

М. И. РАВИЧ и Ф. Е. БОРОВАЯ

ДАВЛЕНИЕ ПАРА ЭВТОНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ЧЕТВЕРНОЙ ВОДНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ ИЗ ХЛОРИДОВ И СУЛЬФАТОВ КАЛИЯ И НАТРИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 14 VI 1951)

Изученные ранее равновесия при высоких температурах в системах $KCl - NaCl - H_2O$ (1), $KCl - K_2SO_4 - H_2O$ (2) и $NaCl - Na_2SO_4 - H_2O$ (2,3) показали, что максимум давления пара эвтонических растворов в тройных водно-солевых системах может быть на десятки и даже сотни атмосфер ниже максимума давления пара насыщенных растворов пограничных двойных систем соль — вода.

В настоящей работе приводятся результаты изучения давления пара эвтонических растворов четверной водной взаимной системы из хлоридов и сульфатов калия и натрия, для которой вышеуказанные тройные системы являются пограничными.

Исследование было произведено при помощи описанного ранее метода кривых $p - x$ и $p - t$ (1,2).

Кривые $p - x$ должны иметь несколько изломов, из коих только последний может отвечать началу кристаллизации эвтонических растворов. После последнего излома кривые $p - x$ должны иметь горизонтальный ход (неизменное давление водяного пара).

На рис. 1 и 2 изображены некоторые кривые $p - x$, полученные при 400 и 450°, исходя из загрузок с различным соотношением солей. Во всех случаях после последнего излома давление пара остается неизменным и одинаковым для всех исследованных исходных составов солевых смесей*. При 400° это давление равно 70—71 кг/см², при 450° 63—64 кг/см². Для других исходных составов, более удаленных от солевого состава эвтоник, не удалось дойти до последнего излома кривых $p - x$, вследствие большого количества выкристаллизуемых солей и малого количества остающегося жидкого раствора. Ни в одном случае не наблюдалось, чтобы давление пара растворов при температурах 400 и 450° было ниже приведенных величин. Поэтому мало вероятно, чтобы указанные давления отвечали переходным точкам, и, наоборот, с почти полной уверенностью можно утверждать, что эти давления отвечают эвтоническим растворам**.

* В настоящей работе рассматривается только давление пара эвтонических растворов; поэтому расшифровка всех изломов кривых $p - x$ и $p - t$ не приводится.

** Растворимость данной четверной системы изучена до 105° (4-6). Система характеризуется наличием двух переходных и одной эвтонической точки, причем эвтоническая точка отвечает кристаллизации KCl , $NaCl$ и глазерита. По данным А. Г. Бергмана и Э. К. Акопова, в отсутствие воды диаграмма ликвидуса тройной взаимной системы из хлоридов и сульфатов калия и натрия характеризуется наличием переходных точек и одной эвтектической точки (отвечающей кристаллизации при 516° KCl ,

При получении кривых $p-t$ мы также исходили из загрузок с различным соотношением солей. Началу кристаллизации эвтоник, так же как и на кривых $p-x$, может отвечать только последний излом, но после этого излома давление пара уже не должно оставаться постоянным.

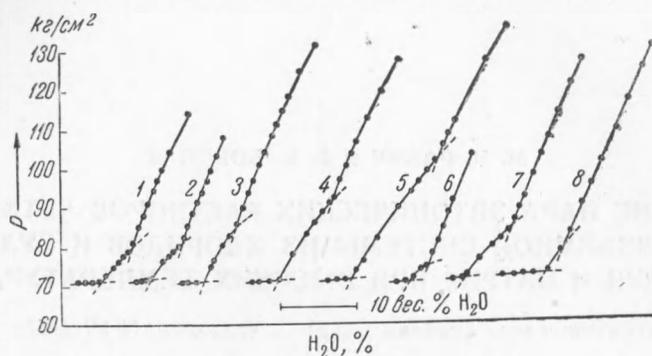


Рис. 1. Кривые $p-x$ при 400° . Во избежание наложения кривых друг на друга начало координат по оси абсцисс смещено для каждой кривой. 1—40 мол. % K_2Cl_2 + 5 мол. % Na_2Cl_2 + 55 мол. % Na_2SO_4 ; 2—40 мол. % K_2Cl_2 + 10 мол. % Na_2Cl_2 + 50 мол. % Na_2SO_4 ; 3—40 мол. % K_2Cl_2 + 15 мол. % Na_2Cl_2 + 45 мол. % Na_2SO_4 ; 4—40 мол. % K_2Cl_2 + 20 мол. % Na_2Cl_2 + 40 мол. % Na_2SO_4 ; 5—40 мол. % K_2Cl_2 + 25 мол. % Na_2Cl_2 + 35 мол. % Na_2SO_4 ; 6—40 мол. % K_2Cl_2 + 10 мол. % K_2SO_4 + 50 мол. % Na_2SO_4 ; 7—45 мол. % K_2Cl_2 + 15 мол. % K_2SO_4 + 40 мол. % Na_2SO_4 ; 8—50 мол. % K_2Cl_2 + 50 мол. % Na_2SO_4 .

На рис. 3 изображены кривые $p-t$, полученные для одного из исследованных нами составов исходной солевой смеси.

Если все точки после последнего излома кривых $p-t$, полученных при различном содержании воды, нанести на сводный чертеж (рис. 3 ж), то эти точки образуют кривую с максимумом, отвечающим давлению 70—72 кг/см² и температуре $400-420^\circ$.

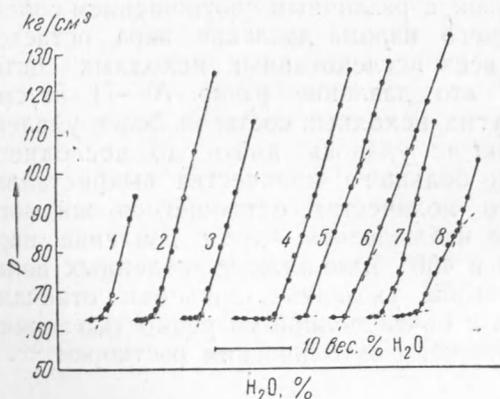


Рис. 2. Кривые $p-x$ при 450° . Во избежание наложения кривых друг на друга начало координат по оси абсцисс смещено для каждой кривой. 1—40 мол. % K_2Cl_2 + 60 мол. % Na_2SO_4 ; 2—40 мол. % K_2Cl_2 + 5 мол. % Na_2Cl_2 + 55 мол. % Na_2SO_4 ; 3—40 мол. % K_2Cl_2 + 10 мол. % Na_2Cl_2 + 50 мол. % Na_2SO_4 ; 4—40 мол. % K_2Cl_2 + 15 мол. % Na_2Cl_2 + 45 мол. % Na_2SO_4 ; 5—40 мол. % K_2Cl_2 + 20 мол. % Na_2Cl_2 + 40 мол. % Na_2SO_4 ; 6—40 мол. % K_2Cl_2 + 25 мол. % Na_2Cl_2 + 35 мол. % Na_2SO_4 ; 7—40 мол. % K_2Cl_2 + 10 мол. % K_2SO_4 + 50 мол. % Na_2SO_4 ; 8—50 мол. % K_2Cl_2 + 10 мол. % Na_2Cl_2 + 40 мол. % Na_2SO_4 .

Такая же кривая с максимумом получается и для других исследованных нами составов солевых смесей, причем все эти кривые

($NaCl$ и соединения сульфата калия с сульфатом натрия). По всей вероятности, и при всех промежуточных температурах (от 105 до 516°) водная четверная система также характеризуется наличием переходных точек и только одной эвтонической точки.

отвечающие различным исходным соотношениям солей, практически совпадают друг с другом.

Согласование всех данных и независимость полученных результатов от состава исходной смеси свидетельствуют о том, что полученная кривая выражает зависимость между давлением пара и температурой эвтонических растворов.

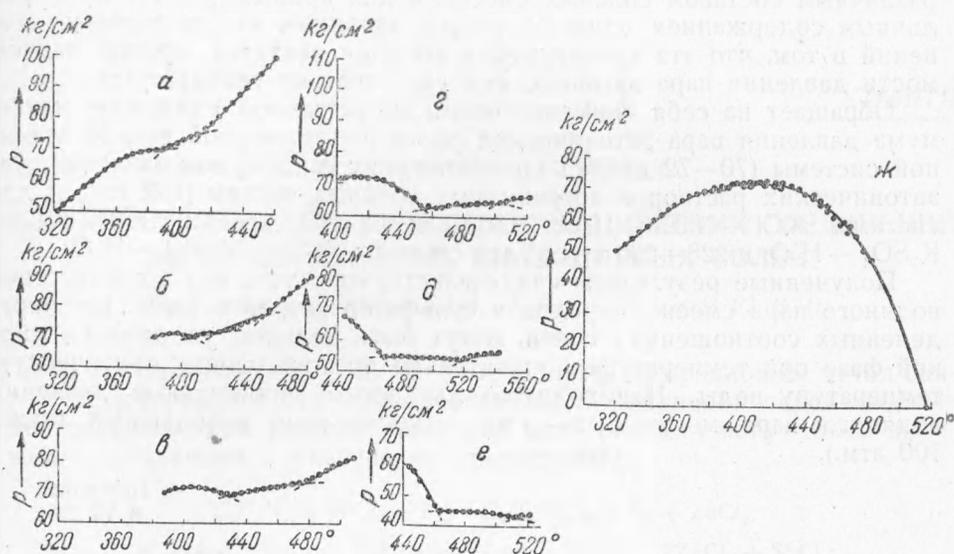


Рис. 3. Кривые $p - t$. Состав солевой смеси: 50 мол. % $K_2Cl_2 + 5$ мол. % $Na_2Cl_2 + 45$ мол. % Na_2SO_4

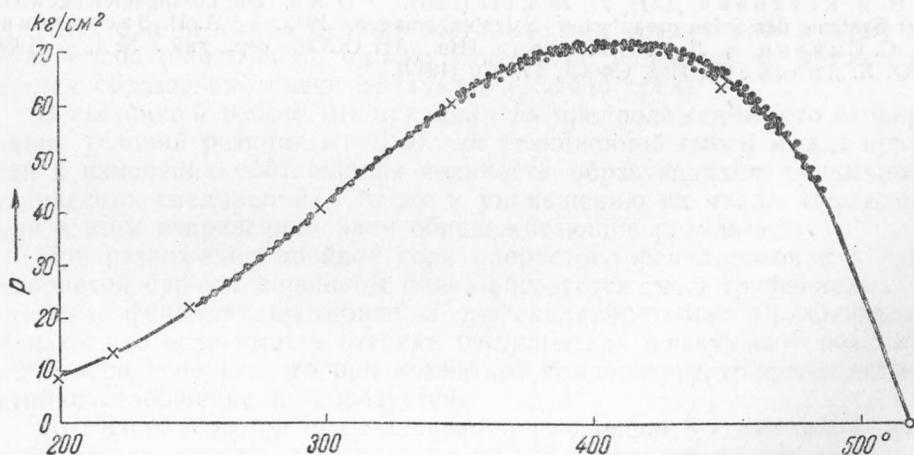


Рис. 4. Кривая зависимости давления пара эвтонических растворов от температуры. а — H_2O 13,3 %, б — 10,8 %, в — 9,9 %, г — 7,7 %, д — 6,5 %, е — 5,2 %, ж — сводный чертеж

В области наиболее высоких температур ход этой кривой таков, что она направляется к точке, отвечающей нулевому давлению водяного пара и температуре плавления эвтектики соответствующей безводной системы. Это обстоятельство также подтверждает, что полученная кривая относится к эвтоническим растворам.

На рис. 4 сведены все результаты в виде кривой, которая изображает зависимость давления пара эвтонических растворов от темпера-

туры. Результаты, полученные при помощи кривых $p-x$ изображены крестиками, при помощи кривых $p-t$ — точками. Данных получено так много, что все они, вследствие совпадения между собою, не могли быть изображены на чертеже.

Согласованность всех результатов, полученных различными путями (при помощи кривых $p-x$ и кривых $p-t$), исходя из загрузок с различным составом солевых смесей, а для кривых $p-t$ — и с различным содержанием воды, настолько очевидна, что не вызывает сомнений в том, что эта кривая действительно является кривой зависимости давления пара эвтонических растворов от температуры.

Обращает на себя внимание очень значительное снижение максимума давления пара эвтонических растворов четверной водной взаимной системы ($70-72$ кг/см²) сравнительно с максимумом давления пара эвтонических растворов пограничных тройных систем (132 кг/см² для системы $KCl-NaCl-H_2O$; $180-182$ кг/см² для системы $KCl-K_2SO_4-H_2O$ и $228-230$ кг/см² для системы $NaCl-Na_2SO_4-H_2O$).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в присутствии водяного пара смеси хлоридов и сульфатов натрия и калия, при определенных соотношениях солей, могут быть целиком удержаны в жидкой фазе при температурах, значительно превосходящих критическую температуру воды. Необходимые для этого минимальные давления водяного пара могут быть уже относительно небольшими (ниже 100 атм.).

Поступило
8 VI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. И. Равич и Ф. Е. Боровая, Изв. СФХА, **20**, 165 (1950). ² М. И. Равич и Ф. Е. Боровая, там же, **19**, 69 (1949). ³ М. И. Равич, Ф. Е. Боровая и В. Я. Кеткович, ДАН, **77**, № 4, 617 (1951). ⁴ D'Ап, Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen, 1933. ⁵ А. И. Заславский, С. С. Синани и Л. А. Соколова, Изв. АН СССР, сер. хим., № 1, 47 (1938). ⁶ О. К. Янатьева, Изв. СФХА, **17**, 370 (1949).