

М. И. РАВИЧ, Ф. Е. БОРОВАЯ и В. Я. КЕТКОВИЧ

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ
В СИСТЕМЕ $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

(Представлено академиком И. И. Черняевым 2 II 1951)

Растворимость сульфата натрия в воде при высоких температурах сравнительно невелика (отрицательный температурный коэффициент растворимости⁽⁵⁾), вследствие чего давление пара его насыщенных растворов приближается к давлению пара чистой воды. Поэтому водные

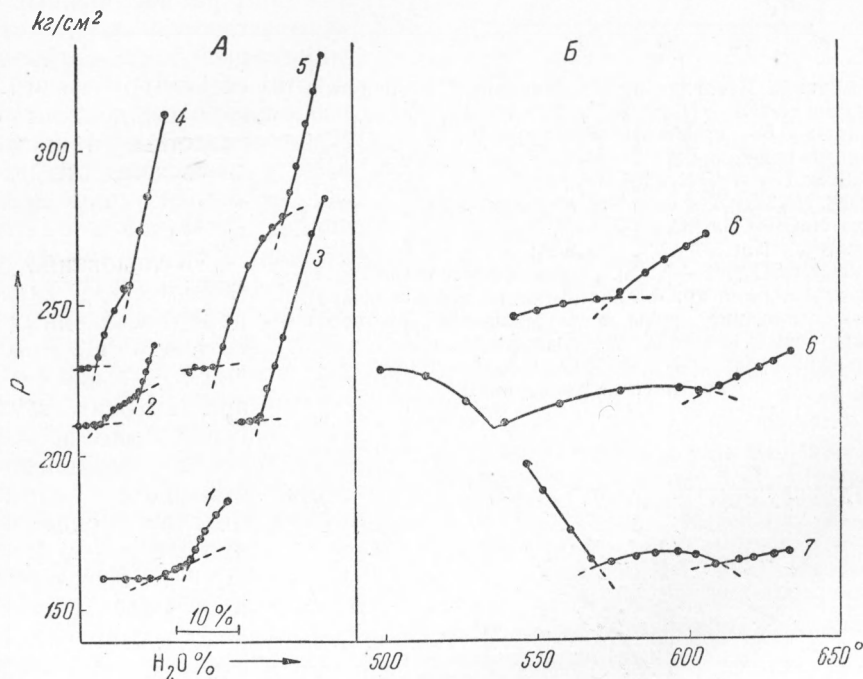


Рис. 1. А — кривые $p - x$; Б — кривые $p - t$. 1—70% $\text{NaCl} + 30\% \text{Na}_2\text{SO}_4$, 400°; 2—55% $\text{NaCl} + 45\% \text{Na}_2\text{SO}_4$, 450°; 3—42% $\text{NaCl} + 58\% \text{Na}_2\text{SO}_4$, 450°; 4—50% $\text{NaCl} + 50\% \text{Na}_2\text{SO}_4$, 500°; 5—60% $\text{NaCl} + 40\% \text{Na}_2\text{SO}_4$, 500°; 6—50% $\text{NaCl} + 50\% \text{Na}_2\text{SO}_4$; 7—42% $\text{NaCl} + 58\% \text{Na}_2\text{SO}_4$. Во избежание наложения кривых $p - x$ друг на друга начало координат по оси абсцисс смещено для каждой кривой $p - x$

растворы этой соли в присутствии водяного пара высокого давления могут существовать только в узком интервале изменений давлений или температур. Но, будучи при высоких температурах слабо растворимым в воде, сульфат натрия хорошо растворяется в расплавленном хлориде натрия. Поэтому не лишено основания предположение, что в системе

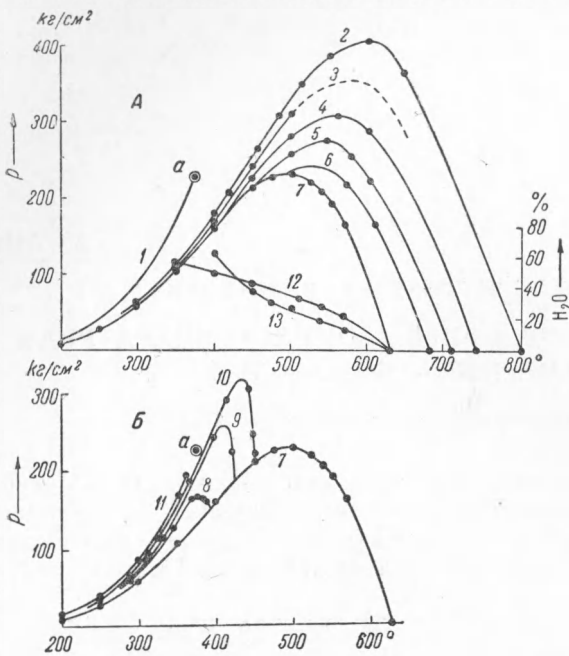


Рис. 2. Давление пара насыщенных растворов в системе $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. А — кристаллизация хлорида; Б — кристаллизация сульфата. 1 — насыщенный водяной пар; 2 — NaCl ; 3 — $80\% \text{NaCl} + 20\% \text{Na}_2\text{SO}_4$; 4 — $60\% \text{NaCl} + 40\% \text{Na}_2\text{SO}_4$; 5 — $50\% \text{NaCl} + 50\% \text{Na}_2\text{SO}_4$; 6 — $42\% \text{NaCl} + 58\% \text{Na}_2\text{SO}_4$; 7 — эвтоника $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$; 8 — $65\% \text{NaCl} + 35\% \text{Na}_2\text{SO}_4$; 9 — $58\% \text{NaCl} + 42\% \text{Na}_2\text{SO}_4$; 10 — $50\% \text{NaCl} + 50\% \text{Na}_2\text{SO}_4$; 11 — Na_2SO_4 (кривая в масштабе чертежа сливается с кривой насыщенного водяного пара); 12 — содержание воды в эвтонических растворах ($\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} = 100\%$); 13 — содержание воды в эвтонических растворах ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} = 100\%$); а — критическая точка воды

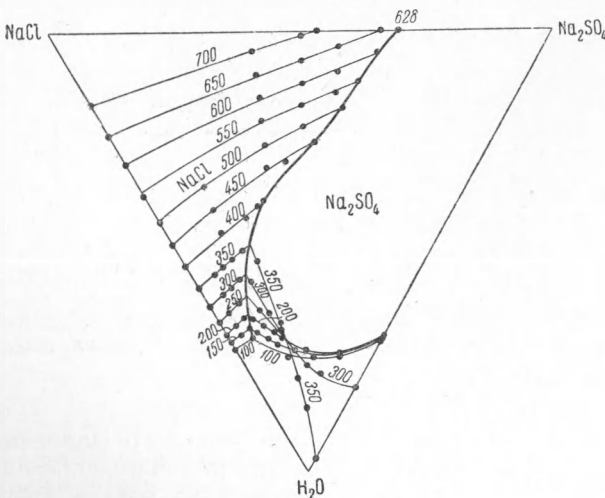


Рис. 3. Политерма растворимости системы $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Цифры у изотерм — температура в $^{\circ}\text{C}$

$\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при высоких температурах, когда содержание в растворе хлорида натрия велико, сульфат натрия также может иметь очень значительную растворимость и не осаждаться из растворов при изменениях температур или давления водяного пара в широких пределах.

Для выяснения условий существования в присутствии водяного пара той или иной комбинации солей в кристаллическом состоянии необходимо располагать диаграммами растворимости и давления пара насыщенных растворов соответствующей водно-солевой системы, причем эти диаграммы должны быть известны в широком диапазоне изменений температур и давлений (1, 2).

Исследование растворимости и давления пара насыщенных растворов в системе $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при высоких температурах было произведено в специально построенном автоклаве методом определения кривых $p - x$ и $p - t$ (1, 2). Некоторые из полученных кривых изображены на рис. 1. На этих кривых хорошо выражены изломы, отвечающие началу кристаллизации хлорида. Изломы же, отвечающие началу кристаллизации сульфата, выражены, повидимому, так слабо, что надежно не обнаруживаются. Поэтому для изучения поля кристаллизации сульфатов (а также

поля кристаллизации хлорида ниже 300°) был использован метод визуальных наблюдений в запаянных стеклянных трубках (в специально построенном приборе) с параллельным определением соответствующего давления пара в автоклаве (автоклав загружался смесью солей и воды в тех же соотношениях и с тем же коэффициентом заполнения, как и при определении в запаянной стеклянной трубке). Однако при высоких температурах стекло начинало мутнеть, что в значительной степени лимитировало применимость метода визуальных наблюдений при больших содержаниях в солевой массе сульфата натрия.

Для нахождения составов эвтонических растворов при температурах выше 400° были использованы вторые изломы кривых $p-x$ и $p-t$, которые указывают не только давление пара и температуру эвтонических растворов, но и относительные количества в них воды и одной из солей (так как хлорид и сульфат натрия между собой твердых растворов не образуют). Составы эвтонических растворов в зависимости от температуры можно изобразить, таким образом, в виде двух кривых, из коих одна указывает процентное содержание воды, если за 100% принять сумму сульфата и воды, а другая — если за 100% принять сумму хлорида и воды. Зная же для данной температуры отношение содержаний сульфата к воде и хлорида к воде, нетрудно и аналитическим и графическим путями определить состав соответствующего эвтонического раствора. При расчете содержания воды в жидких растворах во всех случаях вводилась поправка на содержание воды в парообразной фазе.

На рис. 2 изображены кривые зависимости давления пара насыщенных растворов от температуры. Соответствующая кривая для эвтонических растворов (рис. 2, 7) начинается при нулевом давлении водяного пара и при температуре плавления безводной эвтектики $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (628°) и проходит через максимум, отвечающий $228-230 \text{ кг/см}^2$ при температуре около 500° . Кривая давления пара насыщенных растворов Na_2SO_4 (рис. 2, 11) вследствие незначительной растворимости последнего при высоких температурах расположена очень близко к кривой давления насыщенного пара чистой воды (рис. 2, 1). Кривая давления пара насыщенных растворов NaCl (рис. 2, 2), так же как и соответствующая кривая эвтонических растворов, характеризуется максимумом давления пара, но этот максимум (401 кг/см^2) на $170-175 \text{ кг/см}^2$ выше максимума давления пара эвтонических растворов. Эта разница свиде-

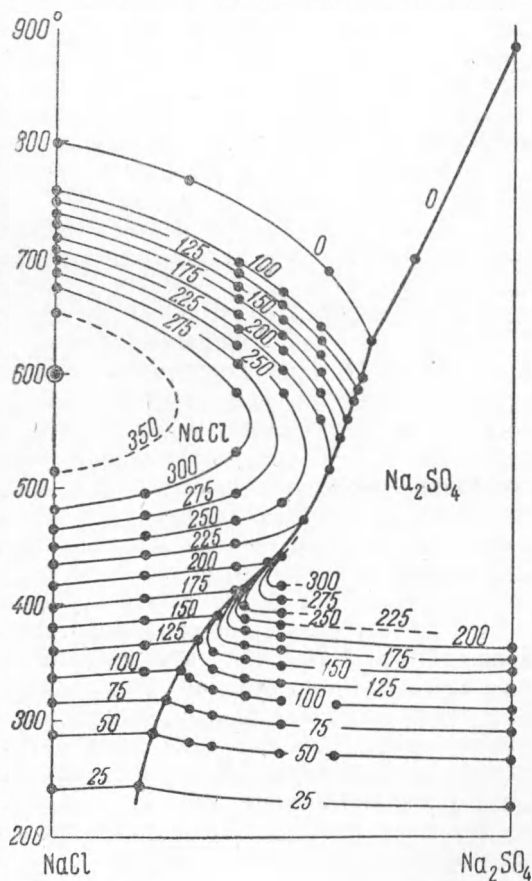


Рис. 4. Проекция изобар насыщенных растворов системы $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Цифры у изобар — давление водяного пара в кг/см^2 . Нулевая изобара — кривая температур начала кристаллизации безводной системы $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4$.

тельствует об очень значительной растворимости сульфата натрия в насыщенных растворах хлорида натрия при температурах, превышающих критическую температуру чистой воды. Кривые зависимости давления пара насыщенных растворов от температуры по разрезам с постоянным отношением солей (рис. 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10) также характеризуются максимумом. В поле хлорида натрия этот максимум закономерно повышается от эвтонических растворов к насыщенным растворам системы $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$. В изученной области поля кристаллизации сульфата максимум давления пара также быстро повышается по мере увеличения содержания сульфата в солевой массе.

На рис. 2 изображены кривые зависимости содержания воды в эвтонических растворах от температуры (кривые 12 и 13). Эти кривые начинаются при нулевом содержании воды и температуре плавления эвтектической смеси $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (628°) и определены до температур 400° ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} = 100\%$) и 350° ($\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} = 100\%$). По этим кривым найдены составы эвтонических растворов при температуре выше 400° ; при более низких температурах составы эвтонических растворов найдены по результатам визуальных определений.

На рис. 3 изображена политерма растворимости системы $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. При построении этой политермы использованы литературные данные по растворимости NaCl и Na_2SO_4 выше 100° (³⁻⁵) и по совместной растворимости NaCl и Na_2SO_4 при 100° (⁶). Эвтоническая линия начинается на стороне треугольника $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4$ в точке, отвечающей составу и температуре плавления эвтектики $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$. По мере понижения температуры эта линия приближается к стороне треугольника $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$. Поле кристаллизации хлорида натрия, довольно незначительное по своей протяженности при относительно низких температурах, все более и более расширяется по мере повышения температуры. Проекция эвтонической линии на треугольнике состава непосредственно указывает растворимость сульфата натрия в насыщенных растворах хлорида натрия. Эта растворимость при высоких температурах очень велика, что и объясняет отмеченное выше значительное снижение максимума давления пара эвтонических растворов сравнительно с максимумом давления пара насыщенных растворов в двойной системе хлорид натрия — вода.

По мере уменьшения содержания в солевой массе хлорида начинает проявляться все в большей и большей степени тенденция сульфата натрия к уменьшению растворимости при повышении температуры, что и обуславливает пересечение различных изотерм растворимости на проекции треугольника состава.

На рис. 4 изображена диаграмма давления пара насыщенных растворов системы $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ в виде проекций изобар на грань призмы $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - t$. При построении этой диаграммы использованы литературные данные по давлениям пара насыщенных растворов хлорида натрия (^{2, 4}). Эта диаграмма непосредственно указывает условия существования твердых фаз системы $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ в присутствии водяного пара в широком диапазоне изменений температур, давлений и соотношений солей (^{1, 2}).

Поступило
3 I 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. И. Равичи Ф. Е. Боровая, Изв. СФХА, 19, 69 (1949). ² М. И. Равичи и Ф. Е. Боровая, там же, 20, 165 (1950). ³ Е. И. Ахумов и Б. Б. Васильев, ЖОХ, 2, 282 (1932). ⁴ N. B. Keevil, Journ. Am. Chem. Soc., 64, № 4 841 (1942). ⁵ W. C. Schroeder, A. Gabriel and E. Partridge, *ibid.*, 57, 9, 1539 (1935). ⁶ Г. С. Седелъников, ЖПХ, 17, 337 (1944).