

Якимов М. Н., Григорьева А. А., Куминова Е. И.

Изотермическое испарение воды из рапы озера Большое Яровое.

Настоящее исследование является одной из тем по вопросам освоения минерального сырья в Кулундинской степи. В этой работе имелось целью проследить изменение солевого состава естественной рапы оз. Б. Ярового, при изотермическом испарении при 25°C. Озеро Б. Яровое представляет из себя бассейн, расположенный на юго-запад в 5-ти километрах от железнодорожной ветки Омской ж. д., Татарская—Кулунда—Павлодар. Оно занимает площадь 7000 га, наибольшая длина 10 км, глубина достигает 8,5 метров. Объем рапы около 400000000 куб. метров с общим запасом солей до 70 миллионов тонн.

В целях наиболее полного изучения процесса нами было проведено несколько параллельных опытов с естественной рапой.

В. П. Ильинский и В. М. Филиппенко¹⁾ изучили ход изотермического испарения двух больших водоемов, применяя для этого наглядные геометрические образы и методы графических расчетов и дали классификацию процессов испарения с кристаллизацией NaCl из природных рассолов. Н. С. Курнаков и В. И. Николеав²⁾ изучили соляные равновесия при испарении морской воды, при чем дали отличие от теоретической диаграммы равновесия Вант-Гоффа путей кристаллизации при естественном испарении морской воды.

Мы преследовали цель, пользуясь теоретической равновесной диаграммой взаимной системы: $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$, неоднократно изученной Н. С. Курнаковым, Жемчужным, Опыхтиной, Воскресенской, Ильинским, Сагайдачным, Вант-Гоффом, Д.-Ансом, Иенэке, Блезделем, Тагегами и др., проследить ход луча кристаллизаций при испарении озерной рапы, которая по своему химическому составу несколько отлична от химического состава морской воды и, пользуясь также методом графических расчетов, дать приближенно точки, где начинается появляться та или иная твердая фаза.

I. Аппаратура опыта.

Испарение проводилось в большом открытом кристаллизаторе, помещенном в термостат с двойными асбестовыми стенками. Нагревание проводилось электрическими печами, температура регулировалась ртутным терморегулятором и колебалась в пределах $\pm 0,5^\circ$.

¹⁾ Ж. Хим. пр. VI, 1929, 1163.

²⁾ Изв. И. Ф. Х. А. VI вып. 2, 389.

II. Методика работы.

1. Наблюдение над изменением концентраций проводилось посредством определения удельных весов, при соответствующей температуре пикнометром Реньо и данные пересчитывались по таблице в градусах Бомэ. (Вё).

2. Навеска жидких фаз для анализа отбиралась пипеткой с ватыным фильтром, слегка подогретым до 30°C взвешивались в весовых стаканчиках с притертой пробкой.

3. Испарившаяся вода учитывалась взвешиванием, что давало возможность, принимая в расчет оставшиеся в жидкой фазе соли, вычислить чистый растворитель и, тем самым подойти к степени сокращения рапы. Кроме того, контролировалось сокращение рапы, при выпадении поваренной соли, по невыпадающей соли—хлористому магнию.

4. Навеска твердых фаз перед анализом отсасывалась на воронке Бюхнера при 25°C и отжималась между листами фильтровальной бумаги. При расчетах намазка солей из жидких фаз учитывалась. Количество приставшей жидкой фазы определялось по влажности образца, высушиванием с содой при 180°C .

5. Химические анализы производились по нижеследующей методике:

а) Определение сухого остатка по способу Ефремова—высушивание навески рапы с содой при 180°C до постоянного веса.

б) Определение SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 обычным весовым путем.

в) Определение Са—весовым путем двукратным осаждением в виде CaC_2O_4 .

г) Определение магния весовым путем—осаждением из горячих растворов.

д) Определение SO_4 весовым путем осаждением BaCl_2 .

е) Определение хлора титрованием AgNO_3 по методу Мора.

ж) Общая щелочность титрованием $0,1\text{N HCl}$ с метил-оранжем.

з) Количество натрия вычислялось по избытку анионов над катионами, за исключением важных переходных точек, где щелочи определялись экспериментально.

При расчетах принимались во внимание только ионы Na , Mg , SO_4 и Cl , которые комбинировались в соли. Ионы HCO_3 , Ca , K , Br из расчета опускались, т. к. их незначительное присутствие не оказывает заметного влияния на равновесие системы. Таким образом, система была сведена к 4-компонентной. Мы выбрали компоненты Mg Cl_2 , NaCl , Mg SO_4 и H_2O .

III. Результаты.

В нашем распоряжении имелась рапа из оз. Б. Ярового, отобранная в июле м-це 1931 г.; плотность $16,2^{\circ}$ Бомэ, удельный вес 1,127 с химическим составом в весовых процентах на 100 грамм рапы

$\text{Na} = 4,52$	$\text{Cl} = 9,94$
$\text{Mg} = 1,16$	$\text{SO}_4 = 0,58$
$\text{Ca} = 0,04$	$\text{HCO}_3 + \text{CO}_2 = 0,04$
$\text{K} = \text{следы}$	$\text{Br} = 0,02$

и с плотным остатком 16,26 грамма. Приведенная ниже таблица показывает ход испарения и изменения солевого состава. Данные после соответствующего расчета, в число молей на 100^г молей воды, нанесены на горизонтальную проекцию равновесной диаграммы Н. С. Курнакова.

Сравнивая данные таблицы, можно сделать заключение, при какой концентрации и в какой последовательности происходит кристаллизация солей из рапы изучаемого нами озера при изотермическом испарении.

Заключение.

Суммируя вышеизложенное, можно сделать следующие выводы:

1. Садка поваренной соли начинается при 25—25,4° Бомэ. Сокращение к этому моменту происходит примерно в два раза.

2. Садка поваренной соли продолжается в чистом виде до 30,3 Бомэ. (Точки диаграммы 1, 2, 3, 4).

3. При дальнейшем сгущение рапы к выпадающей поваренной соли присоединяется семиводный сернокислый магний.

4. Садка поваренной соли совместно с сернокислым магнием продолжается до 33,8° Бомэ. Сокращение рапы к этому моменту происходит примерно в 10 раз (точка 5).

5. С 33,8° Бомэ с поваренной солью одновременно кристаллизуется шестиводный сернокислый магний. Вследствие малой величины упругости пара и большой вязкости рассола дальнейшее испарение весьма затрудняется. Поваренная соль к этому моменту выделяется почти нацело, в виде мельчайших кристаллов, остающихся долгое время во взвешенном состоянии, и раствор долго остается мутным.

6. С 34—37,3° Бомэ идет садка шестиводного сернокислого магния с большой примесью хлористого магния, увлекаемого из маточного рассола кристаллами гексогидрата (точки 6, 7, 8, 9).

7. При 37,7° Бомэ нами обнаружен в твердой фазе почти чистый хлористый магний. Примесь сернокислого магния только 0,6% (точки 10, 11, 12).

8. Плотность маточного рассола в момент выделения бишофита колеблется в пределах от 37,5 до 37,7° Бомэ и раствор высыхает в основном при составе двух солей—бишофита, с незначительной примесью поваренной соли, калия и брома, которые количественно не определялись.

9. Для практического применения результатов нашего исследования нами сделано сообщение уполномоченным Запсибкрая, с целью организации на оз. Б. Яровом полужаводской опытной установки, на которой следует выяснить влияние тех природных факторов, от коих зависит выбор наилучшего метода эксплуатации озера.

10. Кроме того, нами проведена работа по применению концентрированных рассолов с большим содержанием хлористого магния, для изготовления новых строительных материалов, показавших полную пригодность ее для этой цели. Результаты исследования напечатаны в этом же номере.

Т а б л и ц а № 1

Ход солевого изменения состава рапы оз. Б. Ярового при изотермическом испарении

№ на- блюдения	Плотность		Ионов на 100 гр. рапы вес %				Солей на 100 гр. рапы в вес %				Молей на 1000 гр. воды				Сумма		Коэф. Мета- морфизации	Твердые фазы
			Уд. в. Гр. Ве'	Na·	Cl·	Mg··	SO ₄ ''	NaCl	MgSO ₄	MgCl ₂	Na ₂ Cl ₂	MgSO ₄	MgCl ₂	Моле- ку- лярн.	Весов.			
—	1,127	16,2	4,53	9,94	1,15	0,58	11,48	0,71	4,02	21,12	1,27	9,08	31,41	16,21	0,14	Ест. сост.		
1	1,214	25,4	7,23	15,28	1,62	0,90	18,46	1,14	5,47	37,87	2,27	13,77	53,91	25,07	0,16	NaCl		
2	1,230	26,9	4,86	16,32	3,37	1,32	12,34	1,68	11,90	25,63	3,39	30,33	59,35	25,92	0,14	"		
3	1,246	28,5	3,50	16,74	4,33	1,74	8,90	2,22	15,21	18,62	4,51	39,05	62,18	26,33	0,14	"		
4	1,266	33,3	1,73	18,61	6,16	2,74	4,39	3,48	21,27	9,57	7,36	57,07	74,00	29,24	0,13	"		
5	1,274	31,0	0,62	19,14	6,96	2,83	1,51	3,55	24,37	3,30	7,70	65,28	76,28	29,55	0,12	NaCl + Mg SO ₄ 7H ₂ O		
6	1,306	33,8	0,05	21,29	8,01	2,91	0,13	3,71	28,42	0,30	8,20	79,36	87,84	32,26	0,10	NaCl + Mg SO ₄ 6H ₂ O		
7	1,315	34,6	—	21,94	8,10	2,37	—	3,05	29,35	—	6,75	82,18	88,93	32,40	0,10	"		
8	1,321	35,1	—	22,21	8,53	2,54	—	3,18	29,76	—	7,10	84,00	91,10	32,94	0,10	"		
9	1,349	37,3	—	23,54	8,74	2,58	—	3,32	31,54	—	7,62	85,13	92,75	34,86	0,10	"		
10	1,354	37,7	—	24,59	9,14	3,13	—	3,91	32,95	—	9,25	98,57	107,82	36,86	0,12	NaCl + Mg SO ₄ 6H ₂ O		
11	1,354	37,7	—	25,01	9,20	2,80	—	3,50	33,51	—	8,31	100,5	108,81	37,01	0,10	MgCl ₂ 6H ₂ O		
12	1,354	37,7	—	25,43	9,19	2,23	—	2,78	34,07	—	6,36	101,9	108,28	36,85	0,08	"		
13*	—	—	—	24,49	9,16	3,39	—	4,23	32,81	—	10,00	98,43	108,43	37,04	0,13	"		

*) Рапа при этом составе высохла.

Таблица № 2
Начало садки
Состав жидких фаз в весовых %

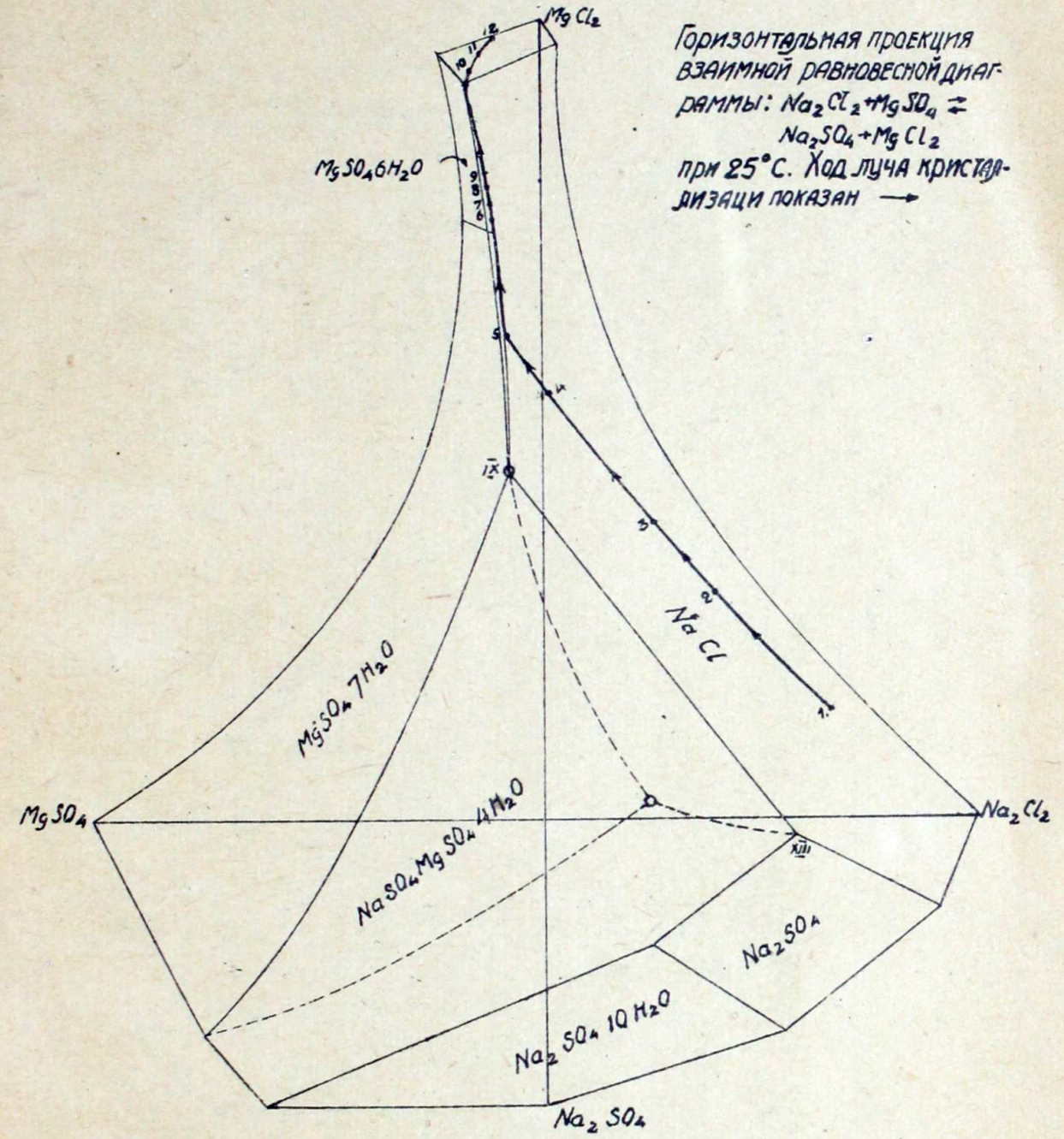
№ опыта	Концентр. в гр. Be'	Na Cl	Mg SO ₄	Mg Cl ₂	Na	Cl'	Mg	SO ₄	Σ	Коэф. метаморфиз.	Степень сгущения рапы
1	25,4°	15,28	0,90	1,62	7,23	18,46	5,47	1,14	25,07	0,20	1,9 раза
2	25,4°	16,00	1,08	2,26	6,62	16,81	7,78	1,37	25,96	0,18	2 раза
3	25°	15,80	0,85	2,06	6,61	16,79	7,53	1,06	25,33	0,14	1,9 раза

Таблица № 3

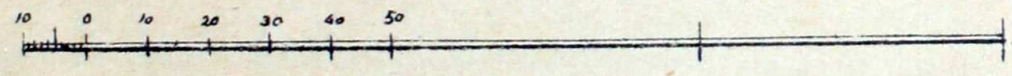
Конец садки основной массы поваренной соли. Состав жидких фаз в весовых %.

№ опыта	Концентр. в гр. Be'	Cl	SO ₄	Mg	Na	Na Cl	Mg Cl ₂	Mg SO ₄	Σ	Коэф. мета- морфоз.	Степень сгущения рапы	Твердая фаза
1	33,5°	19,88	3,05	7,54	0,09	0,23	26,45	3,88	30,56	0,14	10,9 раза	Na Cl + + Mg SO ₄ 7H ₂ O
2	33,8°	21,29	2,91	8,01	5,05	0,13	28,42	3,71	32,26	0,13	10,5 раза	
3	34,2°	23,81	2,84	8,90	0,05	0,13	31,90	3,78	35,50	0,11	—	
4	34,4°	19,31	2,88	7,41	0,05	0,13	25,63	3,79	29,42	0,14	—	

Б. ЯРОВОЕ " 25°С.



Горизонтальная проекция
взаимной равновесной диаграммы: $\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$
при 25°С. Ход луча кристаллизации показан →



Горизонтальная проекция
равновесной диаграммы:
 $\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons$
 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$
при 25°C
Под луча кристаллизации по-
казан $\rightarrow$
Пунктирные линии — ложиль-
ные поля.

оз. Кулундинское.

