 21,6
NaCl	20,2	15,2	NaCl 29,6
H ₂ O	65,0	48,7	
Нерастворимый			Нерастворимый
остаток	33,3	25,0	остаток 48,8
Сумма	133,3	100,0	Сумма 100,0

Состав промывного пла				
	в вес. ч.	в %	В пересчете на сухое вещество	
			в %	
KCl	2,5	1,7	KCl	6,4
NaCl	3,4	2,3	NaCl	8,7
H ₂ O	110,8	73,8	Нерастворимый	
Нерастворимый			остаток	84,9
остаток	33,3	22,2		
Сумма	150,0	100,0	Сумма	100,0

Откуда находим

$$l_1 = \left(\frac{3,32 - 1,95}{5 \cdot 1,95} + 1 \right) a = 1,141a \approx 1,14a$$

Количество промывных вод на 33,3 вес. ч. нерастворимого остатка и их состав следующие:

	В вес. ч.	В %
KCl	$14,8 \cdot 0,833 = 12,3$	11,9
NaCl	$20,2 \cdot 0,833 = 16,8$	16,3
H ₂ O	$65,0 \cdot 1,14 = 74,0$	71,8
Сумма	103,1	100,0

Для получения из этих вод горячего осветленного щелока на каждую весовую часть нерастворимого остатка следует выпарить

$$\frac{74,0 - 65,0 \cdot 0,833}{33,3} = \frac{74,0 - 54,0}{33,3} = 0,602 \text{ вес. ч. H}_2\text{O}$$

На 1 вес. ч. нерастворимого остатка получается

$$103,1 : 33,3 = 3,10 \text{ вес. ч. промывных вод}$$

Применяя те же приемы, которыми мы пользовались, рассматривая условия промывки илов при работе по I варианту, находим, что на промывку илов надо затратить на 1 вес. ч. нерастворимого остатка

$$3,32 + \frac{74,0}{33,3} - 1,95 = 3,59 \text{ вес. ч. воды}$$

ПЕРЕРАБОТКА СИЛЬВИНИТА, СОДЕРЖАЩЕГО НЕРАСТВОРИМЫЙ ОСТАТОК

Влияние илов на переработку силвинита сказывается в том, что с илами выводится из цикла некоторое количество горячего осветленного щелока, пусть даже в разбавленном виде, а с промывными водами вводится в процесс некоторое добавочное количество воды. В обоих рассматриваемых нами вариантах отношение Ж:Т для непромытого ила составляет 3,0 и, стало быть, на 1 т нерастворимого остатка илов выводится из цикла 3,0 т горячего осветленного щелока. Из этих 3,0 т возвращаются в процесс 83,3%, или 2,5 т, в виде промывных вод илов, а 16,7%, или 0,5 т, теряются с промытыми илами.

Для простоты расчета будем считать, что эти 0,5 т горячего осветленного щелока восполняются за счет растворения сильвинита, не содержащего илов, в воде.

Расчет производим графически, отдельно для каждого варианта.

На рис. 3 точка *A* соответствует составу горячего осветленного щелока, а точка *B* — составу промытого отвала (I вариант).

Пусть точка *I* на рис. 3 изображает состав шильвинита с 80% KCl. Для получения из него горячего осветленного щелока состава *A* шильвинит растворяем в воде и получаем раствор состава *I'*, а затем в последнем растворяем отвал *B*.

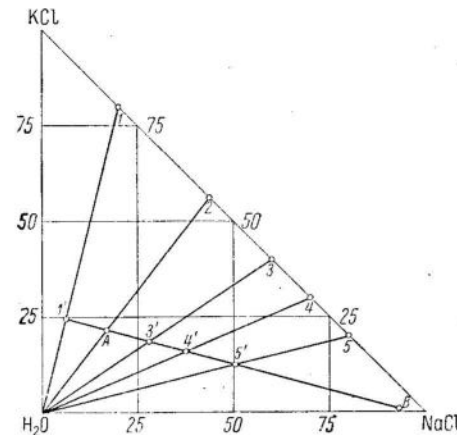


Рис. 3. График для расчетов переработки
сильвинита с илами по I варианту

На 0,5 т горячего осветленного щелока придется:

$$0,5 \frac{\text{отрезок } AB}{\text{отрезок } I'-B} = 0,439 \text{ т состава } I'$$

$$0,5 \frac{\text{отрезок } I'-A}{\text{отрезок } I'-B} = 0,061 \text{ т отвала } B$$

В свою очередь для получения 0,439 т состава I' надо затратить:

$$0,439 \frac{\text{отрезок } I-I'}{\text{отрезок } H_2O-I} = 0,304 \text{ т воды}$$

$$0,439 \frac{\text{отрезок } H_2O-I'}{\text{отрезок } H_2O-I} = 0,135 \text{ т сильвинита}$$

На 1 т нерастворимого остатка приходится 0,595 т избыточной воды, которую можно не выпаривать, а частично использовать на растворение безвозвратно теряемого сильвинита. Отсюда, остаток избыточной воды на 1 т H_2O

$$0,595 - 0,304 = 0,291 \text{ т}$$

На 1 т нерастворимого остатка растворится 0,061 т отвала, необходимость промывки которого таким образом отпадает, что дает экономию 10%, или $0,061 \cdot 0,1 = 0,006 \text{ т}$ воды.

Если к 1 т нерастворимого остатка прибавить еще $y \text{ т}$ сильвинита с 80% KCl, то, согласно данным табл. 1, для его растворения понадобится $0,202 y + 0,006 \text{ т}$ воды (для получения продукта с содержанием 98% KCl), или $0,368 y_1 + 0,006 \text{ т}$ воды (для получения продукта с содержанием 94% KCl). Так как количество воды, потребное для растворения сильвинита в смеси сильвинита и ила, при принятом технологическом методе, не может быть меньше остатка избыточной воды промывных вод, то максимальные содержания илов в смеси отвечают уравнениям:

$$0,202y + 0,006 = 0,291; y = \frac{0,285}{0,202} = 1,41 \text{ т}$$

$$0,368y_1 + 0,006 = 0,291; y_1 = \frac{0,285}{0,368} = 0,785 \text{ т}$$

Стало быть, смесь с максимальным содержанием илов при получении продукта с 98% KCl отвечает составу:

	в т	в %
Сильвинит с 80% KCl	$1,41 + 0,135 \approx 1,55$	60,8
Нерастворимый остаток	1,00	39,2
Сумма	2,55	100,0

или

KCl	$80,0 \cdot 0,608 = 48,7$
NaCl	$20,0 \cdot 0,608 = 12,1$
Нерастворимый остаток	39,2
Сумма	100,0

Соответственно для продукта с 94% KCl находим:

	в т	в %
Сильвинит с 80% KCl	$0,785 + 0,135 = 0,920$	48,0
Нерастворимый остаток	1,000	52,0
Сумма	1,920	100,0

или

KCl	$80,0 \cdot 0,480 = 38,4$
NaCl	$20,0 \cdot 0,480 = 9,6$
Нерастворимый остаток	52,0
Сумма	100,0

Аналогичные расчеты проводим для сильвинитов, содержащих 56,3; 40,0; 30,0; 20,0% KCl, изображенных точками 2, 3, 4 и 5.

При содержании 40% KCl смесь сильвинита с водой отвечает составу $3'$, который, находясь в области пересыщенных растворов, в нашей системе существовать не может и распадается на отвал B' и горячий осветленный щелок A .

Очевидно, в этом случае возрастет количество получаемого отвала и расход воды на его промывку. Стало быть, расход воды на промывку отвала, получаемого при растворении безвозвратно теряемого сильвинита, следует не прибавлять, а вычитать.

Результаты расчетов для указанных случаев приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Составы пород, отвечающие смесям с максимальным содержанием илов, пригодных для переработки (в вес. %)

I вариант				II вариант			
KCl	NaCl	нерастворимый остаток	сумма	KCl	NaCl	нерастворимый остаток	сумма
Продукт с 98% KCl				Продукт с 98% KCl			
48,7	12,1	39,2	100,0	24,7	6,2	69,1	100,0
40,7	31,6	27,7	100,0	22,3	17,4	60,3	100,0
32,4	48,3	19,3	100,0	19,6	29,0	51,7	100,0
25,5	59,7	14,8	100,0	16,2	37,8	46,0	100,0
18,7	74,8	6,5	100,0	13,0	52,2	34,8	100,0
16,5	83,5	0,0	100,0	8,2	73,1	18,7	100,0
				5,2	94,8	0,0	100,0
Продукт с 94% KCl				Продукт с 90% KCl			
38,4	9,6	52,0	100,0	20,5	5,2	74,3	100,0
32,8	25,2	42,0	100,0	18,5	14,4	67,1	100,0
26,7	40,3	33,0	100,0	16,5	24,8	58,7	100,0
22,4	52,2	25,4	100,0	14,5	33,8	51,7	100,0
16,5	66,3	17,2	100,0	11,6	46,5	41,9	100,0
9,7	90,3	0,0	100,0	7,1	64,1	28,8	100,0
				4,6	95,4	0,0	100,0

Аналогичные расчеты проводим и для II варианта, пользуясь диаграммой, изображенной на рис. 4, на котором точки *A* и *B* характеризуют составы горячего осветленного щелока и отвала, а точки 1, 2, 3, 4, 5 и 6 — составы перерабатываемых пород без ила. Результаты расчетов также приведены в табл. 3.

Для того чтобы определить извлечение калия в продукте и выходы продукта, промытых илов и отвала для пород, представленных в табл. 3, применяем следующий способ.

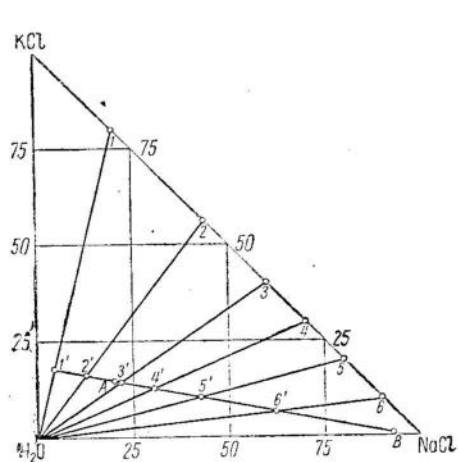


Рис. 4. График для расчетов переработки силвинита с илами по II варианту

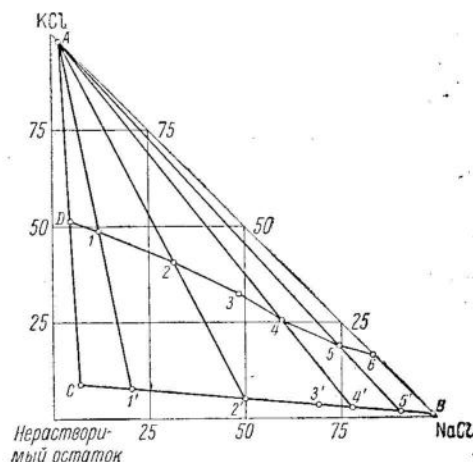


Рис. 5. График для расчетов выходов и извлечения при переработке силвинита по I варианту

Принимая сумму $KCl + NaCl + \text{нерастворимый остаток}$ равной 100%, изображаем составы пород точками внутри треугольника с вершинами: нерастворимый остаток, KCl и $NaCl$ (рис. 5). Это будут точки 1, 2, 3, 4, 5 и 6. Составы сухой массы продукта, промытых илов и отвала соответственно характеризуются точками *A*, *C* и *B*. Соединяя прямую точки *A* и *C* и продолжая прямую 2 — 1 до пересечения с прямой *AC*, находим точку *D*, изображающую приблизительно состав породы, при переработке которой получают только промытые илы и продукт с содержанием 98% KCl (для случая максимума илов, позволяющих применить I вариант переработки).

При переработке 1 т силвинита состава *D* получаем:

$$1,00 \frac{\text{отрезок } CD}{\text{отрезок } AC} = 0,477 \text{ т сухого продукта}$$

$$1,00 \frac{\text{отрезок } AD}{\text{отрезок } AC} = 0,523 \text{ т сухой массы промытых илов}$$

Поскольку в сухом продукте содержится 98% KCl , а в сухой массе промытых илов 9,1% KCl , то извлечение хлористого калия составит:

	в т	в %
В продукт	$0,477 \cdot 0,98 = 0,467$	90,7
В промытые илы	$0,523 \cdot 0,091 = 0,048$	9,3
Сумма	0,515	100,0

Состав 1 распадается на сухой продукт *A* и состав *I'*, представляющий смесь отвала *B* и промытых илов *C*.

Из 1 т силвинита 1 получится

$$1,00 \frac{\text{отрезок } I-I'}{\text{отрезок } I'-A} = 0,450 \text{ т сухого продукта}$$

$$1,00 \frac{\text{отрезок } I-A}{\text{отрезок } I'-A} = 0,550 \text{ т сухой массы состава } I'$$

$$0,550 \frac{\text{отрезок } I'-C}{\text{отрезок } BC} = 0,081 \text{ т сухого отвала}$$

$$0,550 \frac{\text{отрезок } I'-B}{\text{отрезок } BC} = 0,469 \text{ т сухой массы промытых илов}$$

Отсюда, зная, что в сухом отвале содержится 0,9% KCl , находим распределение хлористого калия в процессе:

	в т	в %
В продукте	$0,450 \cdot 0,98 = 0,443$	91,0
В отвале	$0,081 \cdot 0,009 = 0,001$	0,2
В промытых илах	$0,469 \cdot 0,091 = 0,043$	8,8
Сумма	0,487	100,0

Аналогичным образом проводим расчеты и для других случаев, приведенных в табл. 3. Их результаты представлены в табл. 4.

Переработка силвинитов по II варианту на продукт с содержанием 98% KCl в известных пределах составов вполне возможна, но эта переработка связана с излишним оборотом щелоков и, стало быть, с увеличением расхода тепла на их подогрев. Между тем основная масса вырабатываемого хлористого калия используется в качестве удобрения, поэтому совершенно не обязательно получать продукт с 98% KCl , так как и продукт с 90% KCl является качественным удобрением.

Таким образом, если породу нельзя переработать на продукт с 98% KCl , но можно переработать на продукт с 94% KCl , то процесс нужно вести без усложнения его излишним оборотом щелоков, и только в случае невозможности работы без промежуточной кристаллизации галита следует применить последнюю.

Для определения количества щелока-растворителя и его составляющих, которые затрачиваются на растворение 1 т силвинита, перерабатываемого по I варианту, поступаем следующим образом.

Извлечение KCl и выход продукта и отходов при переработке пород с максимальным содержанием илов (в вес. %)

I вариант										II вариант									
состав породы					выход сухих веществ					состав породы					выход сухих веществ				
KCl	NaCl	нерастворимый остаток	продукт	отвал	промывные илы	продукт	отвал	промывные илы	сумма	KCl	NaCl	нерастворимый остаток	продукт	отвал	промывные илы	продукт	отвал	промывные илы	сумма
Продукт с 98% KCl										Продукт с 90% KCl									
51,3	4,7	44,0	47,7	—	52,3	90,7	—	9,3	100,0	18,8	9,0	71,2	16,2	0,0	83,8	73,0	0,0	27,0	100,0
48,7	12,1	39,2	45,0	8,1	46,9	91,0	0,2	8,8	100,0	18,5	14,4	67,1	14,9	6,1	79,0	72,5	0,5	27,0	100,0
40,7	31,6	27,7	38,3	28,7	33,0	92,0	0,6	7,4	100,0	16,5	24,8	58,7	13,3	17,4	69,3	72,7	1,2	26,5	100,0
32,4	48,3	19,3	30,6	47,0	22,4	92,5	1,3	6,2	100,0	14,5	33,8	51,7	11,7	27,5	60,8	71,7	1,7	26,6	100,0
25,5	59,7	14,8	24,2	58,7	17,2	91,9	2,1	6,0	100,0	11,6	46,5	41,9	9,0	41,5	49,5	69,4	3,2	27,4	100,0
18,7	74,8	6,5	17,8	74,6	7,6	92,7	3,7	3,6	100,0	7,1	64,1	28,8	4,8	61,4	33,8	61,6	7,9	30,5	100,0
16,5	83,5	0,0	15,6	84,4	—	95,0	5,0	0,0	100,0	4,6	95,4	0,0	4,2	95,8	0,0	81,3	18,7	0,0	100,0
Продукт с 94% KCl										Продукт с 90% KCl									
39,5	6,5	54,0	36,0	0,0	64,0	85,4	0,0	14,6	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
38,4	9,6	52,0	34,7	3,2	62,1	85,2	0,1	14,7	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
32,8	25,2	42,0	29,5	20,2	50,3	85,4	0,6	14,0	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
26,7	40,3	33,0	24,0	36,2	39,8	85,2	1,2	13,6	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22,4	52,2	25,4	20,6	49,3	30,1	85,8	2,0	12,2	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16,5	66,3	17,2	14,7	64,6	20,7	84,8	3,6	11,6	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9,7	90,3	0,0	9,8	90,2	0,0	91,9	8,1	0,0	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Согласно пересчету данных табл. 1 находим, что на 1 т KCl в конечном продукте получается 6,480 т маточного щелока с температурой 25°, что составляет:

$$6,480 \cdot 0,98 = 6,35 \text{ т маточного щелока на 1 т продукта с 98 \% KCl}$$

$$6,480 \cdot 0,94 = 6,19 \text{ т маточного щелока на 1 т продукта с 94 \% KCl}$$

Расход воды на промывку отвала и продукта равен, как уже было указано, 10 и 20% от веса получаемого вещества.

Наконец, при промывке илов получается 3,10 т промывных вод на 1 т сухого нерастворимого остатка (илов).

Из 1 т перерабатываемой породы следующего состава: KCl — 32,8%, NaCl — 25,2%, нерастворимый остаток — 42,0%, согласно табл. 4, получается 295 кг продукта с 94% KCl, 202 кг сухого отвала и 503 кг сухого промытого ила (содержащего 83,9% нерастворимого остатка).

В этом случае количество маточного щелока равно

$$0,295 \cdot 6,19 = 1,83 \text{ т/т породы}$$

Количество воды, затрачиваемой на промывку отвала, составит

$$\frac{0,202 \cdot 0,1}{0,945} = 0,02 \text{ т/т породы}$$

так как в отвале содержится 5,5% H₂O и 94,5% солей.

Количество промывных вод илов равно

$$0,503 \cdot 0,839 \cdot 3,1 = 1,31 \text{ т/т породы}$$

Таким образом, на 1 т породы требуется щелока-растворителя

$$1,83 + 0,02 + 1,31 = 3,16 \text{ т}$$

При переработке силвинита по II варианту на 1 т KCl в продукции получается 16,38 т маточного щелока, или 14,75 т на 1 т продукта с 90% KCl.

На 1 т нерастворимого остатка (илов) получается 3,10 т промывных вод; на промывку 1 т отвала затрачивается 100 кг воды.

Отсюда, на основании данных табл. 5 находим количество щелока-растворителя на 1 т породы.

Составленные нами таблицы используются для построения диаграмм, позволяющих решить ряд вопросов производства на основании анализа руды и небольшого испытания. * Испытание должно установить, какая часть нерастворимого остатка переходит в отвал и какая часть образует илистые шламы. Так как в процессе переработки большая часть NaCl не растворяется, то, очевидно, нерастворимый остаток в отвале можно рассматривать как NaCl (это упрощает пользование диаграммами и таблицами). Так же следует рассматривать и KCl, остающийся нерастворенным.

* Диаграммы построены путем интерполяции табличных данных.

Количество щелок-растворителя и его составляющих на 1 т перерабатываемого сырья с максимальным содержанием илов (в т, округлено до 0,01 т)

I вариант										II вариант									
состав породы, вес. %					вода на промывку отвала	вода на промывку промывных	маточный щелок	щелок-растворитель	состав породы, вес. %			вода на промывку отвала	промывные воды илов	маточный щелок	щелок-растворитель				
KCl	NaCl	нерастворимый остаток							NaCl	нерастворимый остаток									
Продукт с 98% KCl										Продукт с 90% KCl									
51,3	4,7	44,0	0,00	0,10	1,36	3,03	4,49	19,8	9,0	71,2	0,00	2,21	2,39	4,60					
48,7	12,1	39,2	0,01	0,10	1,22	2,86	4,19	18,5	14,4	67,1	0,01	2,08	2,20	4,29					
40,7	31,6	27,7	0,03	0,08	0,86	2,43	3,40	16,5	24,8	58,7	0,02	1,83	1,96	3,81					
32,4	48,3	19,3	0,05	0,06	0,58	1,94	2,63	14,5	33,8	51,7	0,03	1,60	1,73	3,36					
25,5	59,7	14,8	0,06	0,05	0,45	1,54	2,10	11,6	46,5	41,9	0,04	1,31	1,33	2,70					
18,7	74,8	6,5	0,08	0,04	0,20	1,13	1,45	7,1	64,1	28,8	0,07	0,89	0,71	1,67					
16,5	83,5	0,0	0,09	0,03	0,00	0,99	1,11	4,6	95,4	0,0	0,10	0,00	0,62	0,72					
Продукт с 94% KCl										Продукт с 90% KCl									
39,5	6,5	54,0	0,00	—	1,66	2,23	3,89	—	—	—	—	—	—	—					
38,4	9,6	52,0	0,00	—	1,60	2,15	3,75	—	—	—	—	—	—	—					
32,8	25,2	42,0	0,02	—	1,31	1,83	3,15	—	—	—	—	—	—	—					
26,7	40,3	33,0	0,04	—	1,03	1,49	2,56	—	—	—	—	—	—	—					
22,4	52,2	25,4	0,05	—	0,78	1,28	2,11	—	—	—	—	—	—	—					
16,5	66,3	17,2	0,07	—	0,54	0,91	1,52	—	—	—	—	—	—	—					
9,7	90,3	0,0	0,10	—	0,00	0,61	0,71	—	—	—	—	—	—	—					

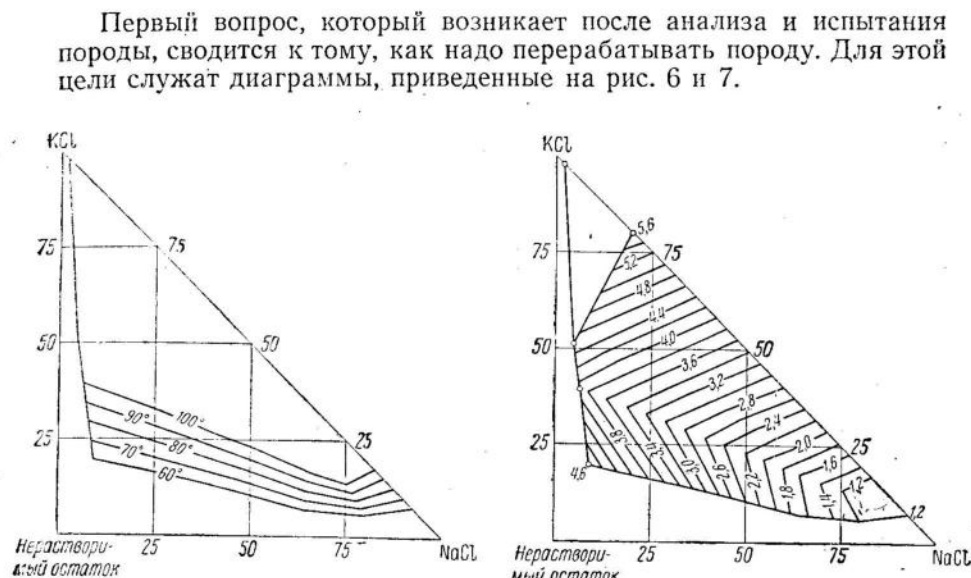


Рис. 6. Температуры щелока, поступающего в вакуум-кристаллизаторы

Рис. 7. Отношение Ж:Т при растворении

На рис. 6 в виде изолиний даны температуры горячего щелока, направляемого на вакуум-кристаллизацию. Большую часть диаграм-

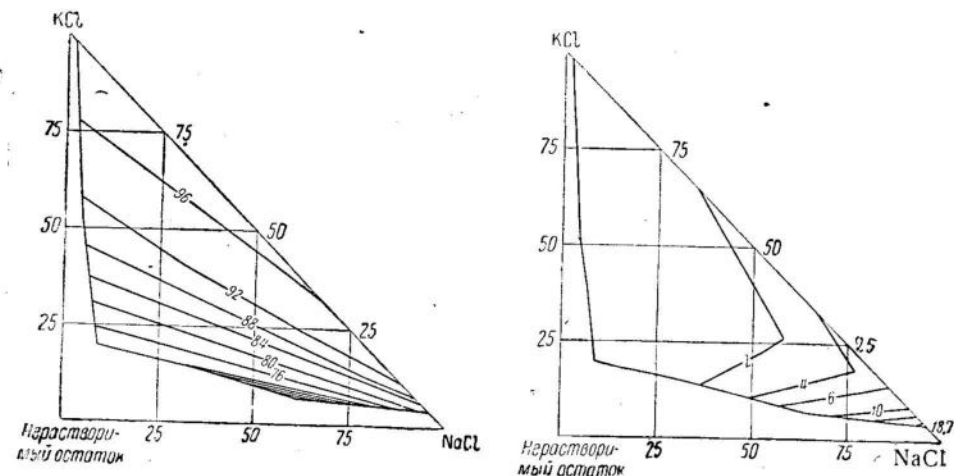


Рис. 8. Изолинии извлечения KCl в продукт

Рис. 9. Изолинии извлечения KCl в отвал

мы занимает область температуры 100°. Очевидно, породы, фигуративные точки состава которых лежат в этой области, надо перерабатывать по I варианту, если Ж:Т при растворении не менее 1,25.

Часть диаграммы занята изолиниями 90, 80, 70 и 60°. Это — область фигуративных точек состава пород, которые следует перерабатывать

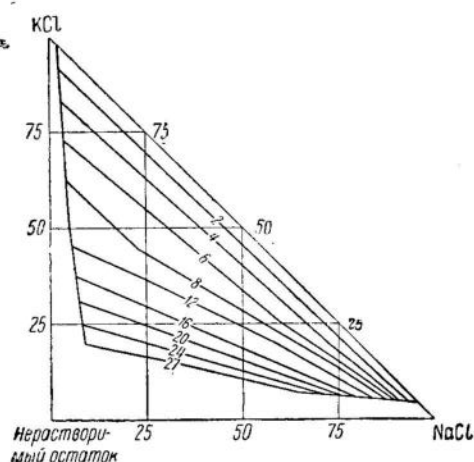


Рис. 10. Изолинии извлечения KCl в промытые илы

с предварительной кристаллизацией галита, охлаждая горячий осветленный щелок до температур, указанных на изолиниях.

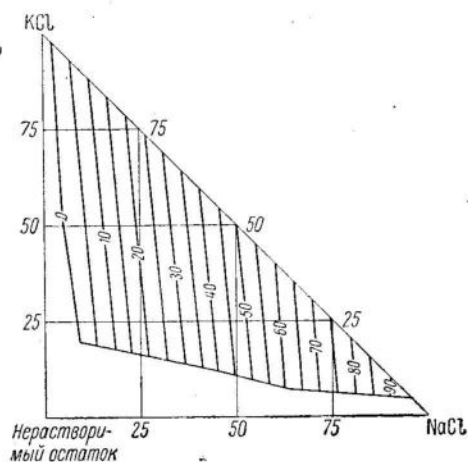


Рис. 12. Изолинии выхода отвала в пересчете на сухое вещество (в % от веса породы)

На рис. 7 показаны изолинии Ж : Т при растворении, что позволяет проверить возможность осуществления растворения породы при выбранных условиях.

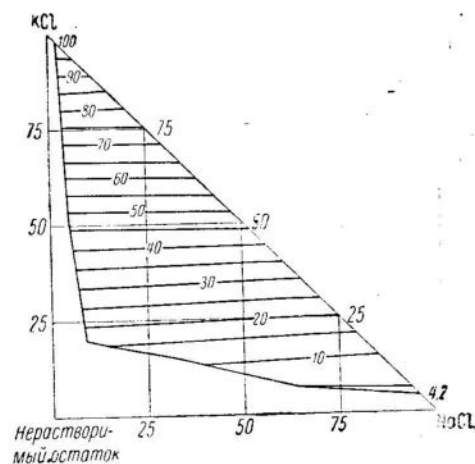


Рис. 11. Изолинии выхода сухого продукта (в % от веса породы)

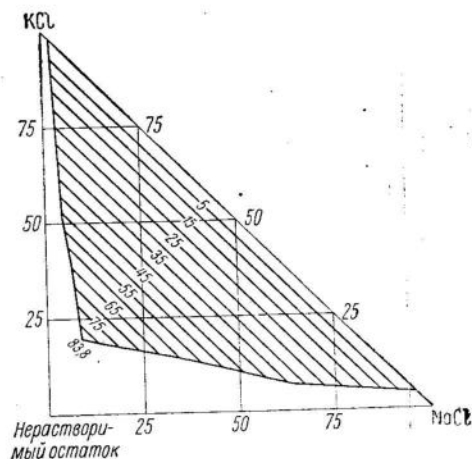


Рис. 13. Изолинии выхода промытых илов в пересчете на сухое вещество (в % от веса породы)

Таким образом, диаграммы, приведенные на рис. 6 и 7, позволяют выбрать метод переработки.

Второй вопрос — вопрос об извлечении хлористого калия в продукт и отходы — решается с помощью диаграмм, приведенных на рис. 8, 9 и 10, на которых в виде изолиний показано извлечение KCl в продукт, отвал и промытые илы.

Третий вопрос — вопрос о выходах продукта, отвала и промытых илов в пересчете на сухое вещество — решается с помощью диаграмм, приведенных на рис. 11, 12 и 13, на которых в виде изолиний показан выход (в % от веса породы).

На диаграмме рис. 14 в виде изолиний показано содержание KCl в готовой продукции (в % к сухому веществу).

Таким образом, последние шесть диаграмм позволяют решить вопрос об извлечении KCl и количествах продукта, отвала и промытых илов, получаемых при переработке сильвинита.

Отсюда следует, что небольшое предварительное испытание сильвинита может дать представление о методах его переработки.

ВЫВОДЫ

1. На основании анализа и опыта по распределению илов при растворении можно получить представление о методах переработки сильвинита, а также о количествах и составах получаемых из него продукта, отвала и промытых илов.

2. Указанная цель достигается путем нанесения фигуративной точки состава сильвинита на специальные диаграммы, построенные автором.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Здановский, Е. И. Ляховская, Р. Э. Шлеймович. Справочник по растворимости солевых систем, т. I, Госхимиздат, 1953.

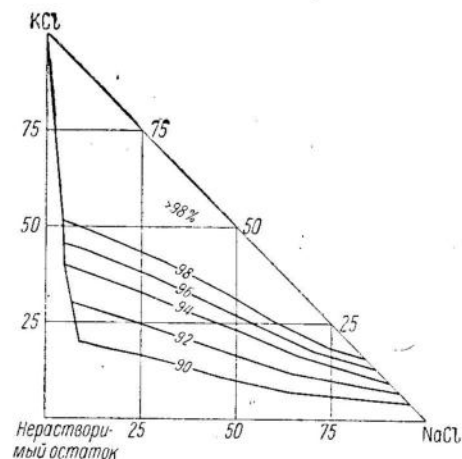


Рис. 14. Содержание KCl в продукте, получаемом при переработке сильвинита

А. Б. Здановский

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ ПРОХОЖДЕНИЯ ЩЕЛОКА И ПОРОДЫ ЧЕРЕЗ БАРАБАНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

В производственной практике для растворения калийных пород применяются как шнековые, так и барабанные растворители. При этом выщелачивание солей в значительной мере зависит от времени соприкосновения грубоизмельченной породы со щелоком в условиях заводского перемешивания. Поэтому установление скоростей прохождения жидкого и твердого материала в промышленных аппаратах при различных нагрузках и соотношениях Ж:Т представляет несомненный интерес.

В данной статье освещаются результаты определения времени пребывания щелока и породы в барабанных растворителях химической фабрики Калужского калийного комбината. Опытный материал был собран в связи с общим обследованием работы фабрики бригадой ВНИИГ в содружестве с работниками комбината под руководством старшего научного сотрудника ВНИИГ А. Г. Злобинского, начальника технического отдела комбината Н. С. Спирина и старшего научного сотрудника ВНИИГ А. Б. Здановского. По данному разделу работы непосредственное участие принимали сотрудники: Е. И. Ляховская, А. И. Великанов, Б. Н. Зельвянский и М. И. Фомина.

Лабораторные опыты показали, что для определения времени прохождения щелока в присутствии большого количества ила пригодными являются щелочные соли азотной кислоты (NaNO_3), не взаимодействующие с илом и железными стенками барабана. Не пригодными для нашей работы оказались анилиновые краски и чернила, взаимодействующие с илом, а также медный купорос, вступающий в обменную реакцию с железными стенками барабана.

Для определения относительных количеств иона NO_3^- в щелоках был использован реактив Лунге [1], приготовляемый из 0,5 г дифениламина, 100 см³ H_2SO_4 и 20 см³ воды. При приливании щелока, содержащего NO_3^- , к вышеуказанному реактиву в месте соприкосновения наблюдается синее окрашивание.

Реактив Лунге, как указывается в литературе, дает в высшей степени чувствительную реакцию на NO_3^- . Применялся он только при качественном анализе. Однако лабораторные исследования по-

казали, что этот реактив пригоден и для количественных колориметрических определений очень малых содержаний NO_3^- в растворах. Для этого в охлажденные пробирки с одинаковыми, но очень малыми объемами испытуемых растворов (3 капли) с переменным содержанием NO_3^- прибавляют охлажденный дифениламиноый реактив до постоянной синей окраски (после взбалтывания смесей). Относительные количества NO_3^- в разных пробах устанавливают колориметрически — по уровню одноцветных растворов в пробирках.

В наших опытах к потоку щелока и породы у входа в барабанный растворитель одновременно добавляли 10 л раствора, содержащего около 6 кг NaNO_3 . У выхода из растворителя через определенные промежутки времени отбирали пробы пульпы. После охлаждения проб щелок отфильтровывали и испытывали на содержание в нем NO_3^- .

В табл. 1 и на рис. 1 представлены данные, характеризующие найденное указанным способом изменение содержания NO_3^- в пробах щелоков, отобранных в разное время.

ТАБЛИЦА 1
Изменение содержания NO_3^- в щелоках, отобранных в разное время

τ , мин.	Уровни одинаково окрашенных растворов			$\frac{dQ}{d\tau}$	τ , мин.	Уровни одинаково окрашенных растворов			$\frac{dQ}{d\tau}$
	первый опыт	второй опыт	среднее из двух определений			первый опыт	второй опыт	среднее из двух определений	
1. $Q_1 = 97 \text{ м}^3/\text{час}$, $M_1 = 39 \text{ т/час}$									
2	0	0	0	0	6,25	125	—	125	22,8
3	15	15	15	3,0	7,25	150	150	150	27,4
4	90	90	90	17,9	8,25	—	100	100	18,3
5	150	190	170	33,8	10,25	40	—	40	7,3
6	100	100	100	19,9	12,25	—	10	10	1,8
7	100	50	70	13,9	15,25	0	0	0	0
8	70	10	40	8,0	3. $Q_3 = 55 \text{ м}^3/\text{час}$, $M_3 = 17 \text{ т/час}$				
10	5	—	5	1,0	3	Следы	1	1	0,1
12	0	—	0	0	4	—	5	5	0,6
2. $Q_2 = 63 \text{ м}^3/\text{час}$, $M_2 = 34 \text{ т/час}$									
2,25	—	0	0	0	5	30	20	25	3,0
3,25	—	5	5	0,9	6	65	80	75	8,3
4,25	20	—	20	3,7	7	100	120	110	13,7
5,25	70	60	65	11,9	8	150	150	150	17,8
					9	—	140	140	16,7
					12	—	70	70	8,3
					15	25	30	28	3,3

Примечание: τ — время с момента загрузки реактива в растворитель, Q — объем щелока, M — количество сальвинита, $\frac{dQ}{d\tau}$ — производная при условии, что суммарное $Q = \int \left(\frac{dQ}{d\tau} \right) d\tau = 100$.

Приведенные на рис. 1 кривые характеризуют распределение поступающего на растворение щелока (содержащего NaNO_3) во вре-

мени при выходе из барабанного растворителя. С помощью этого рисунка мы можем получить интегральные кумулятивные кривые распределения (в %) количеств Q щелока относительно времени τ .

Для построения названных кривых предварительно находят значения Q из относительных количеств $dQ/d\tau$ щелоков (с NO_3), отобранных в разное время τ , по формуле

$$Q = \int_0^{\tau} \left(\frac{dQ}{d\tau} \right) d\tau \quad (1)$$

при соблюдении условия, что $Q = 100$ при $\tau = \infty$. Эту задачу ре-

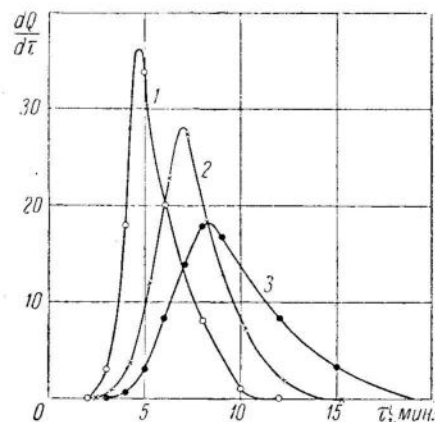


Рис. 1. Кривые распределения NO_3 в щелоках, отобранных в разное время при нагрузках:

1— $Q_1=97 \text{ м}^3/\text{час}$, $M_1=39 \text{ т/час}$; 2— $Q_2=63 \text{ м}^3/\text{час}$, $M_2=34 \text{ т/час}$; 3— $Q_3=55 \text{ м}^3/\text{час}$, $M_3=17 \text{ т/час}$

Искомое время пребывания щелока в барабанном растворителе при трех разных нагрузках породы и щелока определяется формулой

$$\tau_{\Sigma} = \frac{1}{100} \int_0^{Q=100} \tau \cdot dQ \quad (2)$$

Практически это время находят графическим интегрированием, т. е. определением площади, заключенной между кривой Q (объемн. % щелока), осью ординат и абсциссами при значениях $Q=0$ и $Q=100$ на рис. 2.

Расчет показывает, что время прохождения щелока через барабанный растворитель, имеющий длину 12 м и диаметр 1,6 м, при нагрузках: 1) $Q_1=97 \text{ м}^3/\text{час}$ и $M_1=39 \text{ т/час}$, 2) $Q_2=63 \text{ м}^3/\text{час}$ и $M_2=34 \text{ т/час}$, 3) $Q_3=55 \text{ м}^3/\text{час}$ и $M_3=17 \text{ т/час}$ равно соответственно 5,2; 7,1 и 9,2 мин.

При обследовании барабанных растворителей на химической фабрике Калужского комбината бригада ВНИИГ проводила одновременные наблюдения за скоростью прохождения через растворитель как жидкого, так и твердого материала.

В технической литературе [2] имеется указание на возможность применения мелкоизмельченного кирпича для определения времени пребывания измельченного силвинита в промышленном растворителе. Поэтому нами для указанной цели был использован красный кирпич с объемным весом около 2, близким к плотности галита (2,17) и силвина (1,97—1,99).

ТАБЛИЦА 2
Данные по распределению одновременно загруженного щелока (с NaNO_3) относительно времени выхода его из барабанного растворителя

$Q_1=97 \text{ м}^3/\text{час}$, $M_1=39 \text{ т/час}$		$Q_2=63 \text{ м}^3/\text{час}$, $M_2=34 \text{ т/час}$		$Q_3=55 \text{ м}^3/\text{час}$, $M_3=17 \text{ т/час}$	
мин.	% щелока	мин.	% щелока	мин.	% щелока
2	0,0	2	0	3	0
3	3,0	3	0,5	4	0,7
4	20,6	4	3,2	5	3,5
5	54,0	5	11,5	6	9,5
6	73,6	6	29,0	7	21,6
7	87,2	7	55,0	8	38,6
8	95,1	8	73,4	9	53,9
9	99,0	9	85,2	10	66,4
10	99,9	10	92,7	11	76,2
10,5	100,0	11	97,0	12	83,9
—	—	12	99,2	13	89,6
—	—	13	99,8	14	93,8
—	—	14	100,0	15	96,8
—	—	—	—	16	98,7
—	—	—	—	17	99,7
—	—	—	—	18	99,9
—	—	—	—	18,5	100,0

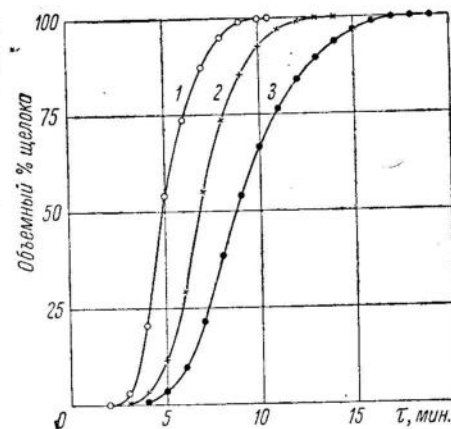


Рис. 2. Кумулятивная кривая количественного распределения щелока относительно времени его выхода из растворителя при нагрузках:

1— $Q_1=97 \text{ м}^3/\text{час}$, $M_1=39 \text{ т/час}$; 2— $Q_2=63 \text{ м}^3/\text{час}$, $M_2=34 \text{ т/час}$; 3— $Q_3=55 \text{ м}^3/\text{час}$, $M_3=17 \text{ т/час}$

При проведении последних опытов в барабанный растворитель загружали (одновременно с раствором NaNO_3) около 80 кг измельченного (на соломельнице) кирпича, из которого были удалены фракции $< 1 \text{ мм}$. При выходе из растворителя через определенные промежутки времени пульпу отбирали в отдельные стаканы. Щелок вместе со взвешенным илом сливали, а крупный отвал раза 2—3 быстро отмывали раствором, содержащим 200 г/л NaCl . После этого отвалы хорошо сохранялись под слоем раствора. В дальнейшем отвалы отжимали, просушивали и взвешивали. Кирпич от различных солей отделяли путем растворения отвала в растворе HCl (5—10%) с последующим отбором пинцетом сравнительно небольшого количества нерастворившихся частиц силвинита.

Первичные опытные данные по скорости прохождения кирпича через один и два последовательно работающих растворителя представлены в табл. 3 и 4 и на рис. 3 и 4.

ТАБЛИЦА 3

Изменение содержания кирпича в пульпах, отобранных в разное время с одного барабанного растворителя

$Q_1 = 97 \text{ м}^3/\text{час},$ $M_1 = 39 \text{ т/час}$			$Q_2 = 63 \text{ м}^3/\text{час},$ $M_2 = 34 \text{ т/час}$			$Q_3 = 55 \text{ м}^3/\text{час},$ $M_3 = 17 \text{ т/час}$		
$\tau, \text{ мин.}$	г кирпича на 100 г отвала	$\frac{dM}{d\tau}$	$\tau, \text{ мин.}$	г кирпича на 100 г отвала	$\frac{dM}{d\tau}$	$\tau, \text{ мин.}$	г кирпича на 100 г отвала	$\frac{dM}{d\tau}$
—	—	—	1,8	0	0	1,5	0	0
1,8	0,15	0,6	2,8	0,07	0,1	2,5	0,17	0,2
2,8	1,54	6,0	3,8	0,98	2,0	3,5	0,36	0,4
3,8	3,69	14,4	4,8	3,57	(6,2)	4,5	2,48	2,5
4,8	5,73	22,4	5,8	5,63	(12,2)	5,5	6,55	6,5
5,8	5,76	22,5	6,8	7,87	16,3	6,5	10,13	10,0
6,8	3,58	14,0	7,8	8,11	16,8	11,5	8,93	8,9
7,8	2,37	9,3	9,8	5,07	10,5	14,5	5,52	5,5
9,8	0,58	2,3	11,8	2,18	4,5	19,5	1,34	1,3
11,8	0,04	0,15	14,8	0,84	1,7	24,5	0,25	0,2
14,8	0	0	19,8	0,05	0,1	29,5	0,03	0
						30,0	0	0

Примечание. $\frac{dM}{d\tau}$ — производная при условии, что суммарное $M = \int_0^\infty \left(\frac{dM}{d\tau} \right) d\tau = 100$.

ТАБЛИЦА 4

Изменение содержания кирпича в пульпах, отобранных в разное время с двух последовательно работающих барабанных растворителей при нагрузке щелока $Q_4 = 100 \text{ м}^3/\text{час}$ и породы $M_4 = 32 \text{ т/час}$

I растворитель			II растворитель		
$\tau, \text{ мин.}$	г кирпича на 100 г отвала	$\frac{dM}{d\tau}$	$\tau, \text{ мин.}$	г кирпича на 100 г отвала	$\frac{dM}{d\tau}$
1	0	0	2,9	0	0
1,9	1,71	2,9	3,9	0,02	0
3,9	11,60	19,6	7,9	2,25	3,0
5,9	10,95	18,5	9,9	7,97	10,5
6,9	7,25	12,2	11,9	11,12	14,7
7,9	4,62	7,8	13,9	7,93	10,5
8,9	2,76	4,7	15,9	3,74	5,0
9,9	0,77	(1,7)	17,9	2,06	(2,9)
11,9	0,15	0,3	19,9	1,47	(1,7)
14,9	0,04	0	23,9	0,22	0,3
19,9	0,08	0	30,9	0	0
25,0	0	0			

Следует отметить, что для получения сравнимых данных при переменных нагрузках следует прибавлять как реактивы (NaNO_3), так и молотый кирпич в количествах, пропорциональных нагрузке растворителя и силвинита.

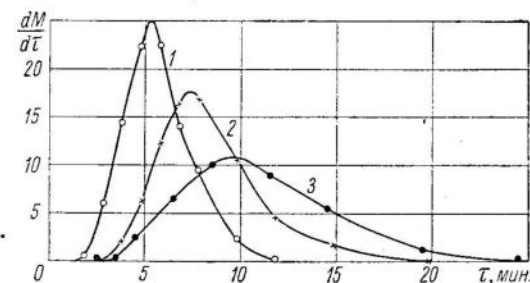


Рис. 3. Кривые распределения кирпича в пульпах, отобранных в разное время при нагрузках:
1 — $Q_1 = 97 \text{ м}^3/\text{час}, M_1 = 39 \text{ т/час}$; 2 — $Q_2 = 63 \text{ м}^3/\text{час}, M_2 = 34 \text{ т/час}$; 3 — $Q_3 = 55 \text{ м}^3/\text{час}, M_3 = 17 \text{ т/час}$

При соблюдении этого правила первичные кривые распределения щелоков и породы относительно времени будут располагаться на графиках более закономерно.

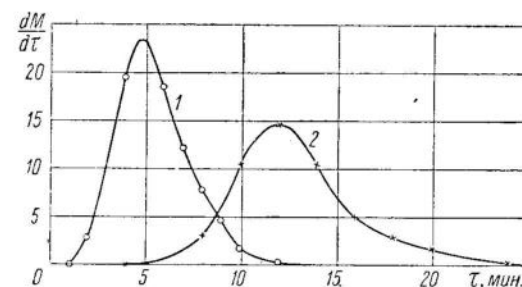


Рис. 4. Кривые распределения кирпича относительно времени при двух последовательно работающих растворителях при нагрузке $Q_4 = 100 \text{ м}^3/\text{час}$ и $M_4 = 32 \text{ т/час}$:
1 — кривая распределения после I растворителя;
2 — кривая распределения после I и II растворителей

Методика обработки первичных данных для твердого материала аналогична изложенной ранее для жидкого материала.

В табл. 5 и на рис. 5 приведены рассчитанные по формуле

$$M = \int_0^\infty \left(\frac{dM}{d\tau} \right) d\tau \quad (3)$$

данные, характеризующие кумулятивные кривые распределения количеств кирпича M (в вес. %), а следовательно и одновременно загруженной породы относительно времени выхода их из растворителя.

ТАБЛИЦА 5

Данные по распределению одновременно загруженного кирпича относительно времени выхода его из барабанного растворителя

$Q_1 = 97 \text{ м}^3/\text{час}$ $M_1 = 39 \text{ Т/час}$		$Q_2 = 63 \text{ м}^3/\text{час}$ $M_2 = 34 \text{ Т/час}$		$Q_3 = 55 \text{ м}^3/\text{час}$ $M_3 = 17 \text{ Т/час}$		I растворитель		II растворитель	
τ , мин.	кирпич, %	τ , мин.	кирпич, %	τ , мин.	кирпич, %	τ , мин.	кирпич, %	τ , мин.	кирпич, %
1	0	2	0	3	0,2	1	0	4	0
2	1,0	3	0,2	4	1,6	2	3,2	5	0,4
3	7,7	4	1,6	5	5,4	3	14,2	6	1,4
4	22,8	5	10,1	6	11,4	4	33,2	7	3,3
5	48,3	6	23,3	7	19,6	5	53,2	8	7,1
6	71,3	7	40,8	8	29,7	6	71,7	9	14,6
7	86,0	8	57,2	9	41,4	7	85,2	10	26,6
8	94,4	9	70,4	10	53,1	8	92,8	11	42,8
9	97,8	10	79,9	11	63,5	9	97,5	12	58,8
10	99,1	11	86,2	12	72,6	10	98,8	13	71,1
11	99,7	12	90,4	13	80,2	11	99,4	14	80,5
12	99,9	13	93,6	14	86,6	12	99,7	15	87,6
13	100,0	14	95,9	15	91,5	13	99,9	16	93,2
—	—	15	97,6	16	95,3	14	100,0	17	96,5
—	—	16	98,6	17	97,6	—	—	18	98,4
—	—	17	99,3	18	98,9	—	—	19	99,4
—	—	18	99,7	19	99,5	—	—	20	99,7
—	—	19	99,9	20	99,8	—	—	21	99,9
—	—	20	100,0	21	99,9	—	—	22	100,0
—	—	—	—	22	100	—	—	—	—

Согласно формуле

$$\tau_{\Sigma} = \frac{1}{100} \int_0^{M=100} \tau dM \quad (4)$$

и опытными данными (табл. 5), при последовательной работе двух барабанных растворителей кирпич проходит через I растворитель в среднем в течение 5 мин., а через I и II растворители — в течение 11,7 мин. Удлинение времени с 10 до 11,7 мин. связано с прохождением материалов через коммуникации между двумя растворителями.

В табл. 6 сведены результаты расчетов времени пребывания щелока и породы в одном барабанном растворителе при различных нагрузках. Из них следует, что 1) время τ_{Σ} прохождения щелока и

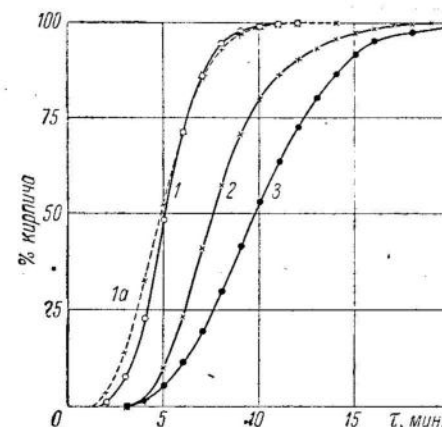


Рис. 5. Кумулятивная кривая распределения кирпича относительно времени его выхода из растворителя при нагрузках:

1 — $Q_1 = 97 \text{ м}^3/\text{час}$, $M_1 = 39 \text{ Т/час}$; 1а — $Q_1 = 100 \text{ м}^3/\text{час}$, $M_1 = 32 \text{ Т/час}$; 2 — $Q_2 = 63 \text{ м}^3/\text{час}$; $M_2 = 34 \text{ Т/час}$; 3 — $Q_3 = 55 \text{ м}^3/\text{час}$; $M_3 = 17 \text{ Т/час}$

породы через барабанный растворитель, имеющий продольные ребра и поперечные перегородки, при скорости вращения 18 об/мин

ТАБЛИЦА 6

Результаты расчетов времени пребывания щелока и породы ($d = 2,1$) в одном барабанном растворителе при различных нагрузках

Нагрузка V					Время τ_{Σ} , мин.			
щелок		порода		$V_{\Sigma}, \text{м}^3/\text{мин}$	щелок	порода	среднее	$\tau_{\Sigma} V_{\Sigma}, \text{м}^3$
$\text{м}^3/\text{час}$	$\text{м}^3/\text{мин}$	Т/час	$\text{м}^3/\text{мин}$					
55	0,92	17	0,13	1,05	9,2	10,1	9,7	10,2
63	1,05	34	0,27	1,32	7,1	8,1	7,6	10,0
97	1,62	39	0,31	1,93	5,2	5,2	5,2	10,0
100	1,67	32	0,25	1,92	—	5,0	5	9,6
Среднее								10,0

практически одинаково; 2) с увеличением общей нагрузки V_{Σ} время τ_{Σ} уменьшается при соблюдении постоянства произведения

$$\tau_{\Sigma} \cdot V_{\Sigma} = 10 \text{ м}^3$$

Значение произведения, равное 10 м^3 , отвечает фактическому объему, занимаемому породой и щелоком в действующем барабанном растворителе.

Рабочий уровень h твердого и жидкого материалов в барабанном растворителе можно рассчитать по формуле

$$V_{\Sigma} = L \left[R^2 \arccos \frac{R-h}{R} - (R-h) \sqrt{h(2R-h)} \right] \quad (6)$$

где V_{Σ} — общая нагрузка, равная 10 м^3 ;

L — длина растворителя, равная 12 м ;

R — радиус барабана, равный $0,8 \text{ м}$.

При заданных значениях V_{Σ} , L и R уровень $h = 0,69 \text{ м}$.

Из общего объема барабанного растворителя объем загружаемого щелока и породы занимает $\frac{10}{24} \cdot 100 = 41,7\%$.

Одинаковые скорости прохождения твердого и жидкого материалов через барабанный растворитель подтверждаются также данными ситового анализа проб кирпича, отобранных в разное время. Эти данные при нагрузке $Q_1 = 97 \text{ м}^3/\text{час}$ и $M_1 = 39 \text{ т/час}$ приведены в табл. 7. Аналогичные результаты были получены с сухим и предварительно намоченным кирпичом и при других нагрузках ($Q_3 = 55 \text{ м}^3/\text{час}$ и $M_3 = 17 \text{ т/час}$, $Q_4 = 100 \text{ м}^3/\text{час}$ и $M_4 = 32 \text{ т/час}$).

ТАБЛИЦА 7

Распределение кирпича по фракциям в пробах, отобранных в разное время при выходе из растворителя при нагрузке

$Q_1 = 97 \text{ м}^3/\text{час}$ и $M_1 = 39 \text{ т/час}$

τ, мин.	Распределение кирпича по фракциям, %				
	>5 мм	3-5 мм	2-3 мм	1-2 мм	<1 мм
—	4,5*	31,5*	16,6*	44,6*	2,8*
2,8	0	33,4	25,2	39,4	2,0
3,8	0	34,4	22,0	40,4	2,1
4,8	2,5	30,5	17,7	46,1	3,2
5,8	4,8	31,2	16,7	44,3	3,0
6,8	2,5	23,9	19,3	51,0	3,3
7,8	7,0	30,9	15,6	44,0	3,3
9,8	0	19,8	27,9	50,3	2,1
Среднее	2,4	30,4	20,1	45,0	2,9

* Данные относятся к измельченному кирпичу в момент загрузки.

В условиях части наиболее крупных кристаллов сильвина не успевает полностью раствориться. Количественные расчеты, характеризующие неполноту растворения сильвинита, будут изложены в другой работе по кинетике растворения солей в условиях вынужденной конвекции.

ВЫВОДЫ

1. В барабанных растворителях, имеющих продольные ребра и поперечные перегородки, при скорости вращения 18 об/мин время прохождения щелока и породы практически одинаково. При этом все фракции сильвинита проходят через растворитель без нарушения однородности распределения.

2. Среднее время пребывания сильвинита и щелока в растворителе обратно пропорционально суммарному объему материалов, поступающих на растворение в единицу времени

$$\tau \cdot V_{\Sigma} = 10 \text{ м}^3$$

3. Время пребывания сильвинита в барабанном растворителе сравнительно мало и недостаточно для полного извлечения калия из породы, особенно для крупных фракций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. П. Тредвелл, В. Т. Голл. Курс аналитической химии, т. I, Качественный анализ, стр. 456, Госхимиздат, 1946.
2. А. С. Леонтичук. Калий, № 9, 32—38 (1935).

В. М. Букиштейн, Ю. Я. Каганович,
В. А. Останина, М. А. Штерн

ПОЛУЧЕНИЕ СОДЫ ВЫПАРИВАНИЕМ СОДОВЫХ РАСТВОРОВ

ВВЕДЕНИЕ

Настоящее исследование предпринято с целью проверки возможности получения соды путем выпаривания содосодержащих природных и искусственных рассолов в выпарных трубчатых аппаратах с принудительной циркуляцией.

Так как сода имеет отрицательный температурный коэффициент растворимости, то выпаривание содовых растворов в обычных аппаратах невозможно из-за неизбежной инкрустации соды на греющих поверхностях, которая приводит к резкому снижению коэффициента теплопередачи и забиванию греющих труб содой.

Свердловским НИИХИММАШ и Всесоюзным научно-исследовательским институтом галургии было доказано, что при выпаривании водных насыщенных сульфатных растворов в присутствии кристаллов, образующихся в процессе выпаривания, устраняется кристаллизация на теплопередающих поверхностях.

Поскольку растворимость карбоната натрия в воде с увеличением температуры уменьшается, то по аналогии с сульфатом натрия было допущено предположение, что наличие кристаллов соды в выпариваемом растворе также окажется надежным средством для устранения инкрустации теплопередающих поверхностей.

Получение соды выпариванием содовых растворов рассматривается как один из возможных вариантов переработки природного содового сырья.

На основании работы Г. С. Седельникова [1], изучившего растворимость в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 100° , Я. Б. Блюмберг и В. В. Тимошенко [2] произвели расчет возможных выходов чистой соды и сульфатно-содовой смеси при выпаривании содовых щелоков, полученных из содового сырья Михайловского месторождения.

При выпаривании содовых растворов под атмосферным давлением кристаллизуется моногидрат соды, дальнейшее обезвоживание

которого может быть осуществлено в барабанных сушилках. При выпаривании под давлением следует ожидать выделения безводной соды, так как по литературным данным [3, 4] при температуре выше 113° моногидрат соды переходит в безводную форму. В соответствии с намеченной схемой предусматривалось ступенчатое выпаривание содовых растворов для получения чистой соды и соды с примесью сульфата натрия.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ СОДУ

Содовое сырье Михайловского содового комбината (МСК) представлено двумя разновидностями: содой-сырцом ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) с примесью хлоридов и сульфатов натрия, добываемой в садочных бассейнах при естественном охлаждении природной рапы, и содовыми песками, содержащими преимущественно песок и в подчиненном количестве соду, и еще в меньшем количестве — сульфаты и хлориды натрия.

При горячем выщелачивании содовых песков получают содовые щелока, из которых при выпаривании можно получать чистую соду и смесь соды с сульфатом натрия.

Химический состав исходного сырья, перерабатываемого на МСК, представлен в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Химический состав содовых щелоков цеха растворения и соды-сырца МСК

Наименование	Химический состав, вес. %				
	Na_2CO_3	NaCl	Na_2SO_4	нерастворимый остаток	H_2O
Содовые щелока за 1952 г.	24,84	0,40	2,90	0,93	70,93
То же, за 1953 г.	25,38	0,39	2,17	1,15	70,91
Сода-сырец за 1952 г. . . .	32,25	0,54	4,90	0,73	61,58
То же, за 1953 г.	33,77	2,31	2,63	0,43	61,01

ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ВЫПАРИВАНИЯ СОДОВЫХ РАСТВОРОВ

Лабораторные исследования процесса выпаривания содовых растворов и последовательности кристаллизации чистой соды и ее смесей с другими солями проводили на растворах, приготовленных из чистых солей, а также на растворах, полученных растворением природной десятиводной соды, добытой на бассейном промысле МСК.

Основной задачей лабораторных опытов являлось сопоставление получаемых результатов с данными по растворимости солей в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$, изученной при 100°C . Седельниковым.

Как показали наши опыты, данные Г. С. Седельникова являются надежными и должны рассматриваться как теоретическая основа для выбора и обоснования технологической схемы получения соды выпариванием природных содовых растворов.

Опыты по выпариванию проводили в круглодонной стеклянной колбе при интенсивном перемешивании. Подогревание раствора производили на электро-воздушной бане. Температуру раствора измеряли термометром с ценой деления $0,1^\circ$. Количество испаренной воды учитывали по объему сконденсированных паров.

Составы исходных и маточных растворов и твердых фаз приведены в табл. 2.

Ход процесса выпаривания изображен на диаграмме системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 100° фигуративными точками на рис. 1. Расположение фигуративных точек состава исходных растворов в поле моногидрата соды указывает на то, что при выпаривании этих растворов первой твердой фазой будет моногидрат соды. По мере дальнейшего выпаривания воды к моногидрату соды присоединится двойная соль — беркент. Возможной конечной точкой состава раствора при выпаривании в соответствии с диаграммой будет являться тройная точка, отвечающая совместной кристаллизации трех солей: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $n\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot m\text{Na}_2\text{CO}_3$; NaCl ; состав жидкой фазы в этой точке будет оставаться постоянным до полного усыхания раствора.

Химический состав исходных и маточных растворов (лабораторные опыты)

№ опыта	Состав исходного раствора							Состав маточного раствора			
	вес. %				индексы			вес. %			
	Na_2CO_3	NaCl	Na_2SO_4	сумма солей	Na_2CO_3	NaCl	Na_2SO_4	Na_2CO_3	NaCl	Na_2SO_4	сумма солей
1	27,20	1,03	3,92	32,15	84,5	3,2	12,3	25,8	1,70	4,80	32,30
2	25,60	0,45	2,70	28,75	89,0	1,6	9,4	26,14	0,80	4,03	30,97
3	24,20	3,85	2,20	31,25	80,8	12,2	7,0	22,30	6,60	3,57	32,47
4	24,90	1,08	1,12	27,10	92,0	4,0	4,0	25,20	2,52	3,18	30,90
5	29,80	1,46	1,60	32,86	91,0	4,4	4,6	27,20	2,84	3,06	33,10
								14,76	16,20	2,07	33,03

* Выход соды в сульфатно-содовой смеси.

Соотношение солей в исходных растворах отвечало в опыте 1 (табл. 2) среднему составу соды-сырца и в опыте 2 — составу щелоков цеха растворения МСК за 1952 г.

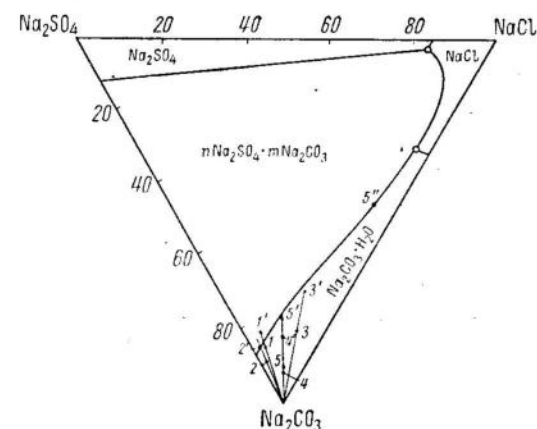


Рис. 1. Составы жидких фаз, полученных в лабораторных опытах при выпаривании содовых растворов:

1—5 — исходные растворы; 1'—5', 5* — маточные растворы

Исходный раствор в опыте 3 имел повышенное содержание хлорида натрия. Опыты 4 и 5 проводили с растворами, приготовленными из природной соды-сырца добычи 1953 г.; опыт 4 — с неосветленным раствором, а опыт 5 — с тем же раствором, но осветленным.

ТАБЛИЦА 2

маточных растворов и твердых фаз (опыты)

раствора			Состав твердой фазы, вес. %										Выход чистой соды, %
индексы			твердая фаза + маточный раствор					твердая фаза за вычетом маточного раствора					
Na ₂ CO ₃	NaCl	Na ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	NaCl	Na ₂ SO ₄	H ₂ O	нерастворимый остаток	Na ₂ CO ₃	NaCl	Na ₂ SO ₄	H ₂ O		
80,0	5,2	14,8	72,50	0,53	3,90	23,07	—	93,3	0,0	3,5	3,2	—	
84,0	2,7	13,3	72,20	0,38	3,00	24,42	—	99,1	0,0	0,9	0,0	42,3	
69,0	20,0	11,0	71,00	1,47	1,43	26,10	—	99,2	0,0	0,8	0,0	49,0	
82,0	8,7	9,3	61,50	1,68	1,85	34,65	1,32	84,0	0,0	0,0	16,0	56,7	
82,4	8,6	9,0	78,70	0,80	0,80	19,70	—	91,1	0,0	0,0	8,9	53,0	
44,7	49,0	6,3	68,50	3,24	10,10	18,16	—	76,6	0,0	12,1	11,3	91,3*	

В опытах 2, 3 и 4 фигуративные точки (рис. 1) составов конечных маточных растворов находятся вблизи линии совместной кристаллизации двух солей (беркента и моногидрата соды).

В твердую фазу выделялась чистая сода.

Полученные выходы чистой соды отвечают максимально возможным для данного исходного состава. В опыте 5 при выпаривании получали чистую соду и содово-сульфатную смесь.

Сравнение результатов опытов 4 и 5 показывает, что при выпаривании раствора без предварительного осветления от иловых частиц получается мелкокристаллическая, плохо фильтрующаяся сода. Содержание влаги в твердой фазе после фильтрации в опыте 4 оказалось в 1,5 раза больше, чем в твердой фазе опыта 5.

Выпаривание неосветленного раствора сопровождалось пенообразованием.

Содержание воды во всех твердых фазах, полученных при выпаривании, по расчету оказалось ниже, чем в моногидрате соды.

Для системы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—NaCl—H}_2\text{O}$ температурная граница выделения безводной соды ниже 113° и поэтому полученные в лабораторных опытах твердые фазы представляли собой смесь моногидрата и безводной соды.

Лабораторные опыты показали, что очерченная Г. С. Седельниковым [1] граница полей кристаллизации соды и беркента при 100° практически подтверждается данными лабораторных опытов при температуре кипения растворов ($103\text{—}105^\circ$).

Выпаривание содовых растворов на полужаводской установке *

Для приготовления исходных растворов соды применяли десяти водную соду, доставленную с МСК.

Указанная сода-сырец содержала (в вес. %): $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—}38,27$; $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—}1,32$; $\text{NaCl—}1,26$; нерастворимого остатка — 0,5; $\text{H}_2\text{O—}58,65$. В сравнении со средним многолетним химическим составом соды-сырца, добываемой на комбинате, в доставленной соде содержание основного вещества было значительно выше (см. табл. 1).

Средневзвешенный солевой состав содовой руды по месторождению весьма близок к составу соды-сырца, на котором были проведены лабораторные и полужаводские опыты.

Средневзвешенный состав содовой руды

Na_2CO_3	10,35	Нерастворимый	
NaCl	0,46	остаток	61,85
Na_2SO_4	0,39	H_2O	26,95

Схема выпарной установки изображена на рис. 2. Содовые щелока готовились в плавителе-растворителе 2 растворением соды-сырца в воде, нагретой до 106° . Эндотермический эффект растворения

* В полужаводских испытаниях принимали участие в качестве нач. смены Ф. Я. Писарьков и В. А. Герман.

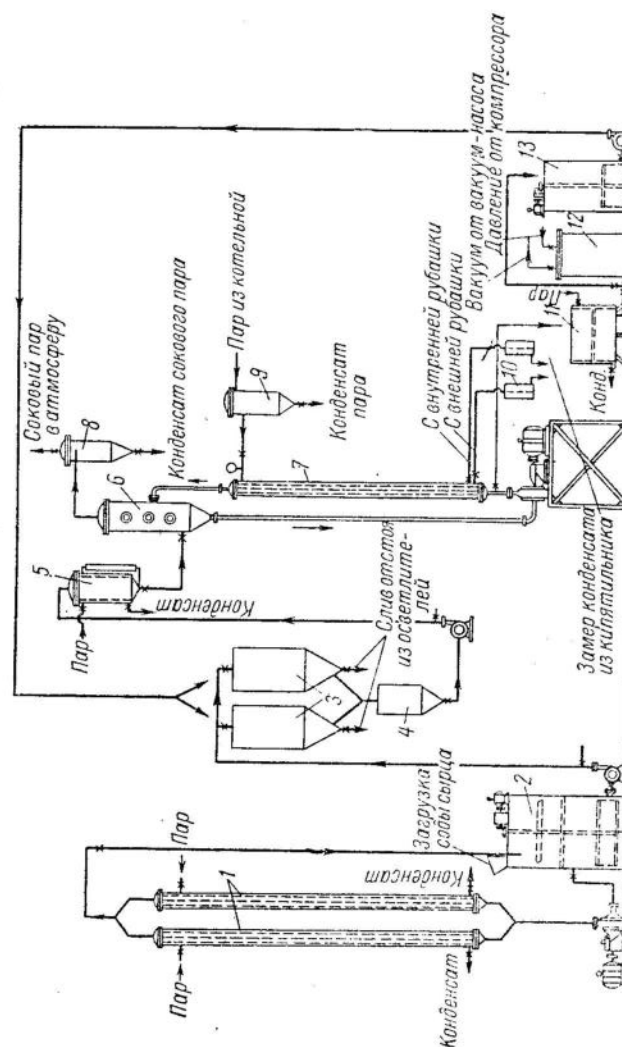


Рис. 2. Аппаратурно-технологическая схема выпаривания содовых растворов:

1—трубчатый подогреватель из 3 труб БрА5, $\varnothing 30/25$, $L=4$ м, $F=1,0$ м²; 2—плавитель-растворитель, емкость 2,5 м³; 3—осветлитель, емкость 550 и 900 л; 4—промежуточный бак, емкость 350 л; 5—напорный бак, емкость 250 л; 6—сепаратор, $\varnothing 500$ мм, $H_{\text{общ}}=1750$ мм, емкость 280 л; 7—трубчатый кипятильник из 3 труб БрА5, $\varnothing 30/25$, $L=3,4$ м, $F=0,88$ м²; 8—ловушка, $\varnothing 300$ мм, $H_{\text{общ}}=690$ мм, емкость 33 л; 9—сухопарник, $\varnothing 400$ мм, $H=800$ мм; 10—гидравлический затвор, емкость 6 л; 11—мути-фильтр, $\varnothing 670$ мм, $H=400$ мм, емкость 140 л; 12—ресивер, емкость 0,7 м³; 13—мешалка-растворитель, емкость 0,8 м³.

компенсировался за счет подогрева циркулирующих щелоков в подогревателях 1. Близкие к насыщению содовые щелока осветлялись в растворителе 2 в продолжение 18 час. и затем перекачивались в промежуточные емкости 3, 4 и 5. Выпаривание содовых щелоков производилось в трубчатом выпарном кипятильнике 7 и сепараторе 6 при принудительной циркуляции растворов с помощью насоса и при непрерывном питании аппарата раствором, имеющим температуру 40—60° с периодическим удалением твердой фазы. В выпариваемом растворе содержание твердой фазы поддерживалось в пределах 25—30% объема. Удаляемая из аппарата пульпа отделялась от твердой фазы на пуч-филтре 11. Полученный при этом маточный раствор возвращался на выпаривание, а сода удалялась как готовый продукт. Выпаривание растворов производилось под атмосферным давлением и в одном опыте — при повышенном давлении, равном ~ 1,7 ата.

Давление греющего пара менялось от 1 до 3 ата. Скорость циркуляции выпариваемого раствора в кипятильнике составляла 1,8—2,0 м/сек.

Во время опыта производился систематический контроль за химическим составом получаемой соды, маточных и питающего растворов.

Основные размеры отдельных частей выпарного аппарата

Поврхность нагрева, м ²	0,88
Число греющих труб, шт.	3
Диаметр греющих труб, мм	30/25
Длина » » »	3400
Диаметр сепаратора, мм	500
» циркуляционной трубы, мм	70
» подъемной трубы, мм	50
Высота подъемной трубы, мм	2000
Полная высота аппарата, мм	7450
Емкость заполнения аппарата до рабочего уровня, л	235
Материал греющих труб	алюмо-бронза марки БрА5

Циркуляция выпариваемых растворов осуществлялась центробежным насосом марки 2½НФ, имеющим следующую характеристику (по данным испытания):

Скорость вращения, об/мин	950
Производительность, м ³ /час	18—20
Напор, м вод. ст.	3—5
Мощность установленного мотора, квт.	2,8

Химический состав маточных растворов и твердых фаз полузаводских испытаний представлен в табл. 3, 4, 5 и на рис. 3 (стр. 152), основные показатели работы выпарной установки — в табл. 6.

Приведенные в табл. 3 значения выходов чистой соды рассчитаны по полученным составам маточных растворов и не являются

ТАБЛИЦА 3
Составы жидких и твердых фаз, полученных при выпаривании содовых растворов под давлением 1 ата
(полузаводские опыты)

№ опыта	Время от начала опыта	Состав маточного раствора						Состав твердой фазы						Выход чистой соды, %	
		вес, %			индексы			твердая фаза + маточный раствор, вес, %			твердая фаза за вычетом маточного раствора, вес, %				
		Na ₂ CO ₃	NaCl	Na ₂ SO ₄	сумма солей	Na ₂ CO ₃	NaCl	Na ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	NaCl	Na ₂ SO ₄	H ₂ O	Na ₂ CO ₃		H ₂ O
1	5 час. 15 мин.	26,10	1,15	1,33	28,58	91,5	4,0	4,5							—
	6 час. 30 мин.	30,0	1,63	1,60	33,23	90,5	4,8	4,7							36,6
	8 час. 15 мин.	28,4	2,0	1,77	32,17	88,5	6,3	5,2	73,20	0,70	0,50	25,60	97,4	2,6	—
	9 час.	27,60	2,0	1,90	31,50	87,7	6,3	6,0	—	—	—	—	—	—	43,0
		27,60	2,16	1,76	31,52	87,8	6,9	5,3	74,00	0,50	0,52	24,98	93,0	7,0	
2															

№ опыта	Время от начала опыта	Состав маточного раствора					Состав твердой фазы					Выход чистой соды, %			
		вес. %		индексы			твердая фаза + маточный раствор, вес. %		твердая фаза за вычетом маточного раствора, вес. %						
		Na ₂ CO ₃	NaCl	Na ₂ SO ₄	сумма солей	Na ₂ CO ₃	NaCl	Na ₂ SO ₄	H ₂ O	Na ₂ CO ₃	H ₂ O				
3	7 час.	21,75	1,01	1,06	23,82	91,3	4,3	4,4	62,86	0,86	0,84	35,44	93,4	6,6	26,4
	8 час.	29,21	1,83	1,40	32,44	90,0	5,7	4,3	71,60	0,68	0,52	27,20	90,0	10,0	47,0
	9 час.	27,00	2,34	2,40	31,74	85,4	7,0	7,6	67,60	0,81	0,71	30,88	95,6	4,4	36,0
	13 час.	26,67	1,99	2,08	31,67	87,3	6,3	6,4	72,60	0,66	0,58	26,16	91,2	8,8	46,5
	14 час.	26,38	2,30	2,45	31,42	85,2	7,3	7,5	65,84	0,94	0,81	32,41	91,7	8,3	43,6
	16 час.	26,10	2,44	2,56	31,10	84,0	7,8	8,2	71,68	0,69	0,72	26,91	88,5	1,5	50,6
	17 час.	24,93	2,98	3,16	31,07	80,3	9,6	10,1	72,66	0,84	0,77	25,73	91,3	8,7	61,5
	19 час.	26,57	2,54	2,66	31,77	83,3	8,3	8,4	74,26	0,60	0,56	24,58	89,0	11,0	47,5
	21 час.	25,76	2,70	2,82	31,28	82,5	8,7	9,8	73,26	0,74	0,68	25,32	90,7	9,3	56,0
	22 час.	26,13	3,20	3,33	32,66	80,0	9,8	10,2	67,31	1,02	1,04	30,63	87,3	12,7	62,2
	23 час.	25,08	3,44	3,55	32,07	78,5	10,6	11,0	69,13	1,19	1,12	28,56	91,9	8,1	66,4
	24 час.	27,41	2,93	3,05	33,39	82,3	8,7	9,0	65,88	1,04	0,95	32,13	87,3	12,7	57,5
4	3 час.	26,77	3,36	3,02	33,15	81,0	10,9	9,1	63,80	1,37	1,23	33,60	91,0	9,0	63,0
	25 час.	25,53	3,96	3,99	33,48	76,3	11,8	11,9	64,08	1,43	1,37	32,92	86,5	13,5	70,4
	26 час.	25,68	4,15	3,93	33,76	76,4	12,2	11,4	64,12	1,58	1,97	32,33	90,1	9,9	70,0
	3 час.	19,88	0,63	0,65	21,16	92,3	3,3	3,4	66,79	0,53	0,62	32,06	89,4	10,6	—
	11 час.	28,56	1,44	1,66	31,66	90,0	4,8	5,2	69,60	0,43	0,46	29,51	91,0	9,0	—

ТАБЛИЦА 4

Состав твердых и жидких фаз, полученных при выпаривании содовых растворов под атмосферным давлением с получением «сульфатной соды»

№ опыта	Время от начала опыта, час.	Состав жидкой фазы				Состав твердой фазы + жидкая фаза, вес. %			
		вес. %		индексы		Na ₂ CO ₃		NaCl	
		Na ₂ CO ₃	NaCl	Na ₂ SO ₄	сумма солей	Na ₂ CO ₃	NaCl	Na ₂ SO ₄	H ₂ O
5	Исходный раствор								
		19,16	1,05	5,13	25,34	76,0	4,2	19,8	
	Маточные растворы								
	1	26,80	1,20	6,95	34,95	76,9	3,4	19,7	
	3	25,00	1,25	4,80	31,05	80,6	4,0	15,4	45,0
	4	24,30	1,28	4,68	30,26	80,5	4,3	15,2	0,8
									24,8
									18,5
									29,4
									37,1

ТАБЛИЦА 5

Выпаривание содовых растворов под давлением 1,7 ата

№ опыта	Время от начала опыта	Состав растворов				Состав твердой фазы, вес. %			
		вес. %		индексы		жидкая фаза + маточный раствор		твердая фаза за вычетом маточного раствора	
		Na ₂ CO ₃	NaCl	Na ₂ SO ₄	сумма солей	Na ₂ CO ₃	NaCl	Na ₂ SO ₄	H ₂ O
6	Исходный раствор								
		21,63	0,77	0,87	23,14	93,5	3,2	3,3	
	Маточные растворы								
	30 мин.	31,81	1,14	1,15	33,10	93,0	3,5	3,5	63,10
	2 час. 30 мин.	31,07	1,22	1,18	33,47	93,0	3,6	3,4	72,14
	4 час. 30 мин.	30,63	1,53	1,25	33,41	91,7	4,6	3,7	63,23
	5 час. 30 мин.	31,00	1,27	1,20	33,47	93,0	3,8	3,2	69,58
									0,63
									0,92
									35,09
									26,16
									34,92

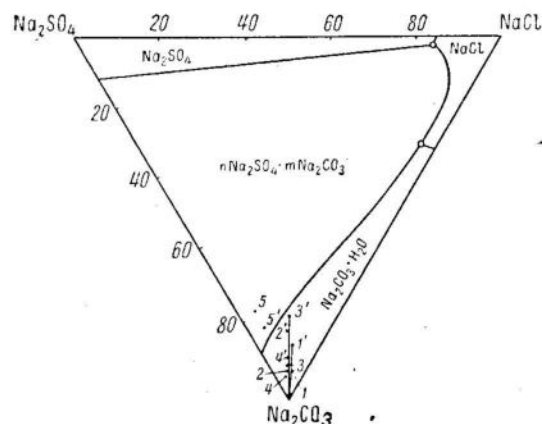


Рис. 3 Составы жидких фаз, полученных при выпаривании содовых растворов на полузаводской установке: 1—5 — исходные растворы; 1' — 5' — маточные растворы

ТАБЛИЦА 6

Основные показатели работы выпарной установки на содовых растворах

№ опыта	Продолжительность опыта, час.	Среднее значение скорости циркуляции, м/сек	Полезная разность температур, °С	Содержание твердой фазы в циркулирующем растворе, объемн. %	Значение суммарного коэффициента теплопередачи, ккал/м ² · час · °С	
					начальное	среднее за опыт
1	9	1,8—2,0	20,1	20—25	3400	3200
2	11	1,8—2,0	20,8	20—25	3270	3150
3	27	1,8—2,0	19,8	20—25	3410	3300
4	11	1,8—2,0	23,4	20—25	3960	3914

максимально возможными, а относятся к достигнутой в опытах степени упаривания раствора, за исключением опыта 3, где в конце опыта получен максимально возможный выход чистой соды (70 %).

Опыты 1—4 проводили с целью выяснения возможности выпаривания природных содовых растворов без инкрустации греющих поверхностей при получении чистой соды.

Никакой тенденции к понижению суммарного коэффициента теплопередачи при продолжительности опытов до 27 час. обнаружено не было.

Во всех опытах составы маточных растворов и твердых фаз соответствовали ходу процесса выпаривания на диаграмме взаимной растворимости системы Na_2CO_3 — Na_2SO_4 — NaCl — H_2O при 100°. Было установлено, что неосветленные от иловых частиц растворы

при выпаривании сильно вспениваются. При этом сода получается мелкокристаллическая и плохо фильтрующаяся. При выпаривании осветленных растворов высота пены несколько понижается и составляет 0,4 — 0,6 м, а получаемая сода имеет хороший гранулометрический состав

Ситовой анализ
высушенной соды (в %)

Фракция	3 мм	55,7
»	1 мм	3,2
»	0,5 мм	10,6
»	0,1 мм	29,3
»	0,08 мм	1,2
Насыпной вес		~ 0,7 т/м ³

Указанный ситовой анализ лишь приблизительно характеризует гранулометрический состав соды, так как в опытах мы не имели возможности отделить соду от маточного раствора на центрифуге и производить высушивание в условиях, воспроизводящих сушку в барабанных сушилках. Поэтому сода, полученная воздушным высушиванием осадка с нутч-фильтра, имела повышенный процент крупной фракции.

Опыт 5 (табл. 4) был проведен на растворах, содержащих значительное количество сульфата натрия. И в этом случае не было обнаружено снижения суммарного коэффициента теплопередачи.

Опыт 6 (табл. 5) проводили с выпариванием растворов под давлением 1,7 ат. Средняя температура выпариваемого раствора равнялась 115°. При этих условиях в твердую фазу выделялась чистая безводная сода. Повышенное содержание влаги в твердой фазе во всех опытах объясняется неудовлетворительной работой нутч-фильтра.

При центрифугировании соды количество захваченного маточного раствора не должно превышать 10 %. В таком случае состав соды при выпаривании без выделения сульфата в твердую фазу после центрифугирования в расчете на сухую соду будет равен: Na_2CO_3 — 99 %; NaCl — 0,5 %; Na_2SO_4 — 0,5 %.

Среднее значение суммарного коэффициента теплопередачи во всех опытах равнялось 3400 ккал/м² · час · °С при средней скорости циркуляции 1,9 м/сек и содержании твердой фазы в выпариваемом растворе 20—25 объемн. % (см. табл. 6).

Выпаривание природных содовых растворов на двухкорпусной установке осуществить не удалось, так как высота слоя пены при меньшем диаметре сепаратора в двухкорпусной установке составляла ~ 1,5 м, и раствор перебрасывался из аппарата в ловушки. Высота слоя пены в однокорпусной установке, как уже указывалось выше, не превышала 0,6 м. Различие в высоте слоя пены в разных сепараторах, повидимому, было вызвано разной скоростью движения раствора в сепараторе.

Результаты полузаводских испытаний доказали техническую возможность получения соды выпариванием содовых растворов без ин-

крустации греющих поверхностей при весьма удовлетворительном совпадении хода процесса дробной выварки с диаграммой взаимной растворимости в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$.

Для переработки содового сырья Михайловского месторождения на кальцинированную соду предлагаемый способ имеет несомненные преимущества перед применяемым в настоящее время способом получения кальцинированной соды в пламенно-отражательных печах.

При получении соды методом прямого выпаривания может быть гарантировано значительное улучшение качества выпускаемой соды и уменьшение удельного расхода топлива в несколько раз. Кроме того, может быть осуществлено получение соды двух сортов по содержанию в ней сульфата натрия: сода 1 сорта, содержащая 98—99% основного вещества, и сода 2 сорта с примесью сульфата до 12%. В расчете на средневзвешенный состав содовой руды можно получить 70% соды 1 сорта и 30% соды 2 сорта (при содержании 9% Na_2SO_4). Общий выход соды составит при этом 95% от количества соды, содержащейся в исходных растворах.

ВЫВОДЫ

1. Доказана возможность выпаривания содовых растворов в трубчатых выпарных аппаратах в присутствии твердой фазы в растворе без циркуляции греющих поверхностей.

2. Суммарный коэффициент теплопередачи при скорости циркуляции выпариваемого раствора 1,8—2,0 м/сек составляет $3400 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot ^\circ\text{C}$.

3. Дробное выпаривание содовых растворов, содержащих примеси Na_2SO_4 и NaCl , совпадает с данными изотермы системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$, изученной при 100° .

4. При выпаривании содовых растворов под давлением (~1,7 ата) в твердую фазу выделяется безводная сода.

5. Выпаривание содовых растворов сопровождается значительным пенообразованием. Для растворов, не осветленных от иловых частиц, пенообразование увеличивается, а выделяющаяся сода представляет собой мелкокристаллический продукт, захватывающий значительное количество маточного раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Седельников. ЖПХ, XVII, № 6 (1944).
2. Я. Б. Блюмберг и В. В. Тимошенко. Хим. пром., № 1, 8 (1949).
3. Б. Б. Васильев. Сборник трудов ГИПХ (1935).
4. W. F. Waldecc, J. Lynn, A. Hill, J. Am. Chem. Soc., 54, 3, 933 (1932).

И. К. Пуха

ОБЕЗВОЖИВАНИЕ ШЕНИТА В МОДЕЛИ ВРАЩАЮЩЕГОСЯ СУШИЛЬНОГО БАРАБАНА

Огромные запасы калийных солей в западных областях Украины имеют большое значение для развития химической промышленности и, в частности, для производства удобрений. Разработанная во ВНИИГ технологическая схема переработки калийных солей предусматривает выпуск основной массы готового продукта в виде сернокислого калия. Однако особенности этой схемы и потребности сельского хозяйства требуют выпуска части продукции в виде двойной калийно-магнезиальной сернокислой соли — шенита ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Но шенит содержит 26,8% воды и поэтому транспортировка его на большие расстояния неэкономична. Отсюда стремление технологов — полученный шенит подвергнуть обезвоживанию.

Как видно из химической формулы, шенит является кристаллогидратом. Общеизвестно, что кристаллогидраты такого рода, как мирабилит, десятиводный углекислый натрий, бишофит, теряют кристаллизационную воду при относительно низкой температуре. Они «плавятся в собственной воде», чем в огромной степени затрудняется их сушка общепринятыми способами. Это в полной мере относится и к шениту.

В нашей стране переработка сульфатных калийных пород является новой отраслью промышленности, и опыт по обезвоживанию шенита до последнего времени отсутствовал. В зарубежной патентной литературе имеются указания на большие технические трудности и даже полное отрицание возможности обезвоживания шенита в существующих промышленных сушильных агрегатах без добавки к нему других солей (например гипса).

Необходимость поставлять сельскому хозяйству высококонцентрированное удобрение без посторонних примесей не позволяет в процессе обезвоживания шенита примешивать к нему другие соли.

Целью настоящей работы было: установить условия сушки шенита в обычных сушильных барабанах при температуре входящих газов ~ 1000° .

1. Предварительно был выполнен термический анализ шенита с помощью стандартной методики. * Результаты этого анализа пред-

* Анализ выполнен термической лабораторией ВСЕГЕИ.

ставлены на рис. 1 в виде кривых нагревания — температурной и дифференциальной. Измерение температуры производилось платино-платинородиевой термопарой. Регулировка скорости нагрева печи осуществлялась потенциал-регулятором. Регистрация температуры — автоматическая, через каждые 100°.

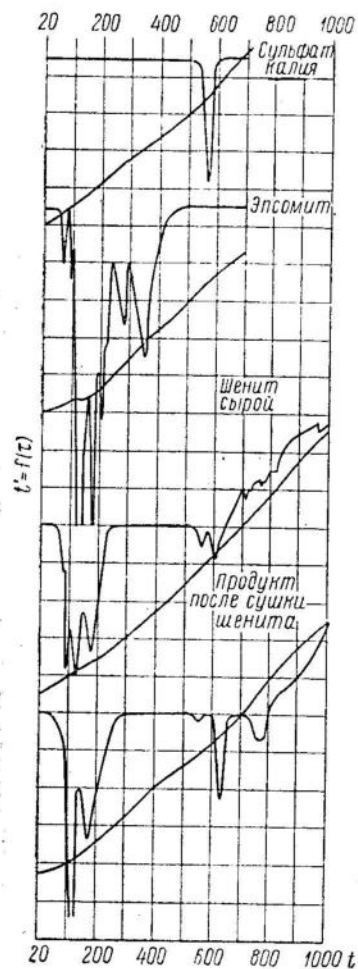
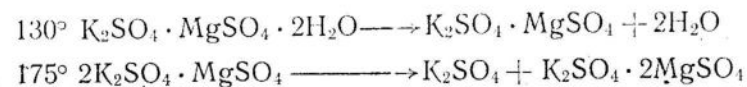
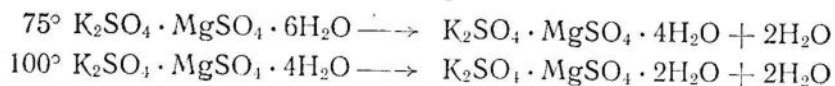


Рис. 1. Кривые нагревания сульфата калия, эпсомита, шенита сырого и продукта после сушки его

По данным Л. Б. Берга механизм термического разрушения шенита представляется следующим образом:



При температуре от 500 до 600° наблюдается эндотермическая реакция, соответствующая полиморфному превращению сернокислого калия (583°).

На термограмме высушенного продукта отмечено лишь два низкотемпературных эндотермических эффекта: 1 — от 50 до 100° — объясняется присутствием в продукте небольшого количества гидратной воды за счет соединения $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 2 — от 100 до 200° — объясняется потерей последних двух молекул воды из присутствующего $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и превращением его в сернокислый калий и лангбейнит. При дальнейшем нагревании (около 570°) наблюдается слабо выраженная эндотермическая реакция (полиморфизм сернокислого калия). При температуре свыше 800° — размытая эндотермическая реакция, соответствующая плавлению безводного вещества.

Данные термического анализа шенита в общих чертах определяют порядок допустимой температуры сушки и вскрывают процессы, протекающие во время термического разрушения шенита.

II. Располагая указанными выше данными, мы имели возможность сконструировать модель вращающегося сушильного барабана, предназначенную для изучения процесса обезвоживания шенита. При этом были учтены особенности процесса, вытекающие из термического анализа. Общий вид модели сушильной установки показан на рис. 2; схема устройства — на рис. 3.

Модель состоит из двух самостоятельных частей: неподвижной — камеры сжигания и камеры смешения — и вращающегося сушильного барабана. Неподвижная часть и сушильный барабан изготовлены из стальных цельнотянутых труб длиной 900 мм с внутренним диаметром 152 мм. Сушильный барабан внутри имеет сильно развитую систему насадок, моделирующих подобные приспособления промышленных агрегатов. Обогрев производится мощной паяльной лампой, работающей на бензине. Факел паяльной лампы направляется в камеру сжигания. Горячие газы далее проходят в камеру смешения, где тщательно перемешиваются, а затем поступают в сушильный барабан. Движение газов в системе обеспечивается работой всасывающего вентилятора. Специальными приспособлениями в виде уплотняющих подшипников устраняются подсосы воздуха в барабан. Все количество воздуха, необходимое для сжигания топлива и процесса сушки, подается в систему через специальные устройства в передней стенке камеры сжигания. Тепловая инерция системы относительно невелика, что дает возможность легко регулировать температуру в пределах $\pm 10^{\circ}$. Температурный режим установки контролируется: на входе в барабан — термопарой Гр. 531-Б и гальванометром ПГУ, а на выходе — ртутным термометром. Питание барабана сырым материалом производится периодически

через трубу-питатель с водяным охлаждением, которое предусмотрено с целью предупреждения перегрева материала в питателе. Модель позволяет проводить работу на разных режимах, как-то: переменное число оборотов барабана (от 1 до 11 об/мин), различная

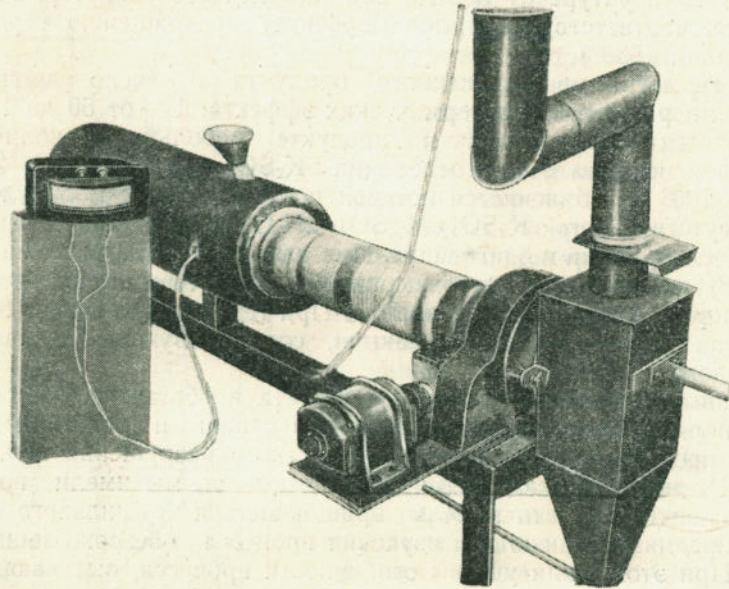


Рис. 2. Общий вид модели сушильной установки

нагрузка по сырому материалу, различная степень заполнения барабана.

III. На описанной сушильной установке проведены четыре серии опытов на разных режимах ее работы. Результаты опытов представлены в табл. 1 и 2. Опыты показали полную возможность осуществления сушки шенита в сушильном барабане по принципу прямого тока при температуре газов перед барабаном $\sim 1000^\circ$. Этот процесс возможно осуществить без ретурна или добавки перед сушкой к сырому шениту других солей. Важно отметить, что шенит в процессе сушки не прилипает, не размазывается по стенкам и хорошо перемещается внутри сушильного барабана. Сухой продукт выходит из сушилки в виде мелких пористых легко раздавливаемых гранул. По минералогическому составу высушенный продукт представляет смесь из лангбейнита и сернокислого калия. Отмечено, что чем выше начальная влажность сырого шенита, тем больше сухого продукта выходит в виде крупных гранул. При повышении влажности исходного шенита, даже до 40%, не наблюдалось явлений, особо осложняющих процесс сушки, хотя при этом продукт в барабане сильно комковался. Плавление шенита с образованием монолита наблю-

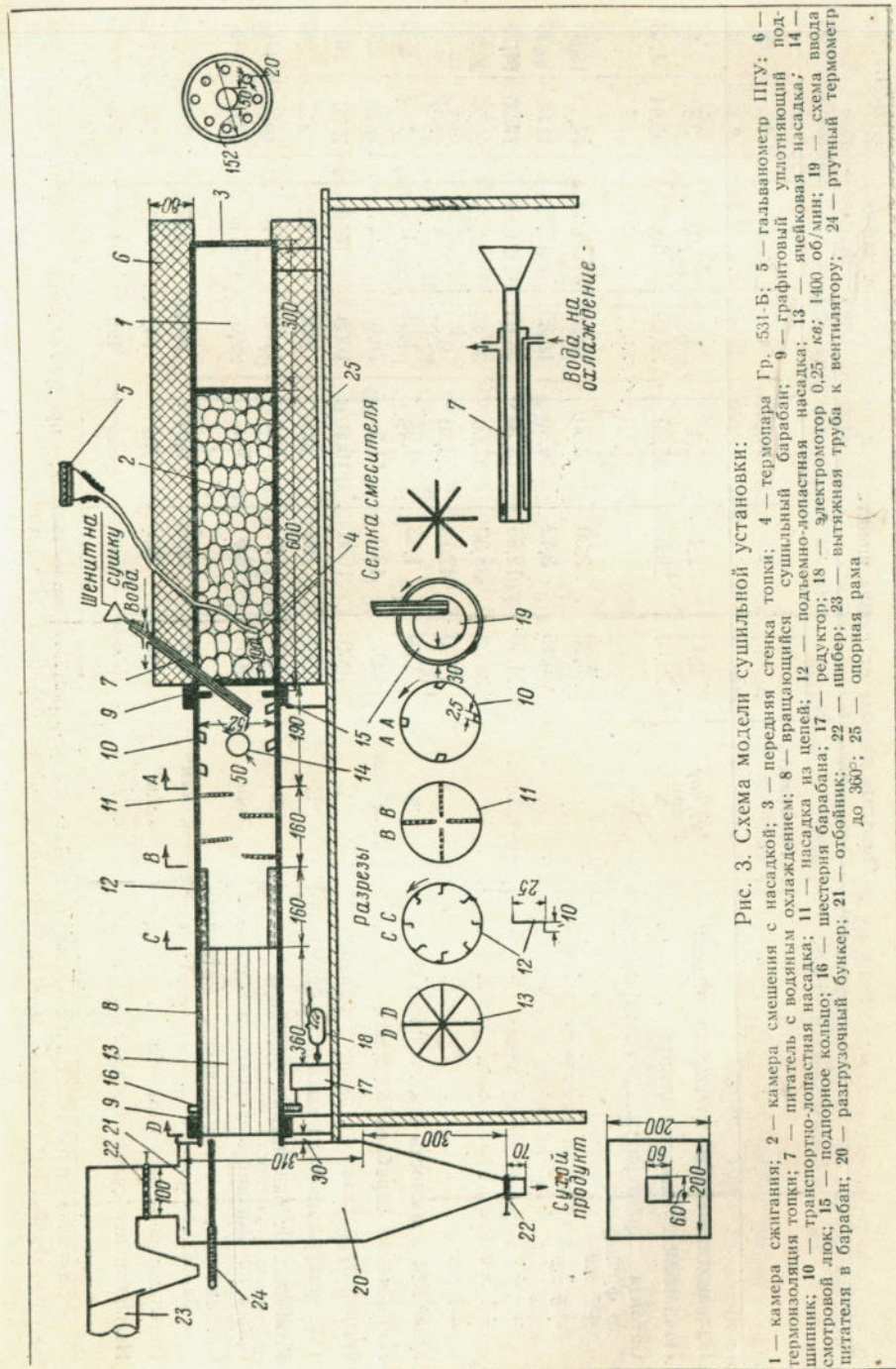


Рис. 3. Схема модели сушильной установки:

1 — камера смешения с насадкой; 2 — камера смешения с насадкой; 3 — передняя стенка топки; 4 — термометр; 5 — гальванометр ПГУ; 6 — термометр; 7 — питатель с водяным охлаждением; 8 — вращающийся сушильный барабан; 9 — графитовый уплотняющий подшипник; 10 — транспортно-лопастная насадка; 11 — насадка из цепей; 12 — подъемно-лопастная насадка; 13 — ячичковая насадка; 14 — смотровой люк; 15 — подшипник; 16 — подшипник; 17 — редуктор; 18 — электродвигатель; 19 — вытяжная труба к вентилятору; 20 — опорная рама; 21 — отбойник; 22 — шибер; 23 — шибер; 24 — вытяжная труба к вентилятору; 25 — до 360°.

Опытные данные по сушке шенита

ТАБЛИЦА 1

Размерность	О п ы т ы						
	1	2	3	4	5	6	7
Производительность по сырому шениту	2,4	2,4	2,4	3,6	3,6	3,6	2,4
Начальная влажность шенита	29,65	29,65	35,59	35,59	40,37	35,44	31,43
Ситовая характеристика сухого продукта по фракциям:							
+7 мм	5,20	3,30	6,60	10,55	14,90	14,20	10,60
+5 мм	6,40	3,42	10,80	16,83	17,05	13,95	10,30
+3 мм	11,50	12,85	18,70	28,95	24,15	18,20	14,10
+1 мм	34,00	38,30	37,60	34,45	30,15	29,25	39,25
-1 мм	42,90	42,13	26,30	9,22	13,75	24,40	25,75
Конечная влажность сухого продукта	1,49	1,33	1,95	1,61	1,61	1,81	1,76
Напряжение барабана по влаге	43,0	43,0	51,5	78,0	88,5	78,0	45,5
Температура газов на входе в барабан	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1020
Температура газов на выходе из барабана	214	189	262	210	182	212	237
Коэффициент заполнения барабана	5,6	5,9	6,15	11,0	9,7	16,2	22,0
Время пребывания материала в барабане	18,0	18,0	19,0	22,0	17,0	3,5	13
Средняя скорость продвижения материала в барабане	0,050	0,050	0,017	0,011	0,033	0,026	0,021
Насыпной вес сырого шенита	743	743	762	762	773	761	750
Насыпной вес сухого продукта	556	500	515	495	470	510	480

Условия проведения опытов: насадка внутри барабана полная, предусмотренная конструкцией; угол наклона барабана 0° (опыт 7—1°30'); скорость вращения барабана 11 об/мин.

Опытные данные по сушке шенита

ТАБЛИЦА 2

Размерность	О п ы т ы															
	8	9	10	11	12	13	14	15	16	8	9	10	11	12	13	14
Производительность по сырому шениту	1,2	1,8	3,6	4,8	1,2	1,8	2,4	3,6	4,8	1,2	1,8	2,4	3,6	4,8	1,8	2,4
Начальная влажность шенита	31,01	31,15	31,50	32,15	34,20	33,70	29,80	33,92	29,20	31,01	31,15	31,50	32,15	34,20	33,70	29,80
Ситовая характеристика сухого продукта по фракциям:																
+7 мм	9,44	13,7	12,20	10,90	6,15	11,10	10,90	8,75	19,9	9,44	13,7	12,20	10,90	6,15	11,10	10,90
+5 мм	11,95	12,4	12,00	11,80	6,80	9,40	8,45	6,80	8,2	11,95	12,4	12,00	11,80	6,80	9,40	8,45
+3 мм	20,35	18,8	16,05	16,10	10,80	13,70	11,00	12,25	10,5	20,35	18,8	16,05	16,10	10,80	13,70	11,00
+1 мм	41,00	37,3	36,00	34,00	45,10	41,60	39,00	43,60	29,0	41,00	37,3	36,00	34,00	45,10	41,60	39,00
-1 мм	17,26	17,8	23,75	27,20	31,15	24,20	30,65	28,60	32,4	17,26	17,8	23,75	27,20	31,15	24,20	30,65
Конечная влажность сухого продукта	0,41	0,35	0,55	1,06	0,32	0,38	0,51	0,44	0,92	0,41	0,35	0,55	1,06	0,32	0,38	0,51
Напряжение барабана по влаге	23,0	32,6	70,0	94,4	22,0	37,6	44,1	75,5	86,0	23,0	32,6	70,0	94,4	22,0	37,6	44,1
Температура газов на входе в барабан	1016	1012	1014	1020	1042	1050	980	1040	1030	1016	1012	1014	1020	1042	1050	980
Температура газов на выходе из барабана	281	255	282	255	272	279	276	284	266	281	255	282	255	272	279	276
Коэффициент заполнения барабана	21,0	22,0	32,0	33,0	26	25	19	21	23	21,0	22,0	32,0	33,0	26	25	19
Время пребывания материала в барабане	115	100	75	107	115	91	51	35	31	115	100	75	107	115	91	51
Средняя скорость продвижения материала в барабане	0,008	0,009	0,012	0,006	0,009	0,010	0,018	0,026	0,026	0,008	0,009	0,012	0,006	0,009	0,010	0,018
Насыпной вес сырого шенита	748	753	755	761	758	749	741	750	743	748	753	755	761	758	749	741
Насыпной вес сухого продукта	470	470	500	460	455	435	485	450	500	470	470	500	460	455	435	485
Угол наклона барабана	40'	40'	1°30'	2°45'	2°	1°30'	40'	40'	40'	40'	40'	1°30'	2°45'	2°	1°30'	40'

Условия проведения опытов: опыты 8, 9, 10, 11 — насадка внутри барабана полная, предусмотренная конструкцией; опыты 12, 13, 14, 15, 16 — огневой пояс свободный от насадок, внутри барабана одна лопасть (высота лопасти 40 мм, ширина 20 мм); скорость вращения барабана 1 об/мин, барабан на 600 мм от «головы» изолирован асбестовым картоном в 4 слоя.

дается в том случае, если он попадает на поверхность, нагретую свыше 600°.

Во вращающихся сушильных барабанах, так же как и на нашей модельной установке, механизм сушки сводится к тому, что в зоне огневого пояса постоянно находится какое-то количество уже подсушенного продукта. Свежие порции шенита при загрузке попадают на подушку из подсушенного материала. Сырой шенит, поступая в зону максимальных температур, начинает интенсивно подсыхать, и тепло расходуется на испарение воды шенита, температура же самого продукта не достигает температуры газов. Параллельно с процессом сушки в барабане происходит непрерывное перемещение материала из огневого пояса в направлении постепенного снижения температуры. В сушильном барабане обязательно должно быть предусмотрено устройство транспортных приспособлений в «голове» барабана, обеспечивающих возможно быструю эвакуацию материала из зоны максимальных температур вглубь барабана. Этим требованиям удовлетворяет наша модель сушильной установки: шенит с первого момента пребывания в сушильном барабане до момента выхода из него, в виде сухого продукта, не нагревается до температуры плавления, и процесс обезвоживания идет без осложнений. Опыты показали, что влагонапряжение сушильного барабана при сушке шенита до постоянной конечной влажности возрастает с повышением начальной температуры газов. Оно возрастает также с увеличением количества подаваемого в барабан сырого шенита, но при этом уменьшается степень подсушки. Однако степень подсушки возрастает с увеличением времени пребывания материала в барабане и коэффициента заполнения.

Установлено, что продукт после сушки шенита в достаточной степени гигроскопичен, увлажнение его на воздухе идет довольно быстро, и в течение 2 час. влажность увеличивается с 0,3 до 1,7%. Дальнейшего повышения влажности (свыше 1,7%) даже при длительном хранении высушенного продукта на открытом воздухе (несколько суток) не наблюдалось.

IV. В целях проверки надежности моделирования основных процессов сушки шенита на нашей сушильной установке был поставлен ряд опытов по сушке хлористого калия, процесс сушки которого под-

ТАБЛИЦА 3
Сравнительные данные по сушке
шенита и хлористого калия

Конечная влажность про- дукта сушки, %	Влагонапряжение, %	
	для хлористо- го калия	для шенита
0,32	100	33,3
0,39	100	52,0
0,45	100	60,0
0,50	100	65,0
0,60	100	72,8
0,70	100	78,3
0,75	100	81,5

робно и многосторонне изучен действующими хлоркалиевыми предприятиями. С помощью этих контрольных опытов установлен коэффициент перехода 0,71 от влагонапряжения модели к заводскому сушильному барабану. В табл. 3 приведены сравнительные данные по сушке шенита (с учетом коэффициента 0,71) и хлористого калия в заводских условиях.

ВЫВОДЫ

1. Шенит нормального состава с начальной общей влажностью 30—32% возможно подвергать сушке во вращающихся сушильных барабанах существующих конструкций (без внутренней футеровки) при температуре газов перед барабаном 1000—1100°.

В зоне огневого пояса должно быть предусмотрено подъемно-транспортное приспособление, быстро перемещающее материал внутрь барабана. Принцип сушки — прямоток.

2. Плавление продукта наблюдается в том случае, когда он попадает на поверхность, нагретую свыше 600°.

3. В качестве теплоносителя возможно использовать топочные газы, полученные от сжигания в выносной топке любого вида топлива.

4. Питание сушильного барабана сырым шенитом необходимо производить через трубу-питатель с водяным охлаждением. Сырой шенит должен поступать в зону огневого пояса сушильного барабана в виде сыпучей массы, без комков.

5. При начальной температуре газов ~ 1000° и конечной 180—250° возможно получить продукт с влажностью около 0,5%. Учитывая увлажнение сухого продукта на воздухе до 1,7%, более глубокую сушку (ниже содержания 1,7% влаги) производить нецелесообразно.

6. Продукт сушки получается в виде пористых непрочных гранул и представляет смесь лангбейнита с сернокислым калием.

7. Установлен ряд важнейших факторов, характеризующих процесс сушки, и сняты показатели: температурный режим, время пребывания материала в сушильном барабане, коэффициент заполнения, скорость продвижения материала в барабане и конструкция внутренних насадок. Установлен переходный коэффициент 0,71 от влагонапряжения модели к промышленному образцу сушильного агрегата.

Л. Л. Эзрохи

МЕТОД РАСЧЕТА УПРУГОСТИ ПАРА СЛОЖНЫХ СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ ПРИ 25°

Данные по упругости пара солевых растворов необходимы для проектирования и контроля технологических процессов галургических производств, а именно для расчетов, связанных с естественным испарением рассолов в бассейнах, заводской выпаркой щелоков, с выяснением условий вакуум-кристаллизации, сушки и хранения солей.

Поскольку справочные данные [1—6] ограничиваются значениями упругости пара бинарных систем (одна соль + вода), а в галургии большей частью приходится иметь дело с многокомпонентными системами (несколько солей + вода) — большое практическое значение имеют методы расчета упругости пара сложных солевых растворов на основании имеющихся данных по упругости пара растворов отдельных солей. К таковым относятся метод Хайдукова и Линецкой (1935 г.) и метод Здановского (1936 г.).

Н. И. Хайдуков и З. Г. Линецкая [7, 8] предлагают следующую расчетную формулу:

$$p = p_0 - (p_0 - p_a) \cdot \frac{M_1}{M_a} - (p_0 - p_b) \cdot \frac{M_2}{M_b} - \dots \quad (1)$$

где p — упругость пара сложного раствора, мм рт. ст.;

p_0 — давление насыщенного водяного пара в равновесии с чистой водой при данной температуре, мм рт. ст.;

$p_a, p_b \dots$ — упругости пара насыщенных растворов составляющих солей при данной температуре, мм рт. ст.;

$M_a, M_b \dots$ — растворимости составляющих солей при данной температуре, выраженные в количестве соли, отнесенном к определенному количеству воды (например, в г соли на 100 г воды, в молях соли на 1000 г воды, в молях соли на 1000 молей воды и т. д.);

$M_1, M_2 \dots$ — содержание составляющих солей в сложном растворе, выраженное в таких же единицах, как $M_a, M_b \dots$.

Авторы формулы рекомендуют ее для расчетов упругости пара изотермически невариантных сложных растворов, а также сложных растворов, насыщенных хотя бы относительно одного компонента, или растворов, близких к насыщенному.

Как показала проверка, при применении формулы Хайдукова и Линецкой для расчета упругости пара разбавленных сложных растворов получаются значительные расхождения между вычисленными и экспериментальными значениями.

Метод Здановского [9, 10, 11] основан на предположении о неизменяемости активности воды при смешении изопьестических растворов электролитов, не образующих в растворе комплексных соединений.

При установлении величины активности воды сложного раствора заданного состава $x, y, z \dots$ находят такие концентрации $x_0, y_0, z_0 \dots$ растворов составляющих солей с одинаковыми активностями воды, которые удовлетворяли бы уравнению

$$\frac{x}{x_0} + \frac{y}{y_0} + \frac{z}{z_0} + \dots = 1 \quad (2)$$

С помощью найденных значений $x_0, y_0, z_0 \dots$ определяют активность воды (a_{cm}) раствора нескольких электролитов, так как $a_{cm} = a_{x_0} = a_{y_0} = a_{z_0} + \dots$. Искомая упругость пара $p = a_{cm} \cdot p_0$.

Проведение расчетов по методу Здановского связано с кропотливыми операциями подбора искомых концентраций солей в бинарных системах и многократного интерполирования. Кроме того, в уравнение (2) следует подставлять такие значения концентраций x_0, y_0, z_0 , которые в растворах отдельных солей соответствуют активности воды сложного раствора. Иногда такие концентрации значительно превышают фактические растворимости отдельных солей. В связи с этим при вычислениях приходится прибегать к графическим экстраполяциям, далеко выходящим за пределы реальных состояний.

Учитывая ограниченность применения метода Хайдукова и Линецкой и сравнительную сложность метода Здановского, мы разработали новый метод расчета упругости пара водно-солевых систем — метод коэффициентов, одинаково применимый как к насыщенным, так и к разбавленным растворам. Этот метод отличается сравнительной простотой вычислений, не связанных с экстраполированием, и по точности не уступает методу Здановского.

Метод коэффициентов позволяет вычислить упругость пара любого раствора системы $Na^+ - K^+ - Mg^{++} - Cl^- - SO_4^{--} - H_2O$ при 25° как для простейшего случая — раствора отдельной соли в воде, — так и для наиболее сложного случая — пятикомпонентной системы.

Упругость пара сложного раствора вычисляют по следующей эмпирической формуле:

$$\lg \frac{p}{p_0} = \Sigma (A \cdot M_i + B \cdot M_i \cdot M_{\Sigma}) \quad (3)$$

где M_i — концентрация данной соли в растворе, выраженная в молях на 1000 молей воды;

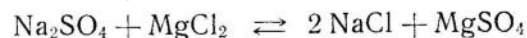
M_{Σ} — суммарная концентрация всех солей в растворе, выраженная в молях на 1000 молей воды;

A и B — коэффициенты для данной соли.

Для растворов отдельных солей $Mi = M_{\Sigma}$ и формула (3) принимает вид

$$\lg \frac{p}{p_0} = AM + BM^2 \quad (4)$$

В случае растворов взаимных пар для получения более точных результатов следует сочетать ионы в соли в такой последовательности, которая обуславливает наибольшее значение вычисленной упругости пара (или наименьшую величину депрессии). Для этого реакции



следует рассматривать завершёнными в направлении слева направо. Иначе говоря, при выражении солевого состава раствора следует сочетать ион SO_4^{2-} в первую очередь с ионом Mg^{2+} , затем с ионом Na^+ и, наконец, с ионом K^+ .

Значения коэффициентов A и B вычисляют на основании экспериментальных данных по упругости пара растворов отдельных солей, а именно: для двух различных по концентрации растворов данной соли составляют уравнения по формуле (4). Значения A и B получают в результате решения системы двух уравнений с двумя неизвестными. Правильность найденных величин проверяют экспериментальными данными по упругости пара растворов той же соли при других концентрациях.

Вычисленные нами значения коэффициентов A и B для растворов хлоридов и сульфатов натрия, калия и магния приведены в табл. 1. Для солей, составленных одновалентными катионами и анионами, коэффициенты предусматривают выражение концентрации в удвоенных молях соли: 2NaCl , 2KCl . При вычислениях принято значение $p_0 = 23,756$ мм рт. ст. [2].

В табл. 2 приведены литературные данные по упругости пара растворов отдельных солей, положенные нами в основу при вычислении значений коэффициентов A и B .

В табл. 3—10 экспериментальные литературные данные по упругости пара сложных растворов различных систем и различной концентрации сопоставляются с величинами, вычисленными по методу коэффициентов. В табл. 3 приведены также результаты расчета упругости пара по методу Хайдукова и Линеевой, показывающие недостаточную сходимость между вычисленными и экспериментальными величинами при применении названного метода к разбавленным сложным растворам.

При оформлении табличного материала использованы следующие условные обозначения состава твердых фаз: $\text{Nc} - \text{NaCl}$ (галит), $\text{Kc} - \text{KCl}$ (сильвин); $\text{Mc} \cdot 6 - \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (бишофит); $\text{Ns} - \text{Na}_2\text{SO}_4$ (тенардит); $\text{Ns} \cdot 10 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ (мирабилит); $\text{Ks} - \text{K}_2\text{SO}_4$ (арканит);

ТАБЛИЦА 1

Коэффициенты для расчета упругости пара растворов при 25°

Соль	A	B
NaCl	—0,001403	—0,0000148
KCl	—0,001510	—0,00000475
MgCl ₂	—0,000609	—0,0000375
Na ₂ SO ₄	—0,000968	0
K ₂ SO ₄	—0,000880	0
MgSO ₄	—0,000700	—0,00000552

ТАБЛИЦА 2

Упругость пара растворов бинарных систем при 25°

№ по пор.	Литературный источник	M соли/1000M H ₂ O	p, мм рт. ст.		
			экспериментальная	вычисленная	Δ
Система Na' — Cl' — H ₂ O*					
1	14	1,80	23,59	23,62	—0,03
2	14	9,0	22,97	23,01	—0,04
3	15	20,65	21,88	21,90	—0,02
4	14	27,0	21,23	21,24	—0,01
5	15	33,0	20,58	20,58	0
6	15	42,1	19,52	19,52	0
7	15	48,35	18,77	18,77	0
8	15	52,1	18,31	18,31	0
9	15	55,35	17,90	17,90	0
Система K' — Cl' — H ₂ O*					
1	16	1,80	23,61	23,61	0
2	17	7,2	23,15	23,16	—0,01
3	16	10,8	22,86	22,86	0
4	17	18,0	22,24	22,24	0
5	16	27,0	21,47	21,46	+0,01
6	17	36,05	20,70	20,67	+0,03
7	16	36,05	20,64	20,67	—0,03
8	17	43,35**	20,02	20,02	0

№ по пор.	Литературный источник	М соли/1000М H ₂ O	p, мм рт. ст.		
			эксперимен- тальная	вычисленная	Δ
Система Mg ⁺⁺ — Cl' — H ₂ O					
1	18	1,80	23,65	23,69	—0,04
2	18	9,01	23,16	23,30	—0,14
3	18	25,2	21,59	21,71	—0,12
4	18	32,4	20,67	20,74	—0,07
5	18	45,0	18,73	18,73	0
6	18	54,0	17,14	17,12	+0,02
7	18	72,15	13,75	13,71	+0,04
8	18	90,1	10,40	10,39	+0,01
9	19	105,1**	7,90	7,90	0
Система Na' — SO ₄ ' — H ₂ O					
1	20	1,77	23,67	23,67	0
2	21	3,60	23,57	23,57	0
3	21	10,8	23,26	23,20	+0,03
4	22	18,6	22,75	22,80	—0,05
5	22	23,7	22,55	22,54	+0,01
6	22	30,55	22,25	22,20	+0,05
7	22	35,5**	21,95	21,95	0
8	22	50,14*	21,20	21,25	—0,05
9	22	65,35*	20,40	20,54	—0,14
10	20	68,24*	20,49	20,41	+0,08
11	20	75,44*	20,02	20,08	—0,06
Система K' — SO ₄ ' — H ₂ O					
1	21	1,80	23,66	23,67	—0,01
2	20	5,71	23,48	23,49	—0,01
3	20	7,69	23,39	23,39	0
4	20	9,00	23,33	23,33	0
5	20	11,22	23,24	23,23	+0,01
6	21	12,41**	23,17	23,17	0
Система Mg ⁺⁺ — SO ₄ ' — H ₂ O					
1	13	(55,35)**	20,9	20,9	0
2	19	(55,35)**	21,05	20,90	+0,15
3	19	60,94**	20,34	20,54	—0,20

* Концентрация NaCl и KCl выражена в удвоенных молях соли.

** Насыщенный раствор.

3* Раствор насыщен Na₂SO₄ · 10H₂O.

4* Раствор метастабельный.

5* Раствор метастабельный, насыщен Na₂SO₄.6* Раствор насыщен MgSO₄ · 7H₂O. Состав принят по данным «Справочника по растворимости солевых систем» [23].7* Раствор насыщен MgSO₄ · 6H₂O.

ТАБЛИЦА 3

Упругость пара ненасыщенных растворов системы Na' — Mg⁺⁺ — Cl' — Н₂O при 25°

№ по пор.	Состав раствора, М соли/1000 М Н ₂ O		р, мм рт. ст.			
	2NaCl	MgCl ₂	экспериментальная *	вычисленная по Хайдуковой и Линецкой	Δ	вычисленная по коэффициентам
1	23,13	35,94	16,97	15,88	+1,09	16,74
2	18,88	29,38	18,57	17,33	+1,24	18,40
3	16,77	26,05	19,40	18,05	+1,35	19,23
4	11,74	18,26	21,15	19,76	+1,39	21,01
5	37,54	18,20	17,58	17,04	+0,44	17,50
6	23,95	11,62	20,37	19,47	+0,90	20,28
7	16,32	7,93	21,68	20,83	+0,85	21,63
8	11,31	5,49	22,56	21,73	+0,83	22,41
9	9,65	54,67	15,28	14,49	+0,79	15,42

* По данным Здановского [9].

ТАБЛИЦА 4

Упругость пара ненасыщенных растворов системы Na' — Cl' — SO₄' — Н₂O при 25°

№ по пор.	Состав раствора, М соли/1000 М Н ₂ O		р, мм рт. ст.		
	2NaCl	Na ₂ SO ₄	экспериментальная *	вычисленная	Δ
1	26,89	7,57	20,9	20,75	+0,15
2	51,47	18,90	17,2	17,05	+0,15
3	31,73	11,67	20,0	19,94	+0,06
4	24,09	8,85	20,9	20,98	—0,08
5	52,12	18,67	17,0	16,98	+0,02
6	30,95	11,08	20,0	20,07	—0,07
7	19,05	8,59	21,4	21,53	—0,13
8	11,75	4,21	22,38	22,52	—0,14
9	52,72	7,19	17,6	17,71	—0,11
10	34,34	4,68	20,35	20,11	+0,24
11	53,03	16,21	17,18	17,03	+0,15
12	37,23	7,225	19,28	19,59	—0,31

* По данным Здановского [9].

ТАБЛИЦА 5

Упругость пара ненасыщенных растворов системы Na' — Mg⁺⁺ — Cl' — SO₄' — Н₂O (карабогазских рассолов) при 25°

№ по пор.	Состав раствора, М соли/1000 М Н ₂ O			р, мм рт. ст.		
	2NaCl	MgCl ₂	MgSO ₄	экспериментальная *	вычисленная	Δ
1	27,89	5,94	7,98	19,78	19,91	—0,13
2	36,61	7,79	10,47	18,42	18,34	+0,08
3	38,25	8,15	10,91	18,11	18,03	+0,08
4	31,49	7,75	8,06	19,28	19,20	+0,08
5	34,33	8,44	8,78	18,75	18,68	+0,07
6	33,37	9,83	7,79	18,82	18,68	+0,14

* По данным Т. Роде [24].

Упругость пара трехкомпонентных систем, насыщенных одной солью при 25°

ТАБЛИЦА 6

№ по пор.	Состав раствора, М соли/1000 М Н ₂ O				Твердая фаза	p, мм рт. ст.		
	2NaCl	MgCl ₂	Na ₂ SO ₄	MgSO ₄		экспери- менталь- ная	вычислен- ная	Δ
1	38,40	17,91	—	—	Nc	17,60	17,43	+0,17
2	25,85	30,97	—	—	Nc	17,20	17,10	+0,10
3	10,99	52,45	—	—	Nc	15,64	15,61	+0,03
4	1,38	91,47	—	—	Nc	9,96	9,95	+0,01
5	—	—	34,27	26,71	Ns · 10	20,70	20,65	+0,05
6	—	—	11,20	50,56	Ms · 7	20,48	20,53	-0,05
7	—	—	29,52	49,84	Ms · 7	19,33	19,52	-0,09
8	—	—	39,82	35,08	Ns · Ms · 4	19,86	19,88	-0,02
9	—	—	42,89	41,07	Ns**	19,2	19,34	-0,14
10	—	—	6,91	55,72	Ms · 6	20,4	20,51	-0,11
11	12,63	—	30,48	—	Ns · 10	21,10	20,92	+0,18
12	21,04	—	28,47	—	Ns · 10	20,20	20,11	+0,09
13	34,00	—	24,04	—	Ns	18,82	18,86	-0,04
14	51,37	—	10,17	—	Nc	17,70	17,67	+0,03
15	53,43	—	6,94	—	Nc	17,74	17,64	-0,10
16	—	17,66	—	34,29	Ms · 7	20,05	19,80	+0,25
17	—	30,32	—	23,44	Ms · 7	18,71	18,74	-0,03
18	—	89,90	—	7,18	Ms · 5	9,38	9,66	-0,28

* По данным Т. Роде [19].

** Раствор метастабильный.

Упругость пара растворов системы Na⁺-Mg⁺⁺-Cl⁻-SO₄⁼⁼-H₂O, насыщенных одной солью при 25°

ТАБЛИЦА 7

№ по пор.	Состав раствора, М соли/1000 М воды				Твердая фаза	p, мм рт. ст.		
	2NaCl	MgCl ₂	Na ₂ SO ₄	MgSO ₄		экспери- менталь- ная	вычислен- ная	Δ
1	1,66	—	34,94	3,85	Ns · 10	21,49	21,63	-0,14
2	7,16	—	33,04	15,24	Ns · 10	20,44	20,54	-0,10
3	11,81	—	31,31	25,01	Ns · 10	19,45	19,50	-0,05
4	4,75	—	32,41	2,83	Ns · 10	21,32	21,49	-0,17
5	19,14	—	23,32	10,98	Ns · 10	19,83	19,95	-0,12
6	30,46	—	16,59	17,26	Ns · 10	18,50	18,61	-0,11
7	11,36	46,99	—	16,40	Nc	14,75	14,75	0
8	39,71	13,31	—	1,86	Nc	17,67	17,80	-0,13
9	15,84	44,05	—	5,92	Nc	15,85	15,71	+0,14
10	2,83	81,55	—	11,05	Nc	10,21	10,30	-0,09
11	8,19	49,97	—	4,67	Nc	15,95	15,98	-0,03
12	1,82	92,25	—	8,86	Nc	8,95	8,85	+0,10
13	42,16	8,98	—	12,06	Nc	17,43	17,29	+0,14
14	30,62	17,41	—	21,37	Nc	16,73	16,68	+0,05
15	41,09	10,12	—	10,50	Nc	17,48	17,38	+0,10
16	35,75	15,98	—	11,25	Nc	17,30	17,10	+0,20

* № 1—12 — по данным Соловьевой [25], № 13—16 — по данным Т. Роде [24].

ТАБЛИЦА 8

Упругость пара изотермически невариантных растворов солей с общим ионом при 25°

№ по пор.	Состав раствора, М соли/1000 М Н ₂ O						Твердая фаза	Литературный источник	экспери- менталь- ная	вычислен- ная	Δ
	2NaCl	2KCl	MgCl ₂	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	MgSO ₄					
1*	45,98	19,67	—	—	—	—	Nc + Kc	[26]	16,98**	17,02	-0,04
2	0,55	—	105,28	—	—	—	Nc + Mc · 6	[19]	7,85	7,80	+0,05
3*	—	6,05	72,65	—	—	—	Kc + Kc · Mc · 6	[13]	12,7	12,76	-0,06
4*	—	0,23	174,58	—	—	—	Mc · 6 + Kc · Mc · 6	[7,8]	7,7	7,96	-0,26
5	—	—	—	35,9	—	35,55	Ns · 10 + Ns · Ms · 4	[19]	19,95	20,05	-0,10
6	—	—	—	25,13	—	48,56	Ns · Ms · 4 + Ms · 7	[19]	19,83	19,85	-0,02
7	—	—	—	39,58	—	44,45	Ns · 10 + Ns · 3*	[19]	19,13	19,31	-0,18
8	—	—	—	36,73	—	50,38	Ms · 7 + Ns · 3*	[19]	19,00	19,09	-0,09
9	—	—	—	36,1	—	50,9	Ns + Ms · 6**	[19]	19,0	19,09	-0,09
10	—	—	—	43,8	—	51,4	Ns · 10 + Ms · 7**	[19]	18,5	18,64	-0,14
11	—	—	—	51,91	—	23,90	Ns · Ms · 4 + Ns**	[19]	19,8	19,90	-0,10
12*	—	—	—	—	14,70	24,50	Ks + Ks · Ms · 6	[13]	21,6	21,90	-0,30
13*	—	—	—	—	6,01	56,54	Ks · Ms · 6 + Ms · 7	[13]	20,4	20,48	-0,08
14*	30,49	—	—	—	—	—	Ns · 10 + Ns	[13]	19,13	19,12	+0,01
15*	50,13	—	—	—	—	—	Ns + Nc	[19]	17,48	17,66	-0,18
16*	—	—	71,43	—	—	10,67	Ms · 7 + Ms · 6	[19]	12,54	12,59	-0,05
17	—	—	84,86	—	—	8,6	Ms · 6 + Ms · 5	[19]	10,6	10,38	+0,22
18*	—	—	93,60	—	—	7,06	Ms · 5 + Ms · 4	[19]	8,81	9,05	-0,26
19*	—	—	102,4	—	—	5,04	Ms · 4 + Mc · 6	[19]	7,76	7,84	-0,08
20	—	—	100,0	—	—	9,4	Mc · 6 + Ms · 6**	[19]	7,62	7,81	-0,09
21*	5,28	5,78	70,22	—	—	—	Nc + Kc + Kc · Mc · 6	[27]	12,66	12,43	+0,23
22*	0,77	0,23	105,1	—	—	—	Nc + Mc · 6 + Kc · Mc · 6	[7,8]	7,7	7,78	-0,08

* Состав принят по данным Курикова, Осокоревой и др. [28].

** Значение p найдено Здановским [9] путем интерполяции.

3* Раствор метастабильный.

4* Состав принят по данным Янатьевой [23].

5* Состав принят по данным Пельша [29].

6* Состав принят по данным Курикова и Кузнецова [23].

Упругость пара изотермически невариантных растворов взаимных пар при 25°

№ по пор.	Состав раствора, М соли/1000 М Н ₂ O					Твердая фаза	Литературный источник	р, мм рт. ст.		
	2NaCl	2KCl	MgCl ₂	Na ₂ SO ₄	MgSO ₄			экспериментальная	вычисленная	Δ
1*	44,34	20,0	—	4,26	—	Nc + Kc + 3Ks · Ns	[27]	16,84	16,89	-0,05
2**	44,85	9,86	—	14,44	—	Nc + Ns + 3Ks · Ns	[27]	17	17,18	-0,18
3**	17,46	—	—	29,69	20,44	Ns · Ms · 4 + Ns · 10 + Ns	[30]	19,13	19,19	-0,06
4**	47,15	—	—	2,94	16,30	Ns · Ms · 4 + Nc + Ns	[30]	17,15	17,50	-0,35
5**	12,18	—	43,98	—	16,39	Ns · Ms 4 + Nc + Ms · 7	[30]	15,08	15,17	-0,09
6**	4,24	—	67,36	—	11,38	Nc + Ms · 7 + Ms · 6	[30]	12,54	12,61	-0,07
7**	1,93	—	83,30	—	9,12	Nc + Ms · 6 + Ms · 5	[30]	10,6	10,32	+ 0,28
8	1,31	—	91,75	—	7,44	Nc + Ms · 5 + Ms · 4	[30]	8,81	9,14	-0,33
9**	0,86	—	101,8	—	5,1	Nc + Mc · 6 + Ms · 4	[30]	7,73	7,82	-0,09
10**	1,1	—	101,0	—	9,5	Nc + Mc · 6 + Ms · 6 *	[30]	7,60	7,51	+ 0,09
11	26,99	—	21,55	—	26,65	Nc + Ns + Ms · 7 **	[30]	16,16	16,01	+ 0,15
12	—	25	21	—	11	Kc + Ks + Ks · Ms · 6	[13]	18	18,30	-0,30
13	—	4,5	70	—	13,5	Kc + Ms · 6 + Kc · Mc · 6	[13]	11,9	11,95	-0,05
14	—	2	99	—	12	Ms · 6 + Kc · Mc · 6 + Mc · 6	[13]	7,3	7,51	-0,21
15	—	9	55	—	16	Kc + Ks · Ms · 6 + Ms · 7	[13]	13,7	13,87	-0,17

* Состав принят по данным Янатьевой [31].

** Состав принят по данным Заславской [31], Синани и Соколовой [31].

3* Состав принят по данным Пельма [29].

4* Состав принят по данным Вант-Гоффа и Мейергоффера [31].

5* Состав принят по данным Курнакова и Жемчужного [31].

6* Раствор метастабильный.

ТАБЛИЦА 10

Упругость пара изотермически невариантных растворов системы Na—K—Mg—Cl—SO₄—H₂O при 25°

№ по пор.	Состав раствора, М соли/1000 М Н ₂ O				Твердая фаза	р, мм рт. ст.		
	2NaCl	2KCl	MgCl ₂	MgSO ₄		эксперименталь- ная	вычислен- ная	
1	23,8	14,3	21,7	14,6	Nc + Kc + 3Ks · Ns + Ks · Ms · 6	15,9	15,8	+0,1
2	15,11	10,86	35,57	14,76	Nc + Kc + Ks · Ms · 4 + Ks · Ms · 6 **	14,9	15,0	-0,1
3	4,5	7,2	59,0	15,0	Nc + Kc + Ks · Ms · 4 + Ms · 6 *	13,2	12,8	+0,1
4	3,4	5,6	68,3	5,1	Nc + Kc + Kc · Mc · 6 + Kc · Ms · 3	12,4	12,5	-0,1
5	0,35	0,35	101,4	5,65	Nc + Mc · 6 + Kc · Mc · 6 + Ms · 4	7,4	7,9	-0,5
6	4,45	5,1	63,6	12,84	Nc + Kc · Ms · 3 + Ms · 7 + Ms · 6	12,4	12,4	-0,0
7	10,5	7,55	41,6	19,3	Nc + Ks · Ms · 4 + Ms · 7 + Ns · Ms · 4	14,5	14,6	-0,1
8	27,2	11,5	16,3	19,3	Nc + 3Ks · Ns + Ns · Ms · 4 + Ks · Ms · 6	16,1	16,2	-0,1

* По данным Вант-Гоффа и Эулер-Хеллша [27].

** Раствор метастабильный.

Примечание. Состав растворов № 1 и 8 принят по данным Янатьевой [31], раствора № 2 — по данным Соловьевой, растворов № 3 и 4 — по данным Д'Анса и Канаковского [31], растворов № 5—7 — по данным Здановского (обобщение литературных данных) [31].

Ms · 4 — MgSO₄ · 4H₂O; Ms · 5 — MgSO₄ · 5H₂O; Ms · 6 — MgSO₄ · 6H₂O (сакинит); Ms · 7 — MgSO₄ · 7H₂O (эпсомит); Kc · Ms · 6 — KCl · MgCl₂ · 6H₂O (карналлит); Ns · Ms · 4 — Na₂SO₄ · MgSO₄ · 4H₂O (астраханит); 3Ks · Ns — 3K₂SO₄ · Na₂SO₄ (глазерит); Kc · Ms · 3 — KCl · MgSO₄ · 3H₂O (каинит); Ks · Ms · 4 — K₂SO₄ · MgSO₄ · 4H₂O (леонит); Ks · Ms · 6 — K₂SO₄ · MgSO₄ · 6H₂O (шенит).

Особый интерес представляет возможность проверки метода расчета упругости пара растворов на основании экспериментальных данных по упругости диссоциации кристаллогидратов солей.

Согласно известному положению Вант-Гоффа [13], упругость пара раствора, совместно насыщенного двумя находящимися в равновесии кристаллогидратами одной и той же соли, различающимися лишь содержанием кристаллизационной воды, соответствует упругости диссоциации более богатого водой кристаллогидрата до более бедного при данной температуре и не зависит от присутствия других солей в растворе и в твердой фазе. В качестве более бедного водой кристаллогидрата может фигурировать и безводная соль. Так, например, упругость пара любого раствора, совместно насыщенного мирабилитом и тенардитом, должна соответствовать упругости диссоциации мирабилита до тенардита при данной температуре, а упругость пара раствора, совместно насыщенного эпсомитом и сакинитом, должна соответствовать упругости диссоциации эпсомита до сакинита.

В табл. 11 и 14 приведены собранные нами литературные данные по упругости диссоциации мирабилита и эпсомита при 25°. Результаты вычислений упругости пара сложных растворов, совместно насыщенных мирабилитом и тенардитом, содержатся в табл. 12 и 13, эпсомитом и сакинитом — в табл. 15.

В табл. 3—10 сопоставляются экспериментальные и вычисленные значения упругости пара 106 различных сложных растворов. В процессе же разработки и проверки применимости метода подобное сопоставление произведено для 220 различных сложных растворов, показавшее, что максимальное отклонение величин, вычисленных по методу коэффициентов, от экспериментальных данных не превышает 0,5 мм рт. ст. или 2% относительных от упругости пара чистой воды при данной температуре.

При оценке точности расчетного метода необходимо учитывать, что на величине расхождения Δ, помимо приближенности вычисления эмпирических коэффициентов A и B, сказываются также экспериментальные погрешности исследования упругости пара и анализов, связанных с определением состава раствора.

В заключение приводим примеры расчета упругости пара растворов по методу коэффициентов.

1) Состав раствора: 45 молей MgCl₂ на 1000 молей H₂O

$$\lg \frac{p}{p_0} = -0,000609 \cdot 45 - 0,0000375 \cdot 45^2 = -0,02741 - 0,07594 = -0,10331 = 1,89669$$

ТАБЛИЦА 11

Упругость диссоциации мирабилита при 25°
Na₂SO₄ · 10H₂O (тв) ⇌ Na₂SO₄ (тв) + 10H₂O (г)

№ по порядку	p, мм рт. ст.	А в т о р	№ по порядку	p, мм рт. ст.	А в т о р
1	19,0	Лекер, 1890 [22, 32]	6	19,16	Шамб, 1923 [4, 22, 32]
2	18,2	Фут и Скокс, 1911 [3, 32]	7	18,48	Матсуи и др., 1927 [22]
3	18,1	Уайт, 1914 [3, 22, 32]	8	19,17	Перман и Урри, 1928 [22]
4	19,20	Бакстер и Лансинг, 1920 [3, 32]	9	19,20	Е. Роде, 1930 [22]
5	19,22	Вильсон, 1921 [3, 22, 32]	10	19,13	Т. Роде, 1941 [19]

ТАБЛИЦА 12
Вычисленные значения упругости пара изотермически конвариантных растворов, совместно насыщенных мирабилитом и тенардитом при 25°

№ по порядку	С и с т е м а	Состав раствора, моль на 1000 моль H ₂ O				Твердая фаза	Автор состава раствора	p, мм рт. ст.
		2NaCl	2KCl	Na ₂ SO ₄	MgSO ₄			
1	Na — Cl' — SO ₄ " — H ₂ O	30,49	—	26,68	—	Ns · 10 + Ns	Пельш [29]	19,1
2	Na' — Mg" — SO ₄ " — H ₂ O	—	—	39,58	44,45	Ns · 10 + Ns*	Т. Роде [19]	19,3
3	Na' — Mg" — Cl' — SO ₄ " — H ₂ O	17,46	—	29,69	20,44	Ns · 10 + Ns + Ns · Ms · 4	Пельш [29]	19,2
4	Na — K' — Cl' — SO ₄ " — H ₂ O	19,92	7,32	35,60	—	Ns · 10 + Ns + 3Ks · Ns	Заславский, Сина, Ци и Соколова [31]	19,1

* Раствор метастабильный.

ТАБЛИЦА 13

Вычисленные значения упругости пара растворов системы
 $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{++} - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{--} - \text{H}_2\text{O}$, совместно насыщенных мирабилитом
 и тенардитом при 25°

№ по пор.	Состав раствора, М соли/1000 М H_2O			p, мм рт. ст.
	$\cdot 2\text{NaCl}$	Na_2SO_4	MgSO_4	
1	30,49	26,68	—	19,1
2	30,52	27,28	—	19,1
3	25,54	27,7	8,65	19,1
4	24,21	28,12	11,07	19,1
5	26,22	23,48	11,28	19,1
6	22,64	28,76	13,57	19,1
7*	20,00	29,20	17,39	19,1
8	16,21	30,59	22,64	19,1
9	—	38,32	44,12	19,4
10	—	39,58	44,45	19,3

* Раствор метастабильный.

Примечание. Состав растворов № 1, 3, 4, 6—9 — по данным Пельша [29],
 растворов № 2, 5, 10 — по данным Т. Роде [30].

ТАБЛИЦА 14

Упругость диссоциации эпсомита при 25°
 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} (\text{тв}) \rightleftharpoons \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} (\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$

№ по пор.	p, мм рт. ст.	А в т о р
1	12,50	Шамб и Фровейн, 1887 [3, 33]
2	12,0	Вант-Гофф и Доннан, 1897 [13]
3	12,4	Вант-Гофф и Эулер-Хеллин, 1900 [27]
4	11,5	Фут и Сколс, 1911 [3, 33]
5	12,50	Шамб, 1923 [4]
6	12,7	Карпентер и Джэйт, 1923 [4, 33]
7	12,50	Деснис, 1935 [33]
8	12,12	Боннель и Бурридж, 1935 [33]
9	12,54	Т. Роде, 1941 [19]

ТАБЛИЦА 15

Вычисленные значения упругости пара изотермически невариантных растворов,
 совместно насыщенных эпсомитом и сакситом при 25°

№ по пор.	С и с т е м а	Состав раствора, М соли/1000 М H_2O				Твердая фаза	Автор состава раствора	p, мм рт. ст.
		2NaCl	2KCl	MgCl_2	MgSO_4			
1	$\text{Mg}^+ - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{--} - \text{H}_2\text{O}$	—	—	71,43	10,67	$\text{Ms} \cdot 7 + \text{Ms} \cdot 6$	Курнаков и Кузнецов [23]	12,5
2	$\text{Na}^+ - \text{Mg}^{++} - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{--} - \text{H}_2\text{O}$	4,24	—	67,36	11,38	$\text{Ms} \cdot 7 + \text{Ms} \cdot 6 + \text{Nc}$	Пельш [29]	12,6
3	$\text{K}^+ - \text{Mg}^{++} - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{--} - \text{H}_2\text{O}$	—	6,1	66,2	12,2	$\text{Ms} \cdot 7 + \text{Ms} \cdot 6 + \text{Kc}$	Курнаков и Шойхет [31]	12,6
4	$\text{K}^+ - \text{Mg}^{++} - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{--} - \text{H}_2\text{O}$	—	4,0	67,5	11,5	$\text{Ms} \cdot 7 + \text{Ms} \cdot 6 + \text{Kc} \cdot \text{Ms} \cdot 3$	Курнаков и Шойхет [31]	12,7
5	$\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Mg}^{++} - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{--} - \text{H}_2\text{O}$	4,45	5,1	63,6	12,84	$\text{Ms} \cdot 7 + \text{Ms} \cdot 6 + \text{Nc} + \text{Kc} \cdot \text{Ms} \cdot 3$	Здановский * [31]	12,4

* Обобщение литературных данных.

$\frac{p}{p_0} = 0,7883$; $p = p_0 \cdot 0,7883 = 23,756 \cdot 0,7883 = 18,73$ мм (см. табл 2, раствор $MgCl_2$, № 5).

2) Состав раствора: 34,00 двойных моля $NaCl$ и 24,04 моля Na_2SO_4 на 1000 молей H_2O

$$\lg \frac{p}{p_0} = -0,001403 \cdot 34,00 - 0,0000148 \cdot 34,00 \cdot 58,04 - 0,000968 \cdot 24,04 = -0,04770 - 0,02921 - 0,02327 = -0,10018 = \bar{1},89982$$

$\frac{p}{p_0} = 0,7940$; $p = p_0 \cdot 0,7940 = 23,756 \cdot 0,7940$; $p = 18,86$ мм (см. табл. 6, № 13)

3) Состав раствора:

2NaCl	23,8 моля
2KCl	14,3 "
MgCl ₂	21,7 "
MgSO ₄	14,6 "
Сумма солей	74,4 моля
H ₂ O	1000 молей

$$\lg \frac{p}{p_0} = -0,001403 \cdot 23,8 - 0,0000148 \cdot 23,8 \cdot 74,4 - 0,001510 \cdot 14,3 - 0,00000475 \cdot 14,3 \cdot 74,4 - 0,000609 \cdot 21,7 - 0,0000375 \cdot 21,7 \cdot 74,4 - 0,000700 \cdot 14,6 - 0,00000552 \cdot 14,6 \cdot 74,4 = -0,03339 - 0,02621 - 0,02159 - 0,00505 - 0,01322 - 0,06054 - 0,01022 - 0,00600 = -0,17622 = \bar{1},82378$$

$\frac{p}{p_0} = 0,6665$; $p = p_0 \cdot 0,6665 = 23,756 \cdot 0,6665 = 15,8$ мм (см. табл. 10, № 1).

ВЫВОДЫ

Разработан новый метод для расчета упругости пара сложных растворов системы $Na^+ - K^+ - Mg^{++} - Cl^- - SO_4^{--} - H_2O$ при 25° — метод коэффициентов.

1. Метод применим для вычисления упругости пара как разбавленных, так и насыщенных водно-солевых растворов, содержащих перечисленные ионы в различных комбинациях: от простейшего случая — бинарной системы — до наиболее сложного случая — пятикомпонентной системы.

2. Проведенное сопоставление вычисленных по методу коэффициентов значений упругости пара сложных солевых растворов с экспериментальными литературными данными показывает, что расхождения не превышают 0,5 мм рт. ст. или 2% относительных от упругости пара чистой воды при данной температуре.

3. Применимость метода подтверждается вычислениями упругости диссоциации солей-кристаллогидратов — мирабилита и эпсомита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник физических, химических и технологических величин. Советская техническая энциклопедия (СТЭ), т. V, 1930.
2. Справочник физических, химических и технологических величин. Советская техническая энциклопедия (СТЭ), т. VI, 1931.
3. Landolt—Börnstein. Physikalisch-chemische Tabellen, т. II, 1923.
4. Landolt—Börnstein. Physikalisch-chemische Tabellen, I доп. том, 1927.
5. Landolt—Börnstein. Physikalisch-chemische Tabellen, II доп. том, ч. 2, 1931.
6. Landolt—Börnstein. Physikalisch-chemische Tabellen, III доп. том, ч. 3, 1936.
7. Н. И. Хайдуков, З. Г. Линейская. Каллий, № 8, 28 (1935).
8. Н. И. Хайдуков, З. Г. Линейская. Сб. «Соликамские карналиты», 181, 1935.
9. А. Б. Здановский. Труды Соляной лаборатории АН СССР, VI (1936).
10. А. Б. Здановский. Бюллетень ВИГ, № 4 (1938).
11. А. Б. Здановский. Труды ВНИИГ, вып. XXI, 39 (1949).
12. Справочник химика, т. I, 727, Госхимиздат, 1951.
13. Я. Г. Вант-Гофф, Ф. Б. Доннан (1897). Океанические соляные отложения, пер. с нем., Химтеорет, 48, 1936.
14. J. W. Pearce, A. F. Nelson (1932—1933). Landolt—Börnstein. Physikalisch-chemische Tabellen, III доп. том, ч. 3, 1936.
15. P. Olynuk, A. R. Gordon. J. Am. Chem. Soc., 65, № 2, 224 (1943).
16. R. A. Robinson, D. A. Sinclair. J. Am. Chem. Soc., 56, 1830 (1934).
17. J. W. Pearce, R. D. Snow (1927). Landolt—Börnstein. Physikalisch-chemische Tabellen, III доп. том, ч. 3, 1936.
18. R. H. Stokes. Trans. Farad. Soc., XVI, 10, 642 (1945).
19. Т. В. Роде. Изв. сектора физико-химического анализа АН СССР, XIV, 395 (1941).
20. R. A. Robinson, J. M. Wilson, R. H. Stokes. J. Am. Chem. Soc., 63, 1011 (1941).
21. J. W. Pearce, H. C. Eckstrom. J. Am. Chem. Soc., 59, № 12, 2689 (1937).
22. Е. Я. Роде. Сб. «Карабогаз и его промышленное значение», 317 (1930).
23. А. Б. Здановский, Е. И. Ляховская, Р. Э. Шлеймович. Справочник по растворимости солевых систем, т. I, Госхимиздат, 1953.
24. Т. В. Роде. Сб. «Карабогаз-Гол», 77 (1940).
25. Е. Ф. Соловьева. Труды ВНИИГ, вып. XXVII, 142 (1953).
26. H. G. Leopold, J. Johnston (1927). Landolt—Börnstein. Physikalisch-chemische Tabellen, II доп. том, ч. 2, 1931.
27. Я. Г. Вант-Гофф, Г. Эулер-Хелпин (1900). Океанические соляные отложения, пер. с нем., Химтеорет, 130, 1936.
28. Справочник химика, т. III, Госхимиздат, 1952.
29. А. Д. Пельш. Труды ВНИИГ, вып. XXVII, 3 (1953).
30. Т. В. Роде. Изв. сектора физико-химического анализа АН СССР, XV, 234 (1947).
31. А. Б. Здановский, Е. И. Ляховская, Р. Э. Шлеймович. Справочник по растворимости солевых систем, т. II, Госхимиздат, 1954.
32. Gmelins. Handbuch. Syst. № 21, 1928.
33. Gmelins. Handbuch. Syst. № 27, ч. В, вып. 2, 1938.

Е. Ф. Соловьева

НОВЫЙ ДВОЙНОЙ СУЛЬФАТ $9\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$

ВВЕДЕНИЕ

В процессе исследования растворимости в системе $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$ при 65° нами было впервые установлено существование поля кристаллизации двойного сульфата $9\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$.

Литературные данные [1—6], относящиеся к определению растворимости в указанной взаимной системе, свидетельствуют о том, что все авторы, изучавшие эту систему в интервале температур $50—150^\circ$, соединения $9\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ не обнаруживали.

Во всех ранее проведенных исследованиях была установлена кратная точка, характеризующая данную систему и отвечающая насыщению вантгоффитом + тенардитом + галитом.

При изучении соответствующей области системы $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$ при 65° нами впервые был получен изотермически инвариантный раствор, насыщенный вантгоффитом + галитом и новым соединением состава $9\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$.

Наличие этого нового соединения несомненно должно сказаться на конфигурации диаграммы исследуемой системы, а также оказать существенное влияние на процесс получения сульфата натрия заводским методом.

Для выяснения условий кристаллизации соединения $9\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$, которое мы предлагаем назвать *нонасульфатом*, нами изучен его состав и впервые определена область его кристаллизации в исследуемой системе.

Надо заметить, что в литературе [1] есть указание на существование минерала ганксита, формула которого — $9\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{KCl}$. Это дает основание предполагать, что сульфат натрия способен образовывать сложные комплексы и что полученный нами минерал относится к таким комплексам, но является более простым.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАНИЦ ПОЛЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НОВОГО ДВОЙНОГО СУЛЬФАТА $9\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$

Определение растворимости в системе $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$ при 65° проводили по ранее разработанной методике [7—9]. Единственное изменение, которое внесено в методику

исследования, связано с необходимостью отбора проб жидкой и твердой фаз при сравнительно высокой температуре.

Для отбора проб была сконструирована специальная пипетка с электрообогревом, отрегулированным на соответствующую температуру. Пипетку, включенную в электросеть, присоединяли к водоструйному насосу. При отборе жидкой фазы использовали насадку с ватным тампоном; твердую фазу переносили на горячую воронку и промывали 70% этиловым спиртом. Отобранные пробы взвешивали, переносили в мерные колбы и анализировали на Cl' , SO_4'' , Mg'' ; * содержание Na' устанавливали по разности [9].

Состав твердой фазы определяли кристаллооптическим иммерсионным методом.

В процессе определения растворимости на линии совместной кристаллизации левент + галит и вантгоффит + галит (табл. I) в системе $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$ при 65° было установлено, что при прибавлении тенардита к моновариантному раствору, насыщенному вантгоффитом + галитом (индексы Иенке: $\text{Mg}—41,71$; $\text{SO}_4—23,61$), не удается получить инвариантный раствор, равновесный с вантгоффитом + тенардитом + галитом. Несмотря на то, что состав жидкой фазы остается неизменным, что свидетельствует о равновесии, в твердой фазе тенардит не был обнаружен, а было зафиксировано наличие ранее неизвестного минерала.

Повторно проведенные наблюдения полностью подтвердили, что при 65° в системе $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$ существует поле кристаллизации еще одного нового минерала. Неоднократный анализ твердой фазы подтвердил наличие в ней минерала состава $9\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$.

По установлении в исследуемой системе области кристаллизации нового минерала была сделана попытка определить его существование и в более сложной системе, т. е. в системе $\text{Na}'—\text{K}'—\text{Mg}'' \parallel \parallel \text{Cl}'—\text{SO}_4''—\text{H}_2\text{O}$. Было доказано, что в пятикомпонентной системе понасульфат имеет значительную область кристаллизации. В настоящей статье данные, относящиеся к пятикомпонентной системе, не рассматриваются.

Первоначально понасульфат в чистом виде был получен прибавлением к инвариантному раствору вантгоффит + понасульфат + галит обильного количества десятиводного сульфата натрия, что сдвигало равновесие в область его кристаллизации.

Полученная твердая фаза была отделена и проанализирована из 3 навесок. Смещение состава инвариантного раствора в область кристаллизации $9\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ было проведено несколько раз, и анализ полученной твердой фазы показал полную воспроизводимость состава этого минерала

Состав $9\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ в вес. %:

MgSO_4 8,59; Na_2SO_4 91,41

* Аналитические определения выполнены И. Н. Кубраковой

Линии совместной кристаллизации левента + галита и вантгоффита + галита
в системе $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$ при 65°

№ точки	Состав жидкой фазы										Твердая фаза
	вес. %			М соли/1000 М Н ₂ O			индексы Иенке				
	MgSO ₄	MgCl ₂	NaCl	сумма солей	H ₂ O	MgSO ₄	MgCl ₂	2NaCl	Mg	SO ₄	
1	7,12	18,10	5,82	31,04	68,96	15,47	49,64	13,01	83,35	19,80	Ns · Ms · 2 + Ms · 1 + Nc
2	6,75	15,14	8,27	30,16	69,84	14,47	41,02	18,24	75,47	19,63	Ns · Ms · 2 + Nc
3	6,63	13,91	9,34	29,88	70,12	14,16	37,52	20,53	71,57	19,61	»
4	6,69	12,99	10,35	30,03	69,97	14,32	35,13	22,79	68,45	19,82	»
5	6,52	12,58	10,59	29,69	70,31	13,89	33,86	23,22	67,28	19,57	»
6	6,57	11,41	11,69	29,67	70,33	13,99	30,70	25,63	63,56	19,90	»
7	6,69	10,26	12,85	29,80	70,20	14,27	27,64	28,20	59,77	20,35	»
8	6,67	9,26	13,81	29,74	70,26	14,20	24,92	30,28	56,37	20,47	»
9	6,57	8,98	13,91	29,46	70,54	13,95	24,09	30,40	55,58	20,38	»
10	6,73	8,03	14,66	29,42	70,58	14,27	21,52	32,01	52,79	21,05	»
11	7,10	7,42	15,39	29,91	70,09	15,17	20,02	33,82	50,99	21,97	»
12	7,27	6,86	15,88	30,01	69,99	15,55	18,54	34,96	49,37	22,52	Ns · Ms · 2 + 3Ns · Ms + Nc
13	7,54	6,05	16,54	30,13	69,87	16,17	16,38	36,49	47,14	23,42	3Ns · Ms + Nc
14	7,58	5,44	17,21	30,23	69,77	16,27	13,35	38,01	44,93	23,57	»
15	7,53	4,57	18,07	30,17	69,83	16,15	12,38	39,89	41,71	23,61	»
16	7,60	3,68	19,16	30,44	69,56	16,53	10,00	42,45	38,45	23,96	3Ns · Ms + 9Ns · Ms + Nc

Примечание. Принятые обозначения состава твердых фаз: Nc — NaCl (галит); Ns — Na_2SO_4 (тенардит); $3\text{Ns} \cdot \text{Ms} \cdot 2$ — $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (левент); $\text{Ms} \cdot 1$ — $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (кизерит); $\text{Ms} \cdot 6$ — $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (сакит); $\text{Ms} \cdot 6 + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (бишофит); $9\text{Ns} \cdot \text{Ms}$ — $9\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ (вантгоффит); $\text{Ns} \cdot \text{Ms} \cdot 2 + 3\text{Ns} \cdot \text{Ms} + \text{Nc}$ (вантгоффит + тенардит + наонасульфат); $3\text{Ns} \cdot \text{Ms} + \text{Nc}$ (вантгоффит + наонасульфат).

Проведенные кристаллооптические определения (В. В. Лобанова и Е. Ф. Соловьева — ВНИИГ) установили, что минерал изотропный с показателем преломления $N = 1,488$. Кроме того, кристаллографическое исследование минерала (В. Н. Дубинина — ВСЕГЕИ) подтвердило, что минерал — новый, кубической сингонии и что он кристаллизуется в форме кубов и тригонитетраэдров, а также в виде их комбинаций с неясно развитыми формами.

Определение плотности наонасульфата выполнено общепринятым для твердых солей методом [10]. В качестве нерастворителей брали толуол (уд. вес 0,861) и ацетон (уд. вес 0,789); определения проводили при температуре 22° . Средняя плотность наонасульфата выведена на основании 8 определений и составляет 2,60.

Состав полученного изотермически инвариантного раствора проверен 4 раза, и во всех случаях в твердой фазе были зафиксированы вантгоффит, наонасульфат и галит.

Раствор в равновесии с тремя фазами был выдержан 46 суток, в течение которых отобрано 10 проб, подтвердивших неизменность его состава. На основании анализа этих проб установлен средний состав кратной точки, отвечающей насыщению вантгоффитом + наонасульфатом + галитом.

Следует заметить, что при температуре 65° наонасульфат в пределах указанного контура его поля образуется быстро и выделение его из раствора не требует применения затравки.

В дальнейшем была сделана попытка оконтурить область кристаллизации наонасульфата и определить местоположение его поля на диаграмме исследуемой системы. С этой целью к инвариантному раствору, насыщенному вантгоффитом + наонасульфатом + галитом, для продвижения вдоль линии кристаллизации наонасульфат + галит периодически прибавляли насыщенный раствор хлористого натрия. В результате смешения составов получена кратная точка, отвечающая насыщению тенардит + наонасульфат + галит. Равновесие было выдержано в течение 18 суток, а затем линию проходили вторично.

Средний состав инвариантного раствора установлен на основании анализа 9 проб, отобранных через каждые 48 час. после установления равновесия.

Прибавлением вантгоффита к полученному инвариантному раствору тенардит + наонасульфат + галит была пройдена линия совместной кристаллизации тенардит + наонасульфат и установлен состав кратной точки вантгоффит + тенардит + наонасульфат.

Наблюдения за изменением составов моновариантных растворов этой линии также проведены дважды. Средний состав изотермически инвариантного раствора рассчитан на основании данных, полученных при анализе 6 проб, отобранных в течение 16 суток после установления равновесия.

Определение составов моновариантных растворов линии насыщения вантгоффит + наонасульфат осуществляли, периодически прибавляя шестиводный хлористый магний к полученному инвариант-

ному раствору тенардит + вантгоффит + наонасульфат, а также прибавляя тенардит к раствору, насыщенному вантгоффитом + наонасульфатом + галитом. Такая постановка наблюдений обеспечила двойное определение составов исследуемой линии и дала возможность провести сравнительную оценку полученных результатов.

После того как наметили контур поля кристаллизации нонасульфата была проверена возможность его получения методом изотермического испарения. Для этого приготовили два раствора, составы которых лежат в поле кристаллизации нонасульфата, и провели медленное изотермическое испарение при 65°.

Составы растворов, подвергавшихся изотермическому испарению (в вес. %):

Раствор I			Раствор II		
MgSO ₄	.	6,25	MgSO ₄	.	7,02
Na ₂ SO ₄	.	1,18	MgCl ₂	.	0,75
NaCl	.	17,29	NaCl	.	18,02
H ₂ O	.	75,30	H ₂ O	.	74,21

В результате испарения получен чистый крупнокристаллический наосульфат (рис. 1).

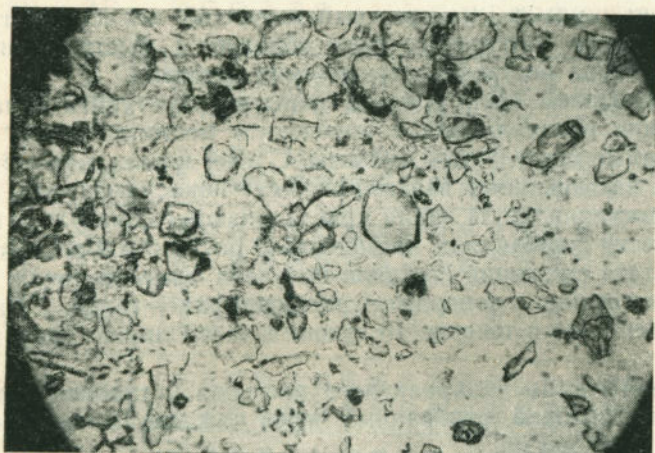


Рис. 1. Кристаллы нонасульфата. X 100

Наши наблюдения позволили дать краткое описание нового двойного сульфата и оконтурить область его кристаллизации в исследуемой системе. Полученные результаты приведены в табл. 2 и нанесены на горизонтальную проекцию квадратной диаграммы на рис. 2.

Ввиду отсутствия литературных данных для построения диаграммы исследуемой системы при 65° мы воспользовались методом графической интерполяции для построения примерного контура этой диаграммы. Интерполяция была осуществлена с политермических диаграмм Д'Анса [6] (табл. 3).

ТАБЛИЦА 2

Границы поля кристаллизации $9\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ в системе $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$ при 65°

№ точки	Состав жидкой фазы										Твердая фаза			
	вес, %			М соли/1000 М Н ₂ O			индексы Иенке		M H ₂ O/3K	M H ₂ O/9K				
	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	MgCl ₂	NaCl	сумма солей	H ₂ O	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄				MgCl ₂	2NaCl	Mg
16	7,60	—	3,68	19,16	30,44	69,56	16,53	—	10,00	42,45	38,45	23,96	14,50	3Ns · Ms + 9Ns · Ms + Nc
17	7,40	—	3,43	19,51	30,34	69,66	15,90	—	9,31	43,16	36,88	23,26	14,63	9Ns · Ms + Nc
18	7,16	—	3,07	19,92	30,22	69,78	15,36	—	8,31	44,16	34,91	22,65	14,74	»
19	6,73	—	2,55	20,72	30,00	70,00	14,39	—	6,90	45,60	31,82	21,51	14,95	»
20	6,40	—	1,98	21,62	30,00	70,00	13,68	—	5,35	47,53	28,59	20,85	15,03	»
21	5,94	—	1,17	22,78	29,89	70,11	12,69	—	3,16	50,05	24,04	19,25	15,16	»
22	5,59	—	0,28	23,98	29,85	70,15	11,94	—	0,75	52,67	19,41	18,27	15,30	»
23	4,61	0,65	—	24,40	29,66	70,34	9,81	1,18	—	53,46	15,22	17,05	15,52	»
24	3,91	1,38	—	24,45	29,74	70,26	8,33	2,49	—	53,62	12,93	16,79	15,52	»
25	2,37	2,97	—	24,40	29,74	70,26	5,05	5,31	—	53,51	7,91	16,22	15,66	9Ns · Ms + Ns + Nc
26	2,48	3,11	—	24,32	29,91	70,09	5,29	5,63	—	53,46	8,22	16,97	15,53	9Ns · Ms + Ns
27	3,36	3,10	—	23,33	29,79	70,21	7,15	5,59	—	51,15	11,19	19,94	15,65	»
28	4,01	3,49	—	21,68	29,18	70,82	8,47	6,26	—	47,16	13,69	23,80	16,16	»
29	5,15	3,78	—	20,58	29,51	70,49	10,94	6,80	—	43,85	17,44	28,28	15,95	»
30	7,42	2,78	—	19,64	29,84	70,16	15,85	5,04	—	43,16	24,74	32,60	15,61	»
31	9,20	1,68	—	19,66	30,24	69,76	19,76	3,05	—	42,74	30,14	34,79	15,26	9Ns · Ms + Ns + 3Ns · Ms
32	9,11	3,38	—	17,75	30,24	69,79	19,54	6,14	—	39,19	30,12	39,58	15,42	Ns + 3Ns · Ms
33	9,20	4,33	—	16,85	30,38	69,62	19,80	7,89	—	37,30	30,47	42,61	15,39	»
34	9,35	5,97	—	15,20	30,52	69,48	20,15	10,89	—	33,71	31,12	47,94	15,45	»
35	9,60	—	0,21	20,66	30,56	69,44	20,89	—	0,57	45,85	31,88	31,03	14,86	3Ns · Ms + 9Ns · Ms
36	9,05	—	1,10	20,27	30,42	69,58	19,47	—	3,00	44,90	33,36	28,90	14,86	»
37	9,19	—	1,10	20,46	30,75	69,25	19,88	—	3,02	45,53	33,46	29,05	14,62	»
38	8,45	—	1,77	20,09	30,31	69,69	18,15	—	4,81	44,42	34,08	26,84	14,84	»
39	8,36	—	2,15	19,88	30,39	69,61	17,99	—	5,85	44,00	35,14	26,52	14,74	»
40	7,88	—	1,71	21,14	30,73	69,27	17,04	—	4,68	47,02	31,59	24,78	14,55	9Ns · Ms
41	8,42	—	0,90	21,61	30,93	69,07	18,26	—	2,45	48,23	30,04	26,50	14,51	»
42	6,79	—	1,45	21,82	30,06	69,94	14,53	—	3,92	48,07	27,73	21,84	14,53	»

Наши экспериментальные данные (рис. 2) значительно отличаются от данных, полученных графической интерполяцией. Установленное поле кристаллизации $9\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$, которое отсутствует на интерполированной диаграмме, изменяет существующее представ-

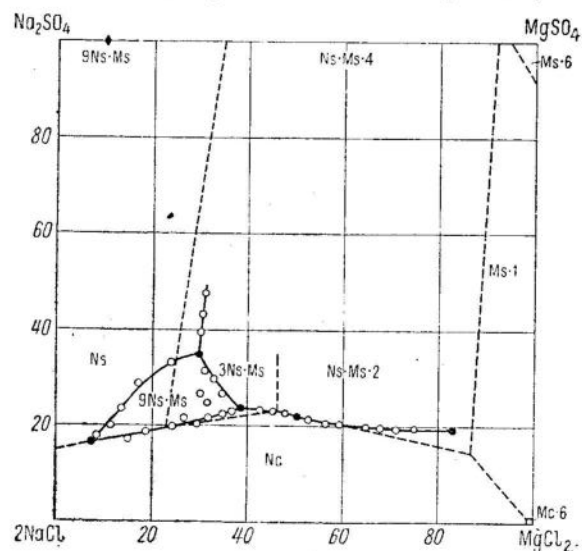


Рис. 2. Диаграмма взаимной водной системы $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$ при 65° :
 ----- интерполированные данные;
 данные автора { ○ — моновариантные составы
 ● — инвариантные составы

ТАБЛИЦА 3
 Интерполированные данные для построения диаграммы системы $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$ при 65° (по Д'Ансу)

Точки	Состав жидкой фазы						Твердая фаза
	М соли 1000 М Н ₂ О				индексы Иенке		
	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	MgCl ₂	2NaCl	Mg	SO ₄	
Q	25,5	46,5	—	—	35,42	100,0	Ns + 3Ns · Ms
T	33,0	42,0	—	—	44,0	100,0	Ns · Ms · 4 + 3Ns · Ms
W	57,0	19,0	—	—	75,0	100,0	Ns · Ms · 4 + Ns · Ms · 2
N	83,0	7,0	—	—	92,23	100,0	Ns · Ms · 2 + Ms · 1
F	85,0	5,5	—	—	95,0	100,0	Ms · 1 + Ms · 6
U	71,5	—	6,0	—	100,0	92,3	Ms · 1 + Ms · 6
E	1,7	—	115,2	—	100,0	1,46	Ms · 1 + Ms · 6
C	—	55,0	—	45,0	0	55,0	Ns + Nc
G	1,5	—	115,5	1,0	99,16	1,27	Ms · 6 + Ms · 1 + Nc
K	11,5	—	59,0	10,1	87,48	14,27	Ms · 1 + Ns · Ms · 2 + Nc
Y	15,5	—	16,0	36,0	46,68	22,97	Ns · Ms · 2 + 3Ns · Ms + Nc
H	13,3	—	2,2	52,0	22,97	19,71	3Ns · Ms + Ns + Nc

ление о диаграмме системы $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$ при 65° .

Полученные результаты позволили определить на диаграмме исследуемой системы местоположение и конфигурацию линий совместного насыщения левент + галит и вантгофит + галит, а главное — наметили область кристаллизации нового двойного сульфата $9\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$. Поле кристаллизации понасульфата, расположенное между полями тенардита и вантгофита, значительно уменьшает область кристаллизации тенардита. Этот факт может существенно сказаться при решении вопросов, связанных с заводским методом переработки сульфатного сырья.

ВЫВОДЫ

1. Впервые установлено существование в системе $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$ при 65° нового двойного сульфата $9\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ (понасульфат).
2. Определен состав нового минерала и по 24 точкам намечена область его кристаллизации в исследуемой системе при 65° .
3. Исследована растворимость в 19 точках на линиях совместной кристаллизации левент + галит и вантгофит + галит.
4. Установлены составы 5 кратных точек, отвечающих насыщению: кизерит + левент + галит, левент + вантгофит + галит, вантгофит + понасульфат + галит, понасульфат + тенардит + галит, понасульфат + тенардит + вантгофит.
5. Экспериментальные данные по растворимости в системе $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$ при 65° получены впервые, поэтому они, несомненно, найдут широкое применение при решении вопросов, связанных с технологией переработки сульфатного сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Здановский, Е. И. Ляховская, Р. Э. Шлеймович. Справочник по растворимости солевых систем, т. I и II, Госхимиздат, 1953, 1954.
2. О. К. Япатьяева. ЖПХ, 21, вып. I (1948).
3. А. Г. Бергман, Н. П. Лужная. Физико-химические основы изучения и использования соляных месторождений хлорид-сульфатного типа, изд. АН СССР, 1951.
4. Я. Г. Вант-Гофф. Океанические соляные отложения, Химтеорет, 1936.
5. Справочник физических, химических и технологических величин. Советская техническая энциклопедия (СТЭ), т. VII, 20, 1931.
6. D'Ans. Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze Ozeanischer Salzablagerungen, Берлин, 1933.
7. А. Д. Пельш. Труды ВНИИГ, вып. XXI (1949).
8. Е. Ф. Соловьева. Труды ВНИИГ, вып. XXVII (1953).
9. Е. Ф. Соловьева. Труды ВНИИГ, вып. XXI (1949).
10. Ю. В. Морачевский и др. Методы анализа рассолов и солей, Труды ВНИИГ, вып. XXII (1950).

Т. К. Айдаров

СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИТИЯ В МЕДИ

В последнее время к сплавам лития с медью в практике проявляется значительный интерес в связи с тем, что добавка к меди незначительного количества лития (примерно 0,01—0,02%) повышает ее плотность и электропроводность [1].

В процессе производства необходимо контролировать содержание лития в меди, так как некоторая его часть может выгорать. Количественное определение лития в меди обычным весовым методом химического анализа отнимает много времени и к тому же результаты не всегда надежны. В данном случае целесообразно применение спектрального метода анализа, который дает быстрые и надежные результаты при наличии соответствующей методики.

Ниже описывается методика количественного спектрального определения лития в меди. Методика разработана для интервала концентраций от 0,001 до 0,05%.

Аппаратура. При определении лития в меди спектральным методом удобнее использовать наиболее интенсивную его линию, находящуюся в видимой области спектра (6707,8 Å). В нашей работе в качестве спектрографа был использован стилоскоп СЛ-3 с фотокамерой [2], которая позволяла фотографировать отдельные участки спектра, в том числе и область с длиной волны 6708 Å. Изготовление такой фотокамеры к стилоскопу СЛ-3 в заводских условиях не представляет больших трудностей.

В качестве источника света применяли дугу переменного тока от генератора ПС-39, спектральные линии фотометрировали на микрофотометре МФ-1. В качестве электродов были использованы спектральные угли Ø 6—7 мм, причем верхний из них затачивали на полусферу, а нижний имел канал Ø 3 мм и глубиной 2 мм. Спектры фотографировали на контрастную аэроплёнку, которую перед фотографированием помещали под стекло кассеты фотоаппарата «Фотокор». Можно пользоваться фотопластинками «панхром» чувствительностью 250 по ГОСТ или специальными пластинками с максимумом чувствительности 6700 Å.

Эталон. Ввиду отсутствия надежного химического метода определения лития в меди эталоны были приготовлены синтетически.

Для этого навеску стружки из чистой меди, не содержащей лития (отсутствие лития проверяли спектральным методом), весом 8 г растворяли в 40 мл крепкой азотной кислоты. Раствор азотнокислой меди переливали в мерную колбу на 100 мл и добавляли в него титрованный раствор лития в таком количестве, чтобы концентрация лития в меди составляла 0,001%. Затем раствор в колбе дистиллированной водой доводили до метки. Эталон с содержанием 0,01% и 0,05% Li готовили таким же образом. Кроме того, были приготовлены промежуточные эталоны, которые получали смешиванием эталонов с содержанием 0,001, 0,01 и 0,05% Li. Таким образом было приготовлено пять эталонных растворов с содержанием 0,001; 0,005; 0,01; 0,03 и 0,05% Li.

Съемка спектров. Перед съемкой спектров окуляр стилоскопа устанавливали в области линии лития 6707,8 Å, после чего приступали к фотографированию спектров при следующих условиях: сила тока дуги 4,5 а, промежуток между электродами 2 мм, экспозиция 20 сек.

Введение растворов в дуговой промежуток осуществлялось следующим образом: при закрытой щели стилоскопа зажигали дугу, через 30—40 сек. дугу выключали и на горячий нижний электрод пипеткой наносили 2—3 капли раствора, после чего приступали к съемке спектров.

Результаты количественных определений. При условиях, описанных выше, были построены градуировочные графики. В качестве метода количественного определения использован метод 3 эталонов. Для этого рядом со спектрами определяемых растворов фотографировали 3 эталонных раствора (каждый эталон по 3 раза). В качестве линии сравнения был использован фон спектра около линии лития 6707,8 Å.

Для установления точности методики были сделаны количественные определения лития в двух растворах с известным содержанием лития.

Результаты определений приведены в таблице.

При рассмотрении таблицы видно, что максимальная и минимальная ошибки из определений 10 проб колеблются от +10,0 до -10,0%. Такую точность можно считать удовлетворительной при производственном контроле содержания лития в меди от 0,001 до 0,05%.

Таким образом, методика спектрального определения лития в меди сводится к сле-

Результаты количественного спектрального определения лития в меди

Li, вес. %		Ошибка, %	
введено	найденно	абсолютная	относительная
0,0030	0,0028	-0,0002	-6,6
0,0030	0,0033	+0,0003	+10,0
0,0030	0,0032	+0,0002	+6,6
0,0030	0,0027	-0,0003	-10,0
0,0030	0,0029	-0,0001	-3,3
0,0070	0,0072	+0,0002	+2,8
0,0070	0,0075	+0,0005	+7,1
0,0070	0,0064	-0,0006	-8,5
0,0070	0,0065	-0,0005	-7,1
0,0070	0,0074	+0,0004	+5,7

дующему: поступающую на анализ пробу меди в виде стружки взвешивают и растворяют в концентрированной азотной кислоте, причем на каждый грамм меди берут 5 мл кислоты. Затем на одной и той же фотопластинке фотографируют растворы эталонов и анализируемых проб (каждую пробу не менее 3 раз). При этом силу тока устанавливают равной 4,5 а, промежуток между электродами — 2 мм и экспозицию — 20 сек.

До введения растворов в дуговой промежуток каждый раз перед фотографированием зажигают дугу между угольными электродами на время 30—40 сек., после этого на горячий нижний электрод пипеткой наносят 2—3 капли исследуемого раствора.

После фотообработки пластинки фотометрируют почернения линии лития 6707,8 Å и прилегающий к этой линии фон спектра, затем подсчитывают разность почернений между линией лития и фоном для эталонов и определяемых проб. По полученным данным строят градуировочный график: на оси ординат откладывают разность почернений для эталонов, а на оси абсцисс — логарифм концентраций лития.

По измеренным значениям разности почернений (ΔS_{Li}^F) для анализируемых проб находят $\lg C_{Li}$, а отсюда и концентрацию лития.

Разработанная методика была использована для определения лития в меди на одном из заводов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. И. Шамрай. Литий и его сплавы, изд. АН СССР, 111, 131, 1952.
2. Т. К. Айдаров. Зав. лаб., № 10 (1953).

Б. С. Горовая, Т. К. Айдаров

МЕТОДИКА СПЕКТРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСЕЙ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В ГЛИНАХ

(РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ ПО СОДРУЖЕСТВУ
С ЗАВОДОМ ОПТИЧЕСКОГО СТЕКЛА)

Качество оптического стекла зависит от керамики стекловаренных горшков, в которых проводится варка стекла. В свою очередь качество керамики зависит от состава силикатного материала. Отсюда возникает необходимость контролирования состава силикатных материалов, используемых для изготовления стекловаренных горшков. В качестве материала для керамики обычно применяются огнеупорные глины различных месторождений.

Определение состава огнеупорных глин производят методами химического анализа. Однако длительность и трудоемкость химического анализа глин во многих случаях не удовлетворяет требованиям производства. В данном случае целесообразно применение спектрального метода, который позволит в значительной степени сократить продолжительность анализа глин. С этой целью нами было предпринято исследование возможности спектрального определения кальция и магния в глинах. В результате проведенного исследования разработана методика количественного определения CaO и MgO с удовлетворительной точностью.

Ниже описывается методика количественного спектрального определения этих элементов в огнеупорных глинах различных месторождений.

Аппаратура. Работу проводили на спектрографе ИСП-22. В качестве источника света применяли дугу переменного тока от генератора ПС-39. Фотометрирование спектров производили на микрофотометре МФ-2. В качестве материала для электродов использовали электролитическую медь. Верхним электродом служил медный стержень $\varnothing$ 8—9 мм, заточенный на усеченный конус с диаметром площадки 2—2,5 мм, а нижним электродом — плоскопараллельная пластинка размером 35×80 мм, толщиной 4—5 мм. Для введения пробы в источник света применяли приспособление, позволяющее равномерно перемещать нижний электрод с пробой [1].

Эталонны и условия фотографирования спектров. Эталонами служили дважды проанализированные химическим методом образцы четырех глин различных месторождений, имеющие следующие содержания CaO и MgO (в %):

	CaO	MgO
Пирофиллит	0,34	0,21
Каолин	0,73	0,20
Часоваярская глина (партия 80)	1,17	0,93
Дружковская глина (партия 83)	1,04	1,10

При выборе условий фотографирования спектров было обращено внимание на способ введения испытуемого вещества в пламя дуги. Вначале нами был испытан способ испарения глины из углубления (глубина 0,5 мм) нижнего цилиндрического медного электрода. При таком способе испарения пробы результаты оказались плохо воспроизводимыми — не удавалось добиться нормальных почернений при малых содержаниях кальция и магния. Поэтому нами был применен прием введения пробы в пламя дуги, аналогично описанному К. В. Варгиной и Н. С. Свентицким [2]. Этот прием заключался в следующем: навеску пробы весом 0,5 г, высушенную в термостате при 110—120° до постоянного веса и растертую в агатовой ступке до состояния пудры, помещали на плоскопараллельную медную пластинку. Чтобы избежать сдувания исследуемого материала с поверхности нижнего электрода и обеспечить лучшее сгорание пробы, к помещенной на электрод глине добавляли 6—7 капель дистиллированной воды, после перемешивания полученную суспензию ровным слоем распределяли по поверхности электрода (35 × 45 мм) и высушивали на электрической плитке.

Фотографирование спектров производили при следующих условиях:

- 1) щель спектрографа освещалась сферической линзой;
- 2) скорость передвижения нижнего электрода 20 мм/мин;
- 3) расстояние между электродами 1,5 мм;
- 4) сила тока дуги 4,5 а; экспозиция 2 мин.;
- 5) ширина щели спектрографа 0,025 мм;
- 6) фотопластинки диапозитивные чувствительностью 0,5 по ГОСТ.

В качестве аналитических линий и линий сравнения были использованы: Ca 3933,7 Å и Si 3317,2 Å; Mg 2795,5 Å и Si 2700,9 Å.

Количественные определения. При условиях работы, описанных выше, было проанализировано 30 образцов глин различных месторождений и шамотных масс. При количественных определениях был использован метод трех эталонов. Градуировочные графики, с помощью которых проведены количественные определения, изображены на рис. 1 и 2. В таблице представлены данные химических и спектральных определений. Средняя абсолютная ошибка (разница между химическими и спектральными определениями) для

CaO составляет $\pm 0,04\%$, а для MgO $\pm 0,06\%$. Расчет средней относительной ошибки от среднего значения ряда определений как

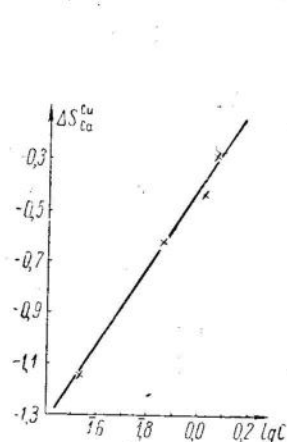


Рис. 1. Градуировочный график для определения CaO в глинах в интервале концентраций от 0,1—1,5%

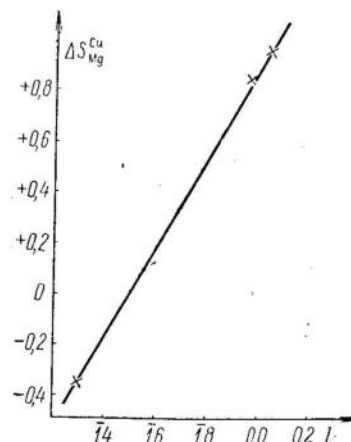


Рис. 2. Градуировочный график для определения MgO в глинах в интервале концентраций от 0,1—1,5%

химических (для CaO $\pm 6,1\%$; для MgO $\pm 9,9\%$), так и спектральных (для CaO $\pm 4,8\%$; для MgO $\pm 4,5\%$) показывает, что химиче-

Результаты количественных определений CaO и MgO химическим и спектральными методами

Пробы		CaO, вес. %			MgO, вес. %		
		методы		разница	методы		разница
		химический	спектральный		химический	спектральный	
Глина часоваярская:							
	104	0,96	0,93	—0,03	0,93	0,89	—0,04
	106	1,25	1,24	—0,01	0,79	0,87	+0,08
	117	0,87	0,89	+0,02	0,76	0,87	+0,11
	125	0,96	1,00	+0,04	1,00	1,05	+0,05
	136	0,96	1,00	+0,04	0,97	0,96	—0,01
Глина дружковская:							
	123	1,14	1,12	—0,02	1,10	1,06	—0,04
	124	0,74	0,73	—0,01	0,95	0,95	0,00
	129	1,15	1,20	+0,05	1,14	1,16	+0,02
	128	0,56	0,60	+0,04	0,92	0,88	—0,04
	130	1,09	1,07	—0,02	0,75	0,88	+0,13
	132	1,09	1,08	—0,01	0,74	0,77	+0,03
	133	0,94	0,89	—0,05	0,87	0,98	+0,09
	134	0,96	1,04	+0,08	1,16	1,09	—0,07
	135	1,03	1,09	+0,03	0,83	0,93	+0,10
	137	0,97	0,99	+0,02	0,92	0,92	0,00

Пробы		СаО, вес. %			MgO, вес. %		
		методы		разница	методы		разница
		химический	спектральный		химический	спектральный	
Глина пейценьская		0,77	0,81	+0,04	0,61	0,65	+0,04
» вильштейновская		0,60	0,63	+0,03	0,32	0,41	+0,09
Каолин голубичский		0,84	0,78	-0,06	0,83	0,71	-0,09
» глуховецкий		0,35	0,48	+0,13	0,17	0,18	+0,01
» » I сорт		1,00	1,10	+0,10	0,66	0,66	0,00
» » II »		1,24	1,23	-0,01	0,82	0,68	-0,14
» »		0,34	0,37	+0,03	0,21	0,19	-0,02
» трахсковский		0,82	0,79	-0,03	0,52	0,60	+0,08
» »		0,88	0,85	-0,03	0,85	0,87	+0,02
Горшок производственный:							
	1	0,64	0,72	+0,08	1,13	0,96	-0,17
	2	1,25	1,30	+0,05	1,00	0,96	-0,04
	3	0,72	0,79	+0,05	0,90	0,93	+0,03
Сухарь боровичский:							
	1	0,39	0,39	0,00	0,29	0,35	+0,06
	2	0,44	0,39	-0,05	0,43	0,38	-0,05
	3	1,29	1,34	+0,05	1,19	0,99	-0,20

ское определение СаО и MgO в глинах может быть заменено спектральным без ущерба точности определения и со значительной экономией во времени (время определения СаО и MgO в глине сокращается в 10—12 раз по сравнению с химическим методом).

Разработанная методика применяется для производственных определений на заводе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. К. Айдаров. Зав. лаб., № 9, 112 (1951).
2. К. В. Варгина и Н. С. Свентицкий. Журн. «Опико-механическая промышленность», июль (1946).

ВНИИГ, вып. XXXI

ВОПРОСЫ
ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ
ГАЛУРГИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

Редактор Н. К. Лобина
Техн. редактор Е. Я. Эрлих
Корректор Р. Б. Мазурина

Сдано в производство 24/III 1956 г.
Подписано к печати 13/XI 1956 г.
М-33860 Формат бумаги 60X921/16
Печ. лист. 12,25. Уч.-изд. л. 13,10
Тираж 1000 Цена 5 руб. Заказ 762

ЛЕНГОСХИМИЗДАТ
Ленинград, Невский пр., 28

Типография КОИЗ,
Ленинград, Фонтанка, 62.

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
46	Подпись под рис. 6	○ — расчетные со- ставы	○ — расчетные со- ставы
83	1—3 снизу	Индексы Иенеке	В индексах « не читать
87 (табл. 1)	4 столбец справа, стро- ка 1	18,70	1870
113 (рис. 2)	Ось ординат	KCl	NaCl
117	3 снизу	$b_2 =$	$b_3 =$
118	13 сверху	работах	расчетах
	3 снизу	$a_0 - m$	$a_0 + m$
147 (рис. 2)	4 снизу	$l = 3,4 \text{ мм}$	$l = 3,4 \text{ м}$
168	4 и 5 снизу	метастабельный	метастабильный