

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

JOURNAL DE CHIMIE APPLIQUÉE

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР
О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ: П. Ф. АНТИПИН, А. А. БАЙКОВ, П. П. ВУДНИКОВ, С. И. ВОЛЬФКОВИЧ, И. В. ГРЕБЕНЩИКОВ, О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ (отв. ред.), М. А. КЛОЧКО (пом. отв. ред.), Н. И. НИКИТИН, А. Д. ПЕТРОВ, Г. В. ПИГУЛЕВСКИЙ, И. Н. ПЛАКСИН, М. К. ПОПОВА (2-я пом. отв. ред.), А. Е. ПОРАЙ-КОШИЦ, С. А. ТОЛКАЧЕВ

ТОМ XIV

ВЫП. 7—8

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА

1941

ЛЕНИНГРАД

ДИАГРАММА РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМЫ $\text{CaO} - \text{SiO}_2$

К. К. Колобова

Аналитическая лаборатория Ленинградского горного института

I. Введение

Диаграмма равновесия системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ входит в число двойных систем, предварительное исследование которых необходимо для изучения тройных систем $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$, представляющих весьма большой практический интерес.

Первая из этих тройных систем служит основанием для изучения состава и свойств порландских цементов, а вторая — основой для выяснения свойства кальциевых металлургических шлаков.

Несмотря на довольно значительное число работ, в средней части диаграммы по вопросу об образовании твердых растворов, представляющих не только теоретический, но и значительный практический интерес, между данными различных исследователей существовало разногласие.

Кроме того, часть диаграммы, богатая кальцием, с температурами плавления выше 2100° , оставалась до последнего времени еще неисследованной.

Все это побудило нас к новым исследованиям диаграммы равновесия системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2$.

II. Краткий литературный обзор

Первой работой, посвященной подробному исследованию системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2$, была работа А. Л. Day, Е. Т. Allen, Е. S. Shepherd, W. P. White и F. E. Wright [1], опубликованная в 1906 г. Авторы нашли, что между CaO и SiO_2 существуют два химических соединения (CaSiO_3 и Ca_2SiO_4) и три эвтектики.

В 1911 г. Shepherd и Rankin [2] определили температуры плавления некоторых точек системы, как то CaSiO_3 при 1540° , а ортосиликата кальция при 2130° , и внесли поправки для эвтектических температур.

В 1915 г. системой $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ занимались Rankin и Wright [3] и обнаружили, что соединение $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ плавится с разложением. На основании этого авторы внесли коррективы в эвтектические температуры, которые определились между SiO_2 и $\alpha\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ при 1436° и между $\alpha\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ при 1455° .

В 1918 г. при определении температуры плавления кристобалита J. B. Ferguson и H. E. Merwin [4] нашли, что смеси, богатые SiO_2 с содержанием CaO , примерно до 30% в жидком состоянии расслаиваются на два слоя. Производя исследования над воластонитом и псевдоволластонитом Ferguson и Merwin [5] пришли к заключению, что αCaSiO_3 и βCaSiO_3 способны образовывать твердые растворы со своими компонентами.

Работа, произведенная Greig [6] в 1927 г. в области диаграммы со значительным содержанием кремнезема, подтвердила образование двух слоев в жидком состоянии.

Последним нам известным исследованием является работа Bowen [7], опубликованная в 1933 г. Изучая систему $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$, автор детально исследовал указанную Ferguson и Merwin область твердых растворов и пришел к заключению, что в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ не происходит образования твердых растворов.

Необходимо отметить, что убедительных данных в пользу такого заключения у Bowen не было, так как ему не удалось получить хорошо раскристаллизованные фазы и тем самым определить минералогический состав.

Таким образом из приведенных данных видно, что по системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ имеются еще значительные разногласия.

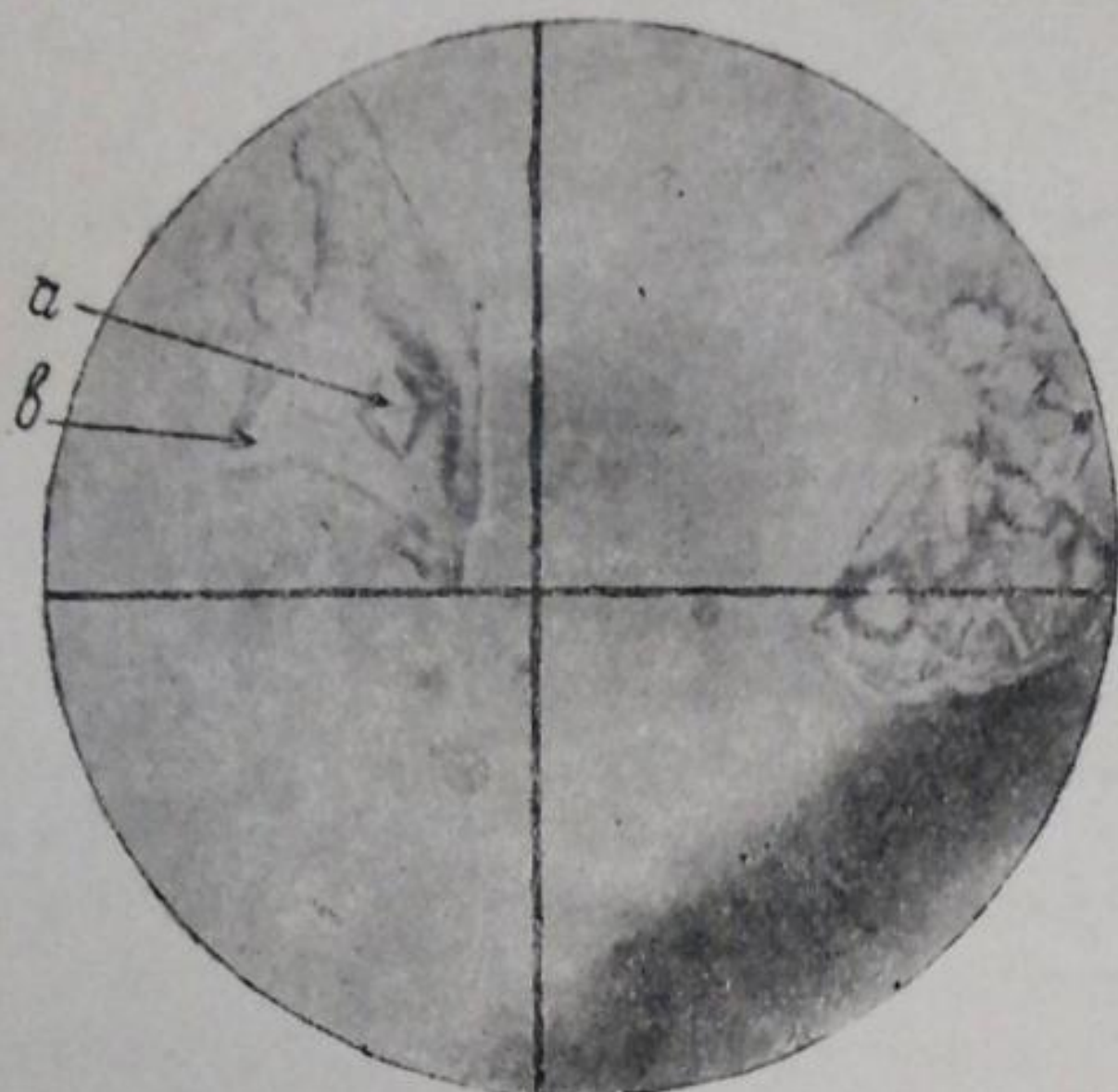


Рис. 1. Сплав, содержащий 31 вес. % CaO и закаленный при 1640° , характеризуется выделением хорошо выкристаллизованных зерен кристобалита в виде октаэдров.

a — кристобалит; b — стекло.
Увеличение 400 раз. Николи ||.

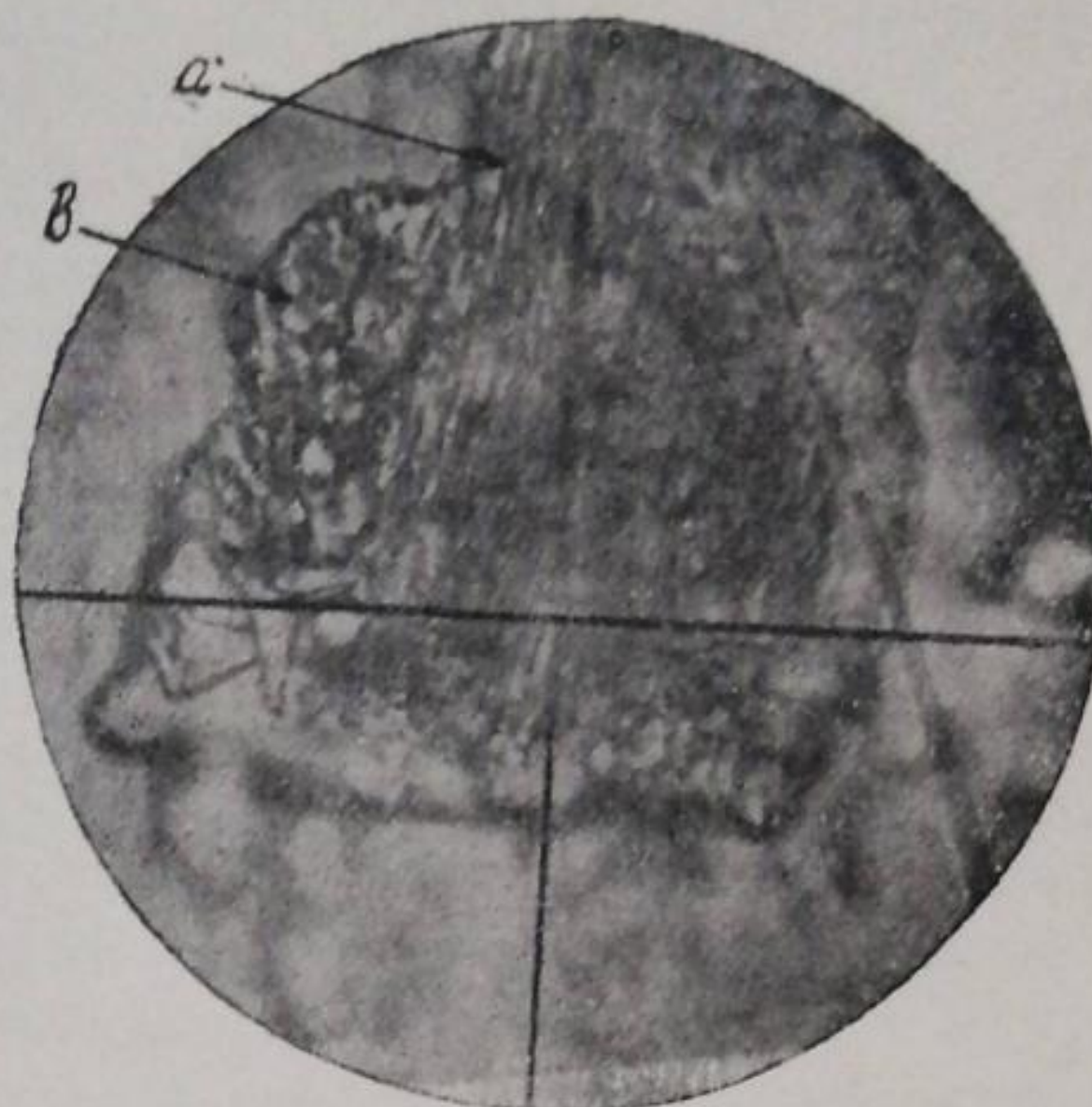


Рис. 2. Характеризует структуру эвтектики между a $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ после закалки при 1460° .

На снимке видно прорастание псевдо-воластонита соединением $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, что говорит в пользу эвтектического происхождения сплава (близкого по составу к эвтектике), содержащего $54,6\%$ CaO.

a — $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; b — $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$.
Увеличение 400 раз. Николи +.

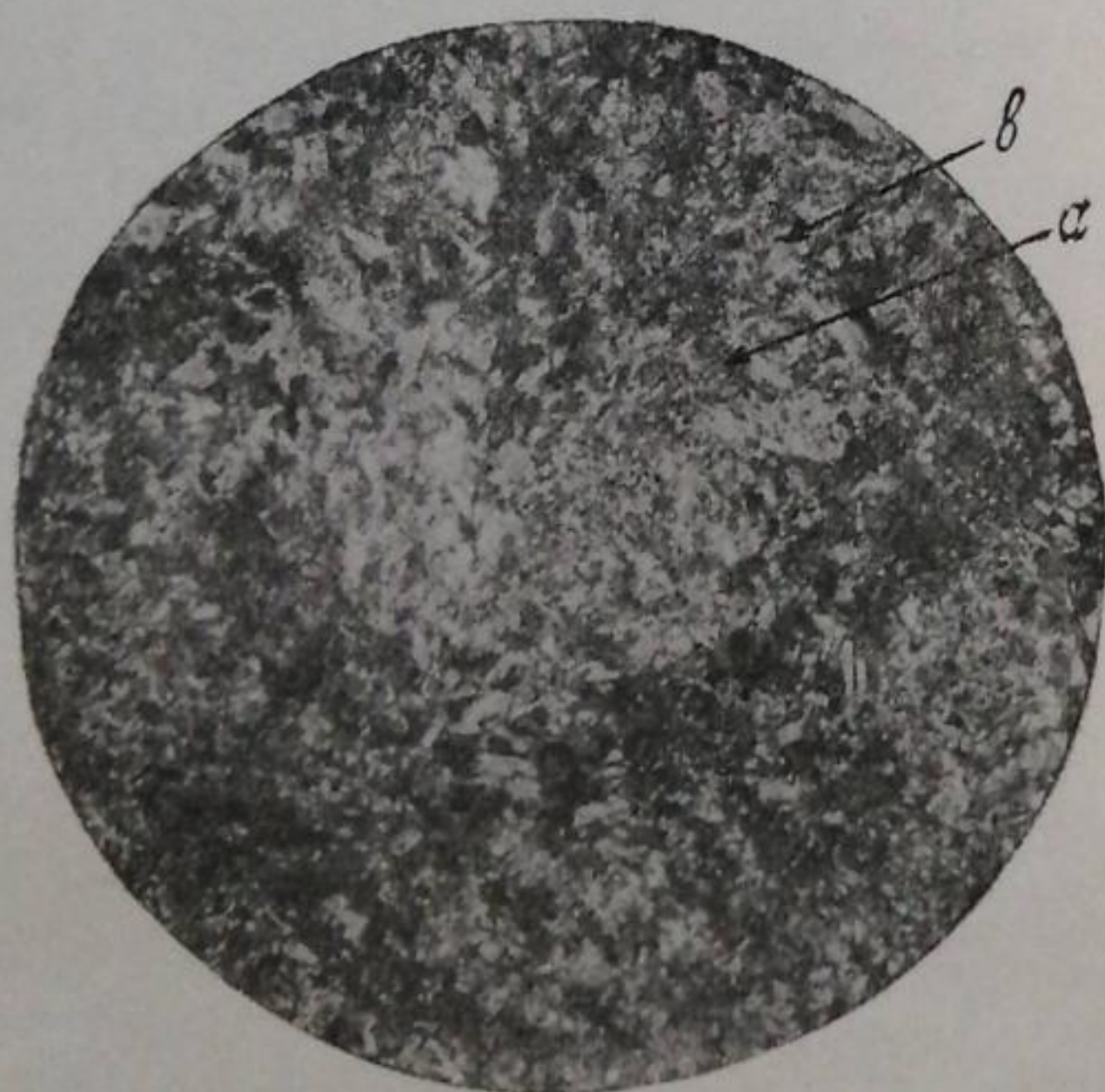


Рис. 4. На снимке представлено стекло, содержащее SiO_2 $52,73\%$, CaO $47,27\%$ и раскристаллизованное при 1100° . Здесь среди зерен воластонита выкристаллизовался тридимит.

a — тридимит; b — воластонит.
Увеличение 80 раз. Николи +.



Рис. 5. Стекло, содержащее SiO_2 $51,73\%$, CaO $48,27\%$, было нагрето в течение 600 час. при 1100° и раскристаллизовано до состояния чистого воластонита, лишенного каких-либо включений.

b — воластонит.
Увеличение 80 раз. Николи ||.

III. Методика и аппаратура

Исследования диаграммы равновесия системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ проводились двумя методами; 1) методом закалки в пределах от 21—57% CaO и 2) методом плавления в кислородно-ацетиленовом пламени в пределах от 58 до 100% CaO .

1. Метод закалки

Метод закалки, детально разработанный при исследовании силикатных систем в геофизической лаборатории Института Карнеги в Вашингтоне [8], нами был применен в следующем виде. Небольшие порции исследуемого вещества, завернутые в платиновую фольгу, помещались в печь, выдерживались определенное время при заданной температуре и затем быстро охлаждались (закачивались) погружением в ртуть. Полученный продукт исследовался под микроскопом. Если при выбранной температуре печи все наше вещество было расплавлено, то при быстром охлаждении оно не успевало раскристаллизоваться, застывало в стекло, которое мы и обнаруживали под микроскопом. Когда же в равновесии с расплавом находилась еще какая-либо кристаллическая фаза, то после закалки в стекле под микроскопом обнаруживались соответствующие кристаллические включения (рис. 1). И, наконец, если при данной температуре совсем не было жидкости, то и после закалки обнаруживалось кристаллическое строение без всяких признаков стекла (рис. 2). Таким путем удобно и точно можно было определить то фазовое равновесие, которое устанавливалось при данной температуре.

Меняя состав взятых смесей и температуру печи, можно было охарактеризовать исследуемую систему в пределах по 1750° . Так как продукт закалки получался в очень небольшом количестве, то для микроскопического исследования было затруднительно делать шлифы из столь небольших кусочков и нами был применен иммерсионный метод.

Печи

При исследовании методом закалки были применены электрические печи 3 типов:

1) платино-родиевая печь с нагревом до 1780° , употреблявшаяся для опытов с закалкой;

2) тигельная печь с платиновой обмоткой с температурой нагрева до 1500° , примененная при исследовании превращений в твердом состоянии, и

3) криптольная печь с температурой нагрева до 1800° , употреблявшаяся для приготовления смесей.

Нами совместно с В. Д. Никитиным была сконструирована и построена печь с платино-родиевой внутренней обмоткой, дающая температуру нагрева до 1780° .

Общее устройство печи представлено на рис. 3.

Платино-родиевая проволока (70% Pt + 30% Rh) с сечением в 0,4 мм свернута в тонкую спираль и затем вложена в спиральные углубления, насеченные на внутренней поверхности корундового цилиндра. Печь при силе тока в 12 А дает температуру 1780° . В непосредственной близости под нижним отверстием печи помещалась чашка с ртутью, куда сбрасывался пакетик с закаливаемым веществом.

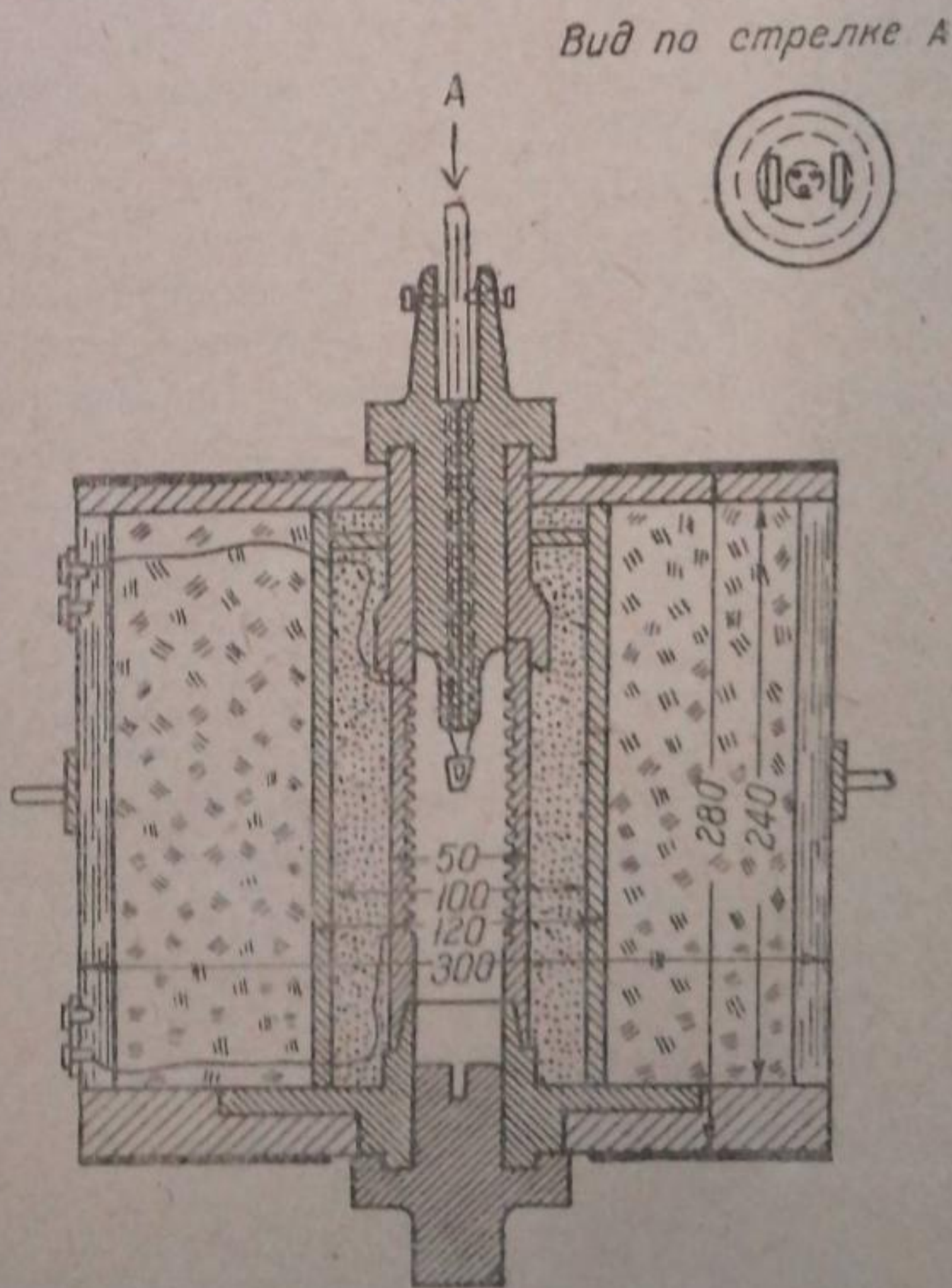


Рис. 3. Схема нагревательной печи.

Сбрасывание пакетика производилось следующим образом. В верхней пробке имеется три весьма тонких канала. Через два из них пропущена термопара, через третий — платиновая проволока, на которой подвешен пакетик с закаливаемым веществом. Последняя закреплена на тонкой медной проволочке, протянутой между контактами, помещенными на наружном конце верхней пробки.

В нужный момент закали через эту медную проволочку пропускается электрический ток, она мгновенно перегорает и пакетик падает вниз.

Операция открытия нижней пробки и пережигания медной проволочки производится автоматически, одновременно.

Измерение температуры

Температура печи измерялась платино-родиевой термопарой Pt — (Pt + 10% Rh) до 1600°, а с 1600° и до 2600° оптическим пирометром системы Holborn-Kurlbaum. Кроме рабочей термопары, в течение работы нами употреблялась еще эталонная термопара, тщательно градуированная по температурам плавления Zn, Sb, Ag и Ni.

Для регулирования в печи строго определенной температуры в течение требуемого для закалок времени был применен контактный гальванометр. Прибор этот в обычной его установке регулирует температуру в пределах $\pm 10^\circ$. Путем введения добавочного сопротивления для регулировки силы электрического тока системой реостатов представилась возможность достичь точности регулировки в $\pm 2-3^\circ$.

Для контроля показаний шкалы контактного гальванометра периодически включался гальванометр системы J. Sarrpentier с зеркальной шкалой.

2. Метод кислородно-ацетиленового пламени

Отрывочные данные об этом методе мы находим у многих исследователей [9]. Однако до недавнего времени он не считался достаточно надежным для исследования силикатных систем. Это было вызвано тем, что, кроме трудности определения температуры начала плавления исследуемого образца при температурах выше 1800°, происходило значительное улетучивание SiO₂.

С большой точностью и тщательностью этот метод был впервые разработан Н. А. Жирновой [10] в 1934 г. в Ленинградском керамическом институте при изучении системы ZrO₂ — SiO₂. Исследования Н. А. Жирновой показали, что метод плавления в кислородно-ацетиленовом пламени является вполне надежным и определения температур плавления можно производить в пределах до 2700° с точностью $\pm 20^\circ$. Поэтому этот метод был применен и для наших исследований при температурах выше 1700°.

В специальной печи, представляющей пустотелый цилиндр, внутренняя футеровка которого сделана из высокоогнеупорной двуокиси циркония, вводится снизу испытуемый образец, приготовленный в виде остроконечного конуса. Сверху же устанавливается кислородно-ацетиленовая горелка, укрепленная на вертикальном штативе, позволяющем придвигать и отодвигать ацетиленовое пламя к вершине конуса настолько, чтобы он расплавился и на нем образовалась бы капля жидкого расплава. В этот момент температура расплава быстро измеряется оптическим пирометром с точностью $\pm 20^\circ$. Для получения однозначных или весьма близких значений температур требуется многократное плавление конусов одного и того же состава. Первые плавки являются лишь ориентировочными и на них изучаются лишь приближенные установки горелки и пирометра. Когда это достигнуто, то остальные образцы данной смеси уже сравнительно легко сплавить и быстро измерить их температуру плавления. Из 10—15 сплавленных конусов 5—6 всегда давали однозначные или близкие между собой показания пирометра, которые и принимались, как наиболее достоверные.

IV. Результаты исследования

1. Определение ликвидуса и солидуса методом закалки в пределах 21—57% CaO

Методом закалки изучались сплавы, содержащие от 21 до 57% CaO. Исходными материалами для приготовления сплавов служили CaCO₃ и SiO₂. Углекислый кальций получался осаждением углекислым аммонием из раствора азотнокислого кальция (в присутствии хлористого

аммония). Полученный CaCO₃ растворялся в соляной кислоте и вновь осаждался углекислым аммонием. Химический анализ показал, что полученный CaCO₃ не содержал никаких посторонних веществ. Приготовленный вышеуказанным способом, CaCO₃ высушивался при 110° и хранился в эксикаторе.

Оксид кремния был получен из горного хрусталя, предварительно обработанного для удаления окислов железа соляной кислотой.

Вначале исходные материалы тщательно истирались, смешивались в требуемой пропорции и затем сплавлялись в платиновых тиглях в криптольной печи. Операция эта повторялась до 2—3 раз. Этим путем достигалась однородность сплавленного вещества.

Небольшие количества полученных сплавов помещались в платиновую фольгу, выдерживались при заданной температуре определенное время, после чего закалывались в ртути. Многократным чередованием таких операций, устраняя явления перегрева, достигалось сближение двух показаний до $\pm 2^\circ$, что вполне обеспечивало разрешение поставленной задачи. Этим путем определялись точки кривой ликвидуса, которые устанавливались иммерсионным путем по началу выделения первых кристаллов. Что же касается эвтектических точек (солидуса), то они в первом приближении определялись пересечением соответственных ветвей линии ликвидуса. В дальнейшем полученные сплавы эвтектик, отвечающие точкам пересечения, проверялись методом закалки. Полученный результат обычно подтверждался наличием эвтектической структуры.

Хорошо выраженные эвтектические структуры (отвечающие эвтектическим составам) не всегда легко удавалось получить, что, по всей вероятности, связано с различной скоростью кристаллизаций отдельных соединений. Так, например, получить характерную эвтектическую структуру для эвтектики тридимита с α CaO · SiO₂ не удалось в виду того, что скорость кристаллизации α CaO · SiO₂ была гораздо больше, чем у тридимита.

Проведенная работа по изучению диаграммы равновесия методом закалки подтверждает исследования других авторов, установивших, что между CaO и SiO₂ существуют 3 эвтектики и 4 химических соединения: CaO · SiO₂, 2CaO · SiO₂, 3CaO · 2SiO₂ и 3CaO · SiO₂, из которых CaO · SiO₂ и 2CaO · SiO₂ плавятся без разложения, соединение 3CaO · 2SiO₂ с разложением, а 3CaO · SiO₂ распадается в твердом состоянии на 2CaO · SiO₂ и CaO.

Однако в определении температур плавления CaO · SiO₂ и 2CaO · SiO₂ и эвтектических температур наблюдаются небольшие расхождения.

По данным Rankin и Wright соединение CaO · SiO₂ плавится при 1540°, соединение 2CaO · SiO₂ при 2130 \pm 20°, а эвтектическая температура между SiO₂ и α CaO · SiO₂ лежит при 1430°, между α CaO · SiO₂ и 3CaO · 2SiO₂ при 1455° и эвтектика между CaO и 2CaO · SiO₂ при 2065°.

Данные же наших исследований устанавливают температуру плавления соединения CaO · SiO₂, равную 1555 \pm 2° и соединения 2CaO · SiO₂ 2110 \pm 20° (температура плавления данного соединения была определена с помощью оптического пирометра при нагревании в кислородно-ацетиленовом пламени).

Эвтектика между SiO₂ и α CaO · SiO₂ определилась равной 1440 \pm 2° между α CaO · SiO₂ и 3CaO · 2SiO₂ при 1460 \pm 2° и эвтектическая температура между CaO и 2CaO · SiO₂ при 2040 \pm 20° (эвтектическая температура в этом случае была определена лишь одним пересечением соответственных ветвей линии ликвидуса).

Кроме того, был изучен еще ряд точек, находящихся между 21 и 57% CaO, которые явились определяющими для направления кривой ликвидуса. Нашей работой также подтверждено наличие расслаивания на две жидкости, ранее установленные другими исследователями.

Данные, полученные методом закалки, сведены в табл. 1.

2. Краткое описание полученных минералов и химических соединений

Кристобалит получен без особых затруднений путем нагревания сплавов в пределах от 21 до 35% CaO. Сингония кубическая (все изученные

ТАБЛИЦА 1

№№ п/п.	Состав, в вес. %		Температура	Время выдержки, в мин.	Результаты микроскопического исследования
	CaO	SiO ₂			
1	48	52	1560°	15	Стекло Стекло Стекло + небольшое количество псевдоволластонита За температуру ликвидуса принимаем $1556^{\circ} \pm 2^{\circ}$
			1558	15	
			1555	15	
2	48.27	51.73	1570	15	Стекло Стекло Псевдоволластонит За температуру плавления соединения CaSiO ₃ принимаем $1555^{\circ} \pm 2^{\circ}$
			1565	15	
			1555	15	
3	50.27	49.73	1560	15	Стекло Стекло Стекло и редкие кристаллы псевдоволластонита За температуру ликвидуса принимаем $1550^{\circ} \pm 2^{\circ}$
			1553	15	
			1548	15	
4	46.27	53.73	1560	15	Стекло Стекло Стекло + редкие кристаллы псевдоволластонита За температуру ликвидуса принимаем $1554^{\circ} \pm 2^{\circ}$
			1556	15	
			1552	15	
5	44.0	56.0	1548	15	Стекло Стекло + небольшое количество псевдоволластонита За температуру ликвидуса принимаем $1545^{\circ} \pm 2^{\circ}$
			1542	15	
6	42.0	58.0	1530	15	Стекло Стекло Стекло + редкие кристаллы псевдоволластонита За температуру ликвидуса принимаем $1525^{\circ} \pm 2^{\circ}$
			1527	15	
			1523	15	
7	35.0	65.0	1490	20	Стекло Стекло + кристобалит Стекло + кристобалит Стекло + редкие кристаллы кристобалита За температуру ликвидуса принимаем $1470^{\circ} \pm 2^{\circ}$
			1480	20	
			1475	20	
			1470	20	
8	33.0	67.0	1590	20	Стекло Стекло + редкие кристаллы кристобалита Ликвидус приблизительно на 5° выше указанной температуры
			1575	20	
9	31.0	69.0	1650	20	Стекло Стекло + отдельные кристаллы кристобалита За температуру ликвидуса принимаем $1640^{\circ} \pm 2^{\circ}$
			1640	20	

(Продолжение)

№№ п/п.	Состав, в вес. %		Температура	Время выдержки, в мин.	Результаты микроскопического исследования
	CaO	SiO ₂			
10	29.0	71.0	1690	20	Стекло Стекло + отдельные кристаллы кristобалита За температуру ликви- дуса принимаем 1680° ± 2°
			1680	20	
11	50.0	50.0	1552	15	Стекло Стекло + отдельные кристаллы псевдоволластонита За температуру ликви- дуса принимаем 1550° ± 2°
			1548	15	
12	54.6	45.4	1480	20	Стекло Стекло + соединение 3CaO·2SiO ₂ Эвтектическая структура αCaO·SiO ₂ с 3CaO·2SiO ₂ (состав близок к эвтектике)
			1470	20	
			1463	20	
13	53.0	47.0	1510	15	Стекло Стекло + отдельные кристаллы псевдоволластонита За температуру ликви- дуса принимаем 1507° ± 2°
			1505	15	
14	52.0	48.0	1530	20	Стекло Стекло + отдельные кристаллы псевдоволластонита За температуру ликви- дуса принимаем 1527° ± 2°
			1525	20	
15	51.0	49.0	1545	15	Стекло Стекло + отдельные кристаллы псевдоволластонита За температуру ликви- дуса принимаем 1542° ± 2°
			1540	15	
16	54.5	45.5	1465	20	Стекло Эвтектическая структура αCaO·SiO ₂ с 3CaO·2SiO ₂ За температуру эвтек- тики принимаем 1460° ± 2°
			1460	20	
17	37.0	63.0	1445	20	Стекло Эвтектическая структура триди- мита с αCaO·SiO ₂ За температуру эвтек- тики принимаем 1440° ± 2°
			1440	20	
18	36.8	63.2	1450	20	Стекло Стекло + тридимит Эвтектическая структура тридимита с αCaO·SiO ₂ (состав близок к эвтек- тике)
			1445	20	
			1440	20	
19	37.2	62.8	1450	20	Стекло Стекло + псевдоволластонит Эвтектическая структура αCaO·SiO ₂ с тридимитом (состав близок к эвтектике)
			1447	20	
			1442	20	

№№ п/п	Состав, в вес. %		Температура	Время выдержки, в мин.	Результаты микроскопического исследования
	CaO	SiO ₂			
20	54.3	45.7	1470	20	Стекло Стекло + псевдovolластонит Эвтектическая структура $\alpha\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ с $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ (состав близок к эвтектике)
			1465	20	
			1460	20	
21	55.5	44.5	1490	20	Стекло + отдельные кристаллы $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Стекло + небольшое количество соединения $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ При 1480° исчезает соединение $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и появляется в единич- ных кристаллах $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$
			1475	20	
22	56.5	43.5	1630	20	Стекло Стекло + отдельные кристаллы $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Ликвидус приблизительно на 5° выше указанной температуры
			1620	20	

зерна оказались изотропными). Измеренный показатель преломления в натриевом свете соответствует для кристобалита $n = 1.485 \pm 0.002$, что согласуется с данными Gaubert [11].

Тридимит получен тем же путем, причем с большей экспозицией, чем для кристобалита. В шлифах обнаружен в виде шестиугольных табличек и лейстовидных форм с прямым угасанием и отрицательным удлинением. Нередко наблюдались клиновидные и секториальные тройники. В изотропных сечениях получали крест с небольшим расхождением гипербол, что говорит о небольшом угле оптических осей. Оптический характер положительный. Бесцветен. Показатели преломления, измеренные в натриевом свете, $N_g = 1.470 \pm 0.002$; $N_p = 1.466 \pm 0.002$ находятся в полном соответствии с данными Mallard [12].

Волластонит обнаружен в шлифах в виде табличек удлиненно-призматических агрегатов и радиально-лучистых образований. Спайность совершенная. Угол оптических осей большой, оптический знак отрицательный. Показатели преломления $N_g = 1.630 \pm 0.002$; $N_p = 1.613 \pm 0.002$.

Псевдovolластонит изучен в сплавах от 37 до 54.5% CaO. Оптический знак минерала положительный. Показатели преломления $N_g = 1.650 \pm 0.002$; $N_p = 1.610 \pm 0.002$.

Соединение $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ изучено в сплавах от 54.5 до 55.5% CaO. Угол оптических осей большой, оптический знак минерала положительный. Показатели преломления $N_g = 1.647 \pm 0.002$; $N_p = 1.640 \pm 0.002$.

Соединение $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Оптическое изучение ортосиликата кальция представляло большие трудности, так как во время сплавления происходил быстрый переход одной модификации в другую (α , β и γ), что вызывало распыление в тончайший порошок. Наиболее устойчивым $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ оказалось в сплаве состава CaO = 56.5%. Здесь удалось замерить показатели преломления и оптический знак минерала. $N_g = 1.734 \pm 0.002$; $N_p = 1.716 \pm 0.002$. Оптический знак положительный.

Соединение 3CaO · SiO₂ установлено только лишь математическим (расчетным) путем, вследствие чего оно проведено пунктиром. В виду того, что соединение 3CaO · SiO₂ распадается в твердом состоянии, установить истинную температуру плавления не удалось.

3. Определение ликвидуса методом плавления в кислородно-ацетиленовом пламени в пределах 58—100% CaO

Для изучения высоко-температурной части диаграммы плавкости системы CaO — SiO₂ были приготовлены конуса, отвечающие определенным составам (табл. 2). Более равномерное смешивание CaCO₃ и SiO₂ достигалось измельчением их в очень тонкую пыль, проходящую через сито 10 000 отв./см².

Навески нужных количеств CaCO₃ и SiO₂ тщательно перемешивались в течение 30 мин. в закрытом бюксе, затем перетирались в агатовой ступке и вновь перемешивались. Конуса готовились с помощью спиртового бакелитового раствора. Затем конуса сушились сначала на воздухе, а потом в сушильном шкафу при 105° в течение 2—3 суток, после чего подвергались плавлению с помощью кислородно-ацетиленового пламени. От обжига конусов, перед их плавлением, пришлось отказаться, так как выгоравший бакелит вызывал разрушение последних.

ТАБЛИЦА 2

№ п/п	Первоначально взятые, в вес. %		Полученные, в вес. %		Наблюдаемая температура	Поправка	Истинная температура ± 20°
	CaO	SiO ₂	CaO	SiO ₂			
1	90	10	90.8	9.2	2255°	+195°	2450°
2	80	20	80.5	19.5	2130	+190	2320
3	73.6	36.4	73.85	36.15	2040	+180	2220
4	70	30	70.20	29.80	1950	+175	2125
5	69	31	69.15	30.85	1928	+172	2100
6	67	33	67.21	32.79	1882	+168	2050
7	66	34	66.25	33.75	1915	+170	2085
8	65	35	65.18	34.82	1937	+173	2110
9	63.5	36.5	63.65	36.35	1905	+170	2075
10	58.2	41.8	58.32	41.68	1640	+160	1800

Данные, полученные методом плавления в кислородно-ацетиленовом пламени, сведены в табл. 2. Из этой таблицы видно, что улетучивание SiO₂ имело место, особенно при высоких температурах выше 2000°. В связи с этим приходилось производить многократные определения температур плавления и производить химические анализы. Сплавленная верхушка исследуемого конуса измельчалась в агатовой ступке до тонкого порошка и делилась на 2 части, одна часть предназначалась для химического анализа, другая — для петрографического изучения.

Часть, предназначенная для химического анализа, сплавлялась с содой и затем определялось SiO₂ как в обычном силикате выпариванием с HF, а CaO — объемным методом.

Отметим, что петрографическому изучению подвергались конуса, относящиеся к области выделения свободного CaO, из которых можно было легко сделать иммерсионные шлифы. Что касается конусов, отвечающих по составу двухкальциевому силикату (2CaO · SiO₂) или отличающихся от последнего содержанием CaO и SiO₂ на 2—5%, то в процессе охлаждения они самопроизвольно рассыпались в порошок. Это объясняется тем, что заключающийся в них двухкальциевый силикат кристаллизуется в виде трех модификаций —

α , β и γ , которые при переходе одной в другую увеличиваются в объеме. Получающееся при этом увеличение объема и вызывает разваливание конусов.

Таким образом методом плавления в кислородно-ацетиленовом пламени удалось изучить ряд точек, расположенных между CaO и $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, и тем самым окончательно установить характер кривой ликвидуса выше 2100° .

Эвтектическая же линия была получена косвенным путем на основании пересечения соответственных ветвей линии ликвидуса.

V. К вопросу о наличии твердых растворов в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2$

Вопрос о твердых растворах в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ до сих пор представляется не вполне выясненным. В литературном обзоре было уже отмечено, что при изучении данной системы ряд авторов пришел к различным выводам относительно существования твердых растворов. Интересно, что если Ferguson и Merwin [5], указывая на наличие твердых растворов, отмечали даже область их распространения, то Bowen [7] совершенно отрицает даже их образование. Разноречивость суждений, с одной стороны, у Ferguson и Merwin, и Bowen с другой, в значительной степени зависела от той методики, какую они избрали для своих исследований.

Необходимо отметить, что несмотря на то, что Bowen выдерживал температуру нагрева в течение продолжительного времени — 240 час. вместо 40 час. выдержки Ferguson и Merwin, ему все же не удалось получить хорошо раскристаллизованных стекол. Поэтому было решено, что продолжительность времени в 240 час. недостаточна для раскристаллизации стекол и что для образования хороших кристаллов продолжительность выдержки при температуре раскристаллизации необходимо увеличить.

Увеличение времени выдержки до 400—700 час. позволило нам получить более определенные данные для решения вопроса о существовании твердых растворов в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2$.

Для выяснения этого вопроса нами были приготовлены стекла следующих составов (в вес. %):

1) SiO_2	52.73;	CaO	47.27;
2) SiO_2	51.73;	CaO	48.27;
3) SiO_2	50.73;	CaO	49.27.

Составы полученных стекол были проверены анализами. CaO и SiO_2 определялись, как в обычном силикатном анализе. Основной частью аппаратуры в наших опытах являлась вертикальная электрическая печь с внешней платиновой обмоткой и с автоматической регулировкой температуры при помощи контактного гальванометра. Температура в печи измерялась платина/платино-родиевой термопарой. Испытания производились в следующем порядке: в течение 400—700 час. кусочек стекла, обернутый платиновой фольгой, выдерживался в печи в висячем положении при помощи платиновой проволоки, которая служила в то же время и механизмом для сбрасывания в ртуть. С целью равномерного нагрева и одновременной раскристаллизации кусочки стекол брались небольшими.

Приводим ряд опытов, с помощью которых удалось доказать отсутствие твердых растворов в данной системе

Опыт 1. Стекло состава $\text{SiO}_2 - 52.73\%$, $\text{CaO} - 47.27\%$ нагревалось в течение 400 час. при 1200° . Микроскопическим изучением удалось обнаружить среди зерен псевдоволластонита кристаллы тридимита.

Тридимит был встречен в виде секториальных тройников и шестиугольных пластинок. Измерение показателей преломления в натриевом свете иммерсионным методом дало для тридимита величину $n = 1.470 \pm 0.002$, что вполне согласуется с данными Mallard, а для псевдоволластонита $N_g = 1.650 \pm 0.002$; $N_p = 1.610 \pm 0.002$.

Опыт 2. Стекло этого же состава нагревалось в течение 600 час. при 1100° . В этом случае наряду с образовавшимся волластонитом был обнаружен тридимит (рис. 4). Показатели преломления волластонита $N_g = 1.630 \pm 0.002$; $N_p = 1.631 \pm 0.002$.

Выделение SiO_2 в виде тридимита даст нам возможность утверждать, что ни волластонит, ни псевдоволластонит не растворяют SiO_2 в твердом состоянии. Если волластонит и псевдоволластонит растворяли бы в твердом состоянии SiO_2 , то они имели бы показатели преломления, отличные от показателей преломления чистого волластонита ($N_g = 1.631$; $N_p = 1.616$) и псевдоволластонита ($N_g = 1.651$; $N_p = 1.610$).

Полученные же волластонит и псевдоволластонит имеют показатели преломления, равные показателям преломления чистого волластонита и псевдоволластонита, что лишний раз подтверждает утверждение об отсутствии твердых растворов со стороны SiO₂.

Опыт 3. Стекло состава SiO₂ — 50.73%, CaO — 49.27% было нагрето в течение 400 час. при 1200°.

Здесь при микроскопическом изучении был обнаружен псевдоволластонит и соединение 3CaO · 2SiO₂. Соединение 3CaO · 2SiO₂ было встречено в неправильных зернах, без видимой спайности.

Показатели преломления соединения 3CaO · 2SiO₂: N_g = 1.647 ± 0.002; N_p = 1.640 ± 0.002.

Опыт 4. Стекло состава, указанного в опыте 3, нагревалось в течение 600 час. при 1100° и раскристаллизовалось до состояния волластонита и соединения 3CaO · 2SiO₂.

Опыт 5. Стекло состава CaO — 48.27%, SiO₂ — 51.73% в одном случае нагревалось в течение 400 час. при 1200°, в другом — в течение 600 час. при 1100°.

В первом случае был обнаружен псевдоволластонит, во втором волластонит (рис. 5). И тот и другой были лишены каких-либо включений. Выделение второй фазы в виде соединения 3CaO · 2SiO₂ и постоянство показателей преломления волластонита и псевдоволластонита по всей области распространения подтверждают вышеупомянутый вывод об отсутствии твердых растворов и со стороны CaO.

Таким образом произведенные опыты показывают, что:

1) показатели преломления волластонита и псевдоволластонита не изменяются с увеличением содержания SiO₂ и CaO, оставаясь численно равным показателям преломления чистого волластонита и псевдоволластонита;

2) избыток SiO₂ выделяется в свободном состоянии в виде тридимита;

3) избыток CaO выделяется в свободном состоянии в виде соединения 3CaO · 2SiO₂.

На основании этих данных можно достаточно уверенно заключить, что метасиликат кальция (CaSiO₃) не образует твердых растворов ни с CaO ни с SiO₂.

VI. Диаграмма равновесия системы CaO — SiO₂

На основании результатов, полученных методом закалки и методом плавления в кислородно-ацетиленовом пламени, построена диаграмма равновесия системы CaO — SiO₂, которая приводится на рис. 6.

Как видно из рис. 6, линия ликвидуса состоит из 5 ветвей: AB, BCD, DE, EFK и KLM. Ветвь AB соответствует первичной кристаллизации CaO. В точке B при эвтектической температуре 2040° ± 20° ветвь AB пересекается с ветвью BCD; последняя отвечает кристаллизации химического соединения 2CaO · SiO₂, плавящегося без разложения.

Ветви DE и EFK отвечают первичным выделениям химических соединений 3CaO · 2SiO₂ и CaO · SiO₂, из которых первое плавится с разложением, а второе без разложения. Далее следует ветвь с первичной кристаллизацией α-кристобалита и переходной точкой L, которая отвечает превращению тридимита в α-кристобалит при 1470° ± 2°.

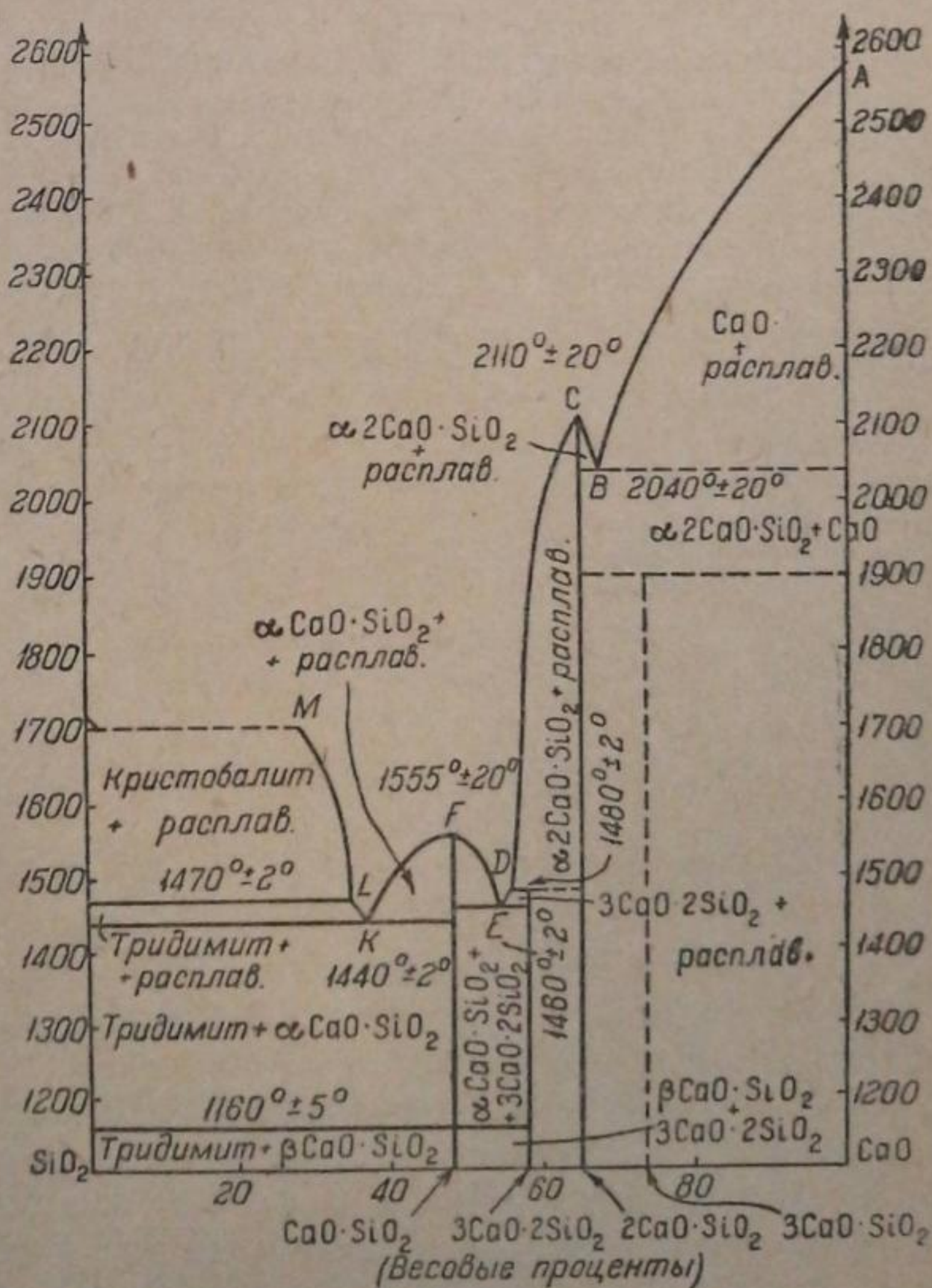


Рис. 6. Диаграмма равновесия системы CaO — SiO₂.

VII. Выводы

1. Определена линия ликвидуса в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ в пределах от 21 до 100% CaO . В части диаграммы от 67.5 до 100% CaO линия ликвидуса определена впервые.

2. Подтверждено образование эвтектики между CaO и ортосиликатом кальция ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), но при несколько более низкой температуре ($2040^\circ \pm 20^\circ$), чем это указано прежними исследованиями ($2065^\circ \pm 20^\circ$).

3. Подтверждено существование химических соединений $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ и $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, но температура плавления последнего установлена несколько выше ($1555^\circ \pm 2^\circ$) по сравнению с данными Rankin и Wright ($1540^\circ \pm 2^\circ$).

4. Подтверждено образование эвтектик между химическими соединениями $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ и $\alpha\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ при $1460^\circ \pm 2^\circ$ и между αCaSiO_3 и тридимитом при $1440^\circ \pm 2^\circ$ в полном соответствии с данными Rankin и Wright.

5. Подтверждено существование превращения волластонита в псевдоволластонит в твердом состоянии при $1160^\circ \pm 5^\circ$, что является немного выше температуры превращения указанной Bowen (1150°).

6. Установлено, что химическое соединение CaSiO_3 не образует твердых растворов ни с CaO , ни с SiO_2 . Это согласуется с данными Bowen и находится в противоречии с данными Ferguson и Merwin.

Новое изучение системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ было поставлено по инициативе покойного акад. Н. С. Курнакова и выполнено в аналитической лаборатории Ленинградского горного института под руководством П. Я. Сальдау, которому автор считает своим приятным долгом выразить свою искреннюю благодарность за постоянный интерес и ценные советы при ее выполнении.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] A. L. Day, E. T. Allen, E. S. Shepherd, W. P. White a. F. E. Wright. Am. J. of Sci., 22, 265—302 (1906); имеется немецк. пер., см. Tscherm. Mineral Mitt., 26, 169—232 (1907). — [2] E. S. Shepherd a. S. Rankin. Z. anorg. Ch., 77, 19—69 (1911). — [3] S. Rankin a. F. E. Wright. Am. J. of Sci., 39, 1—79 (1915); имеется русск. пер. под ред. Белянкина, изд. Силикатной ассоциации НИС НКТП, Ленинград (1935). — [4] J. B. Ferguson a. H. E. Merwin. Am. J. of Sci., 46, 417—426 (1918). — [5] J. B. Ferguson a. H. E. Merwin. Am. J. of Sci., 48, 81—123 (1919). — [6] J. Greig. Am. J. of Sci., 73, 1—44 (1927). — [7] N. Bowen a. J. Schairer. Am. J. of Sci., XXVI, 193—284 (1933). — [8] N. Bowen a. O. Andersen. Am. J. of Sci., 37, 487—500 (1914); W. P. White. Phys. Rev., 23, 449—474 (1906). — [9] O. Ruff, F. Ebert, E. Stephan. Z. allg. anorg. Ch., 180, 215—224 (1929). — [10] Н. А. Жирнова. ЖОХ, 4, 1464—1470 (1934). — [11] M. Gaubert. Bull. Soc. Min., XXVII, 242—245 (1904). — [12] M. Mallard. Bull. Soc. Min., XVII, 161 (1890).

Поступило в Редакцию
6 января 1941 г.

DAS GLEICHGEWICHTSDIAGRAMM DES SYSTEMS $\text{CaO} - \text{SiO}_2$

K. Kolobova

Das Studium des Systems $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ bezweckte die Lösung der bisher streitigen Frage der Existenz fester Lösungen und die Untersuchung des Hochtemperaturteils des Diagramms über 2100° .

Festgestellt ist, dass das Calciummetasilikat keine festen Lösungen weder mit CaO noch mit SiO_2 bildet.

Mittels des Verfahrens der Sauerstoffacetylenflamme ist es gelungen eine Reihe von Hochtemperaturpunkten des Systems zu studieren und dadurch endgültig den Charakter der Liquiduskurve über 2100° festzustellen.

ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФИТА НАТРИЯ И ХЛОРИСТОГО АММОНИЯ ИЗ ПОВАРЕННОЙ СОЛИ, СЕРНИСТОГО ГАЗА И АММИАКА

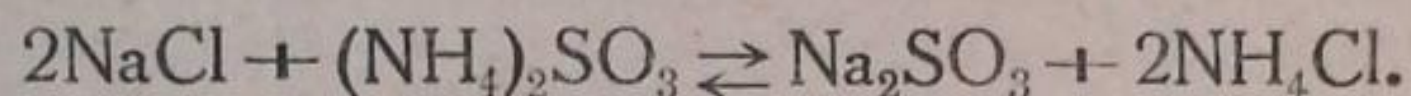
1. РАСТВОРИМОСТЬ В СИСТЕМАХ: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + 2\text{NaCl} \rightleftharpoons 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Na}_2\text{SO}_3$ и $\text{NH}_4\text{HSO}_3 + \text{NaCl} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHSO}_3$

Я. И. Зильберман и П. Т. Иванов

Государственный Институт прикладной химии. Ленинград

Большой интерес должны представлять такие методы производства сульфита и бисульфита натрия, которые позволили бы заменить соду какой-либо другой, менее дефицитной и менее дорогой натриевой солью.

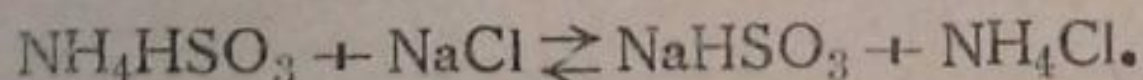
Среди этих методов наибольшего внимания заслуживает получение сульфита натрия по реакции:



В этом случае сырьем являются поваренная соль, аммиак и сернистый газ. Кроме того, этот метод имеет еще те достоинства, что товарный сульфит получается в безводном состоянии и что побочным продуктом является хлористый аммоний, который в отличие от обычных способов производства, сопряженных с выпаркой его разбавленных растворов, в данном случае выделяется прямо при охлаждении растворов после отделения сульфита натрия.

Этот метод производства сульфита был выдвинут впервые в 1887 г. в одном из германских патентов [1] и в дальнейшем разрабатывался в целом ряде патентов [2-10], которые вносили в него те или иные улучшения и уточнения.

Одно из главнейших усовершенствований в этот метод было внесено германским патентом 434983 (1925 г.) [8], согласно которому раствор, получающийся после отделения сульфита натрия, дополнительно насыщается сернистым газом. В силу большей растворимости бисульфита натрия представлялось возможным охлаждать раствор до более низких температур, чем предлагалось ранее, и благодаря этому получать более высокий выход хлористого аммония и с большей гарантией в отношении чистоты. Таким образом кроме вышеупомянутой реакции между сульфитом аммония и хлористым натрием, весьма важной для процесса становилась и другая реакция, а именно:



Несмотря на все нововведения и уточнения, внесенные патентами, опубликованными как до 1925 г., так и в последующее время, все же многое в этом методе получения сульфита натрия и хлористого аммония оставалось неясным, разноречивым и лишенным четких данных. Чтобы избежать повторения эмпиричности, характерной для всей патентной литературы и, в частности, для упомянутых патентов, в которых вопросы концентрации растворов вообще обойдены молчанием, и чтобы поставить дело производства на прочные основания—представлялось необходимым исходить при изучении процесса из определенных данных по совместной растворимости солей как в системе $2\text{NaCl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, так и в системе $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{HSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Необходимо при этом оговориться, что изучение взаимной растворимости в интересующих нас системах имело чисто прикладное значение, поэтому для нас важны были в основном лишь двойные и тройные эвтоники для ориен-

тировочного определения полей кристаллизации сульфита и пиросульфита натрия и хлористого аммония, а также состав растворов в тех точках, с которыми придется встретиться при технологическом осуществлении процесса. Что касается температур, то в силу тех же практических задач представлялось необходимым определить узловые точки в системе $2\text{NaCl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ при 85 и 60° , а в системе $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{HSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ при 60 и 25° .

Изучение взаимной растворимости в вышеозначенных системах сопряжено было с большими трудностями, так как длительное выдерживание в термостате растворов бисульфитных и в особенности сульфитных солей без значительного окисления их являлось делом далеко нелегким. Даже при работе в атмосфере азота содержание сульфата в растворах, где имелись сульфитные соли (в особенности — сульфит аммония при $t^\circ 85-60^\circ$), могло достигать за более или менее продолжительное время до $15-20\%$. Нам удалось достигнуть образования сравнительно небольших количеств сульфата (от 1 до 4%) только путем применения отрицательного катализатора *p*-фенилендиамина.*

Исходные соли и методика работы

При изучении систем применялись нами следующие исходные вещества: хлористый аммоний и хлористый натрий марки „хим. чист.“, сульфит натрия ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) — гранулированный, химически чистый, содержащий $\sim 1\%$ Na_2SO_4 , остальные соли — сульфит аммония и бисульфиты натрия и аммония периодически изготовлялись нами в лаборатории.

Сульфит аммония получался путем насыщения водных растворов аммиака 100% сернистым газом при охлаждении во льду с солью. Во избежание сильного окисления в аммиачную воду перед насыщением SO_2 вводился раствор *p*-фенилендиамина в концентрации $1:20\,000-25\,000$. Полученные кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ отсасывались на воронке Бюхнера и промывались спиртом. Получившийся продукт содержал обычно от 0.5 до 1% сульфата.

Пиросульфит натрия получался из насыщенного раствора соды путем пропускания в него SO_2 до кислой реакции по метилоранжу и повторного введения в бисульфитный раствор сухой соды с последующим дополнительным введением сернистого газа опять же до кислой реакции по метилоранжу. При этом из раствора выпадал пиросульфит. Процесс проводился в присутствии того же отрицательного катализатора. Кристаллический пиросульфит натрия отфильтровывался и промывался спиртом на воронке Бюхнера. Полученный продукт содержал не более $0.2-0.3\%$ сульфата натрия.

Пиросульфит аммония изготовлялся подобным же образом из раствора аммиака. Пропускание SO_2 производилось на холоду до выпадения значительного количества кристаллического сульфита, после чего давали взвеси отстояться и большую часть раствора сливали с осадка, добавляли вновь раствора аммиака и опять пропускали SO_2 до кислой реакции по метилоранжу. Только при таких условиях выпадало достаточное количество кристаллического пиросульфита аммония. Все операции проводились в присутствии отрицательного катализатора. С осадком поступали в дальнейшем так же, как с пиросульфитом натрия.

Фильтраты от обоих кристаллических пиросульфитов, представлявшие собою насыщенные растворы соответствующих бисульфитов, использовались при изучении некоторых систем.

Кристаллический $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5$ содержал обычно $0.8-1.0\%$ сульфата аммония.

Изучение систем велось в водяном термостате обычного типа при 25° с толуоловым терморегулятором, при температурах 60 и 85° с ртутным терморегулятором; в последних случаях поверхность воды в термостате охранялась от испарения слоем парафина. Исследование производилось в стеклянных пробирках, снабженных винтовыми мешалками, на которых имелись ртутные затворы.

Вследствие разложения аммонийных солей, в особенности при 60 и 85° , происходило частичное улетучивание аммиака, и получались растворы, содержащие кислые соли; поэтому приходилось для систем, содержащих сульфит аммония, одну и ту же точку определять повторно несколько раз, пока не получались удовлетворительные результаты по кислотности.

Каждая загрузка пробирок производилась свежеприготовленными препаратами, полученными не далее, чем накануне.

Для подавления окислительных процессов в растворы, в которых имелись сульфитные или бисульфитные соли, вводился отрицательный катализатор в концентрации, указанной выше. Несмотря на это, все же приходилось в некоторых случаях повторять опыт несколько раз из-за того, что процент окисления пре-

* Ж. Пр. Х., 73, 541 (1940).

вышал вышеуказанные нормы. С некоторым количеством сульфата в системах приходилось мириться как с неизбежным злом, тем более что в заводской практике при получении сульфата возможно образование сульфата в не меньшем количестве, чем допускалось нами при непременном условии пользования отрицательным катализатором.

Равновесие считалось установившимся, если две пробы, взятые последовательно через определенное время, не давали расхождения более, чем на 0.2% (относительных).

Состав твердых фаз определялся в трехкомпонентных системах по Шрейнемакерсу, в четырехкомпонентных — на основе вычислений по данным анализов жидкой и твердой фазы. Если на одну весовую часть воды в жидкой и твердой фазах приходилось одно и то же весовое количество какой-либо соли, то считалось, что в твердой фазе отсутствует эта соль, т. е. полученная точка не является эвтонической. Если же все три соли, участвующие в системе, оказывались в твердой фазе в большем количестве на 1 весовую часть H_2O , чем в жидкой, то считалось, что данная точка является четверной эвтоникой.

При химическом анализе определялись следующие ионы: SO_3'' , HSO_3' , Cl' , NH_4' и в некоторых случаях для проверки анализов и ориентации в солевом составе определялись Na' и общая сера.

SO_3'' и HSO_3' определялись обычным объемным методом иодометрического титрования, Cl' — по Фольгардту с предварительным окислением сульфита азотной кислотой на холоду, NH_4' определялся вытеснением едким натром в кислоту (серную) с последующим обратным титрованием избытка кислоты щелочью в присутствии метилрота. Na' и общую серу определяли обычными методами: Na' — в виде сульфата натрия, общую серу — в виде сульфата бария.

Литературные данные

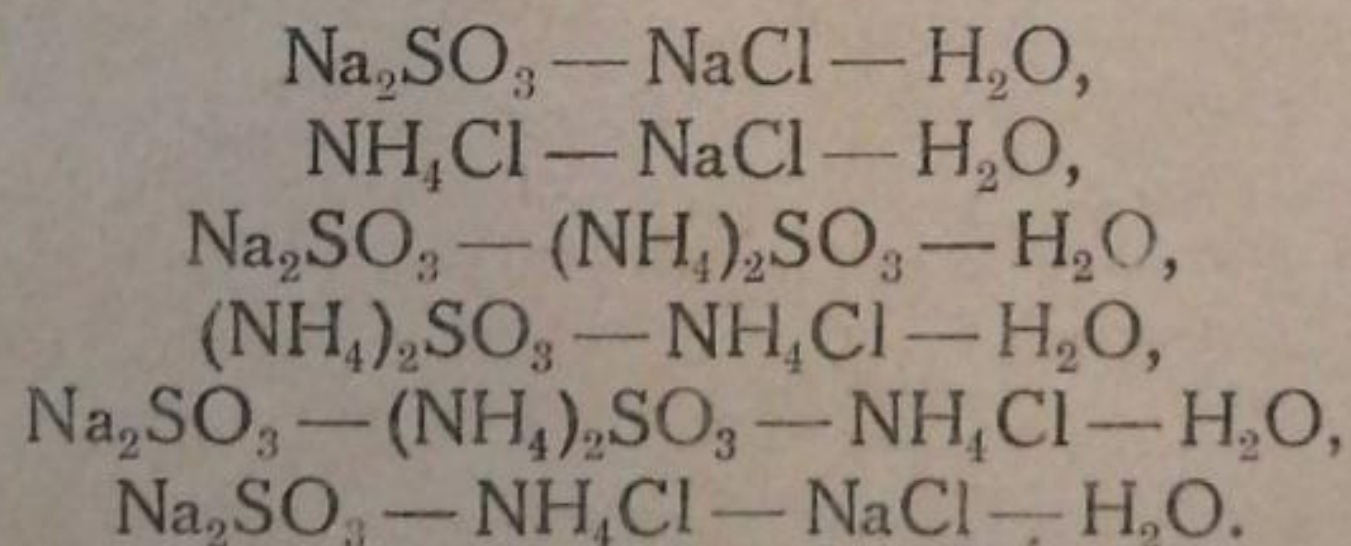
Растворимость в воде $NaCl$, NH_4Cl , Na_2SO_3 , $(NH_4)_2SO_3$, NH_4HSO_3 и $NaHSO_3$ представлены в литературе достаточно полно [11, 12, 13]. В отношении тройных систем имеются данные Sborgi и Franco лишь по системе $NH_4Cl - NaCl - H_2O$ для изотерм 80 и 25° и Rivett для 60°. Воспользоваться мы могли только данными для 25°, так как данные для 80° не подходили для нашей изотермы, а данные для 60° оказались ошибочными [11].

Экспериментальные данные

а) Система $(NH_4)_2SO_3 + 2NaCl \rightleftharpoons Na_2SO_3 + 2NH_4Cl$

Изотерма 85°

При 85° были определены составы следующих эвтонических растворов:



Кроме того, в системе $Na_2SO_3 - (NH_4)_2SO_3 - H_2O$ был изучен ряд промежуточных точек на кривой растворимости вследствие упоминания в некоторых патентах о существовании двойной соли состава $2Na_2SO_3 \cdot (NH_4)_2S_2O_5 \cdot 10H_2O$, которая, якобы, образуется как в нейтральных, так и в кислых растворах сульфитов натрия и аммония.

Полученные данные приведены в табл. 1 и на диаграмме рис. 1, где точки 1 и 5 приведены по литературным данным [12, 13].

ТАБЛИЦА 1
Система $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Изотерма 85°

№ точки	Через сколько времени взята проба	Жидкая фаза				Количество H_2O на 100 г Σ солей	Состав влажного осадка				Твердая фаза
		% содержание ионов		солевой состав, в %			% содержание ионов		солевой состав, в %		
		$\text{SO}_3^{//}$	NH_4^+	Na_2SO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$		$\text{SO}_3^{//}$	NH_4^+	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$	Na_2SO_3	
1	—	—	—	22.1	—	352.4	—	—	—	—	Na_2SO_3 [13]
2	28 час.	36.00	14.60	5.52	47.16	90.0	53.95	4.43	14.30	69.43	Na_2SO_3
3	23 "	37.43	15.25	5.25	49.40	83.0	50.58	7.16	23.12	54.57	Na_2SO_3
4	8 "	41.22	16.95	5.51	54.67	66.2	54.28	15.47	49.89	31.28	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3$
5	—	—	—	—	59.53	68.0	—	—	—	—	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ [12]

Как следует из диаграммы рис. 1, где определение состава твердой фазы выполнено по Шрейнемакерсу, на линии от точки растворимости сульфита натрия до полученной эвтоники никакой двойной соли в твердой фазе не обнаружено.

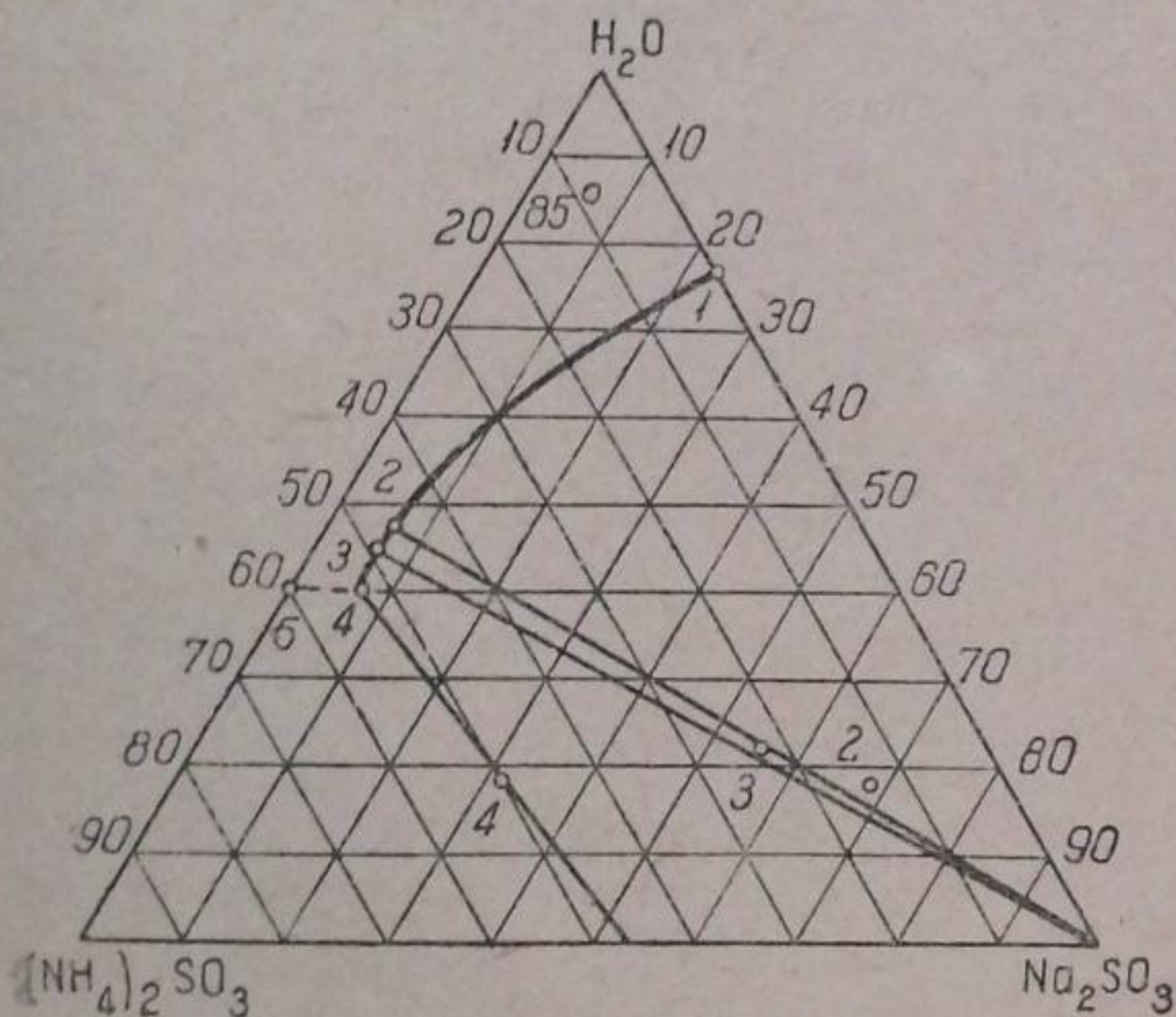
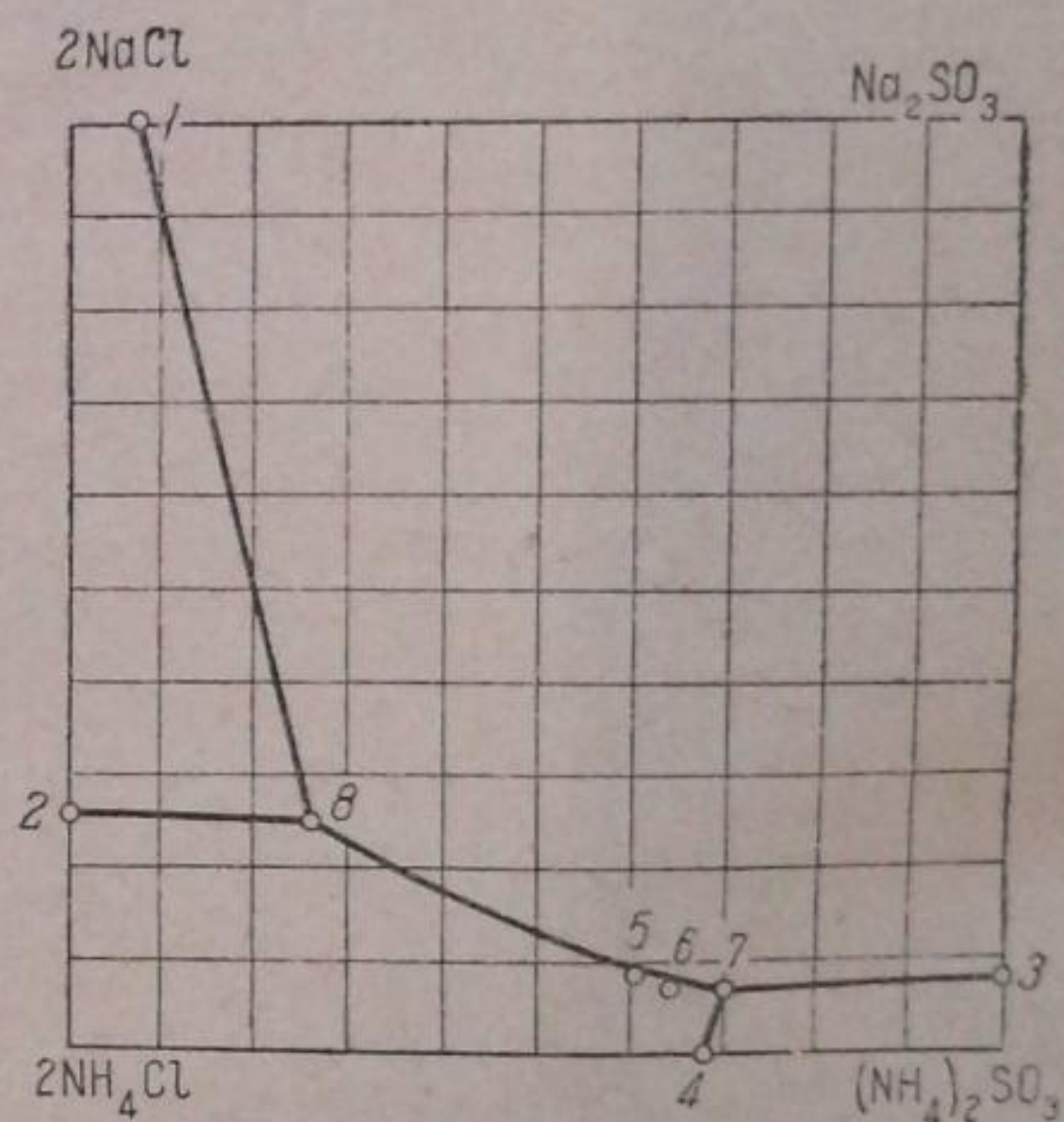


Рис. 1.

Рис. 2. Изотерма 85° .

Изучение этой системы представляло наибольшие трудности как вследствие легкой окисляемости сульфитов, так и вследствие большой упругости NH_3 над растворами при 85° . Данные для четверной системы приведены в табл. 2 и изображены на диаграмме рис. 2.

Изотерма 60°

При этой температуре были определены составы тех же эвтонических растворов. По соображениям, приведенным выше, и для изотермы 60° система $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ была изучена подробнее других.

Данные, приведенные в табл. 3 и представленные на диаграмме рис. 3, также показали отсутствие двойной соли на линии от точки растворимости чистого сульфита натрия и до полученной эвтоники. Следует отметить, что по системе $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ имеются данные Sborgi и Franco [11]; по их данным состав эвтонического раствора определяется следующими значениями: $\text{NaCl} - 15.7\%$ и $\text{NH}_4\text{Cl} - 24.4\%$. Эти величины расходятся с полученными нами.

ТАБЛИЦА 2
Система $(NH_4)_2SO_3 + 2NaCl \rightleftharpoons 2NH_4Cl + Na_2SO_3$. Изотерма 85°

№ точки	Через сколько времени взята проба	Жидкая фаза						Твердая фаза	Количество мол. H ₂ O на 100 экв. 2 солей					
		% содержание ионов		% соотношение ионов										
		SO ₃ ''	Cl'	NH ₄ '	Na'	Na ₂ SO ₃	(NH ₄) ₂ SO ₃			NaCl	NH ₄ Cl			
1	5 час.	1.44	15.82	—	—	7.5	92.5	—	2.27	—	26.08	—	1652	Na ₂ SO ₃ + NaCl
2	6 "	—	26.88	10.08	26.0	—	—	—	—	—	11.57	29.94	858	NaCl + NH ₄ Cl
3	8 "	41.22	—	16.95	8.7	—	—	—	5.51	—	—	—	430	Na ₂ SO ₃ + (NH ₄) ₂ SO ₃
4	23 "	29.78	12.24	—	—	68.3	31.7	—	—	54.67	—	18.46	391	(NH ₄) ₂ SO ₃ + NH ₄ Cl
5	22 "	23.19	13.27	15.65	8.9	60.6	39.4	6.31	—	43.18	—	20.00	535	Na ₂ SO ₃ + NH ₄ Cl
6	24 "	26.96	13.20	17.42	7.5	64.4	35.6	4.78	—	27.80	—	19.91	432	Na ₂ SO ₃ + NH ₄ Cl
7	24 "	31.54	12.16	18.96	6.9	69.7	30.3	4.91	—	34.63	—	18.34	349	Na ₂ SO ₃ + (NH ₄) ₂ SO ₃ + NH ₄ Cl
8	43 "	8.51	21.60	11.11	25.0	25.9	74.1	13.40	—	41.22	—	32.60	718	Na ₂ SO ₃ + NH ₄ Cl + NaCl

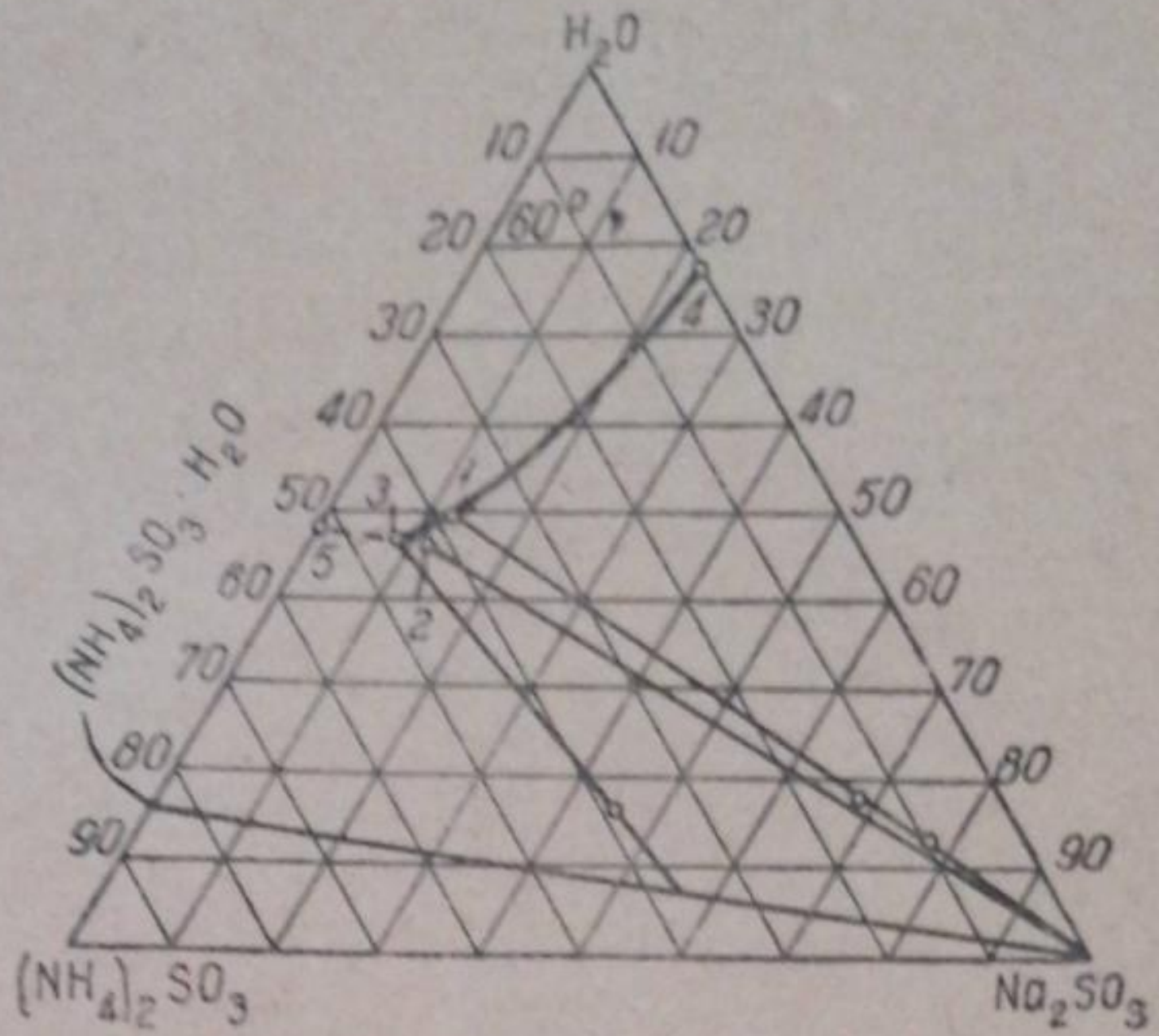


Рис. 3.

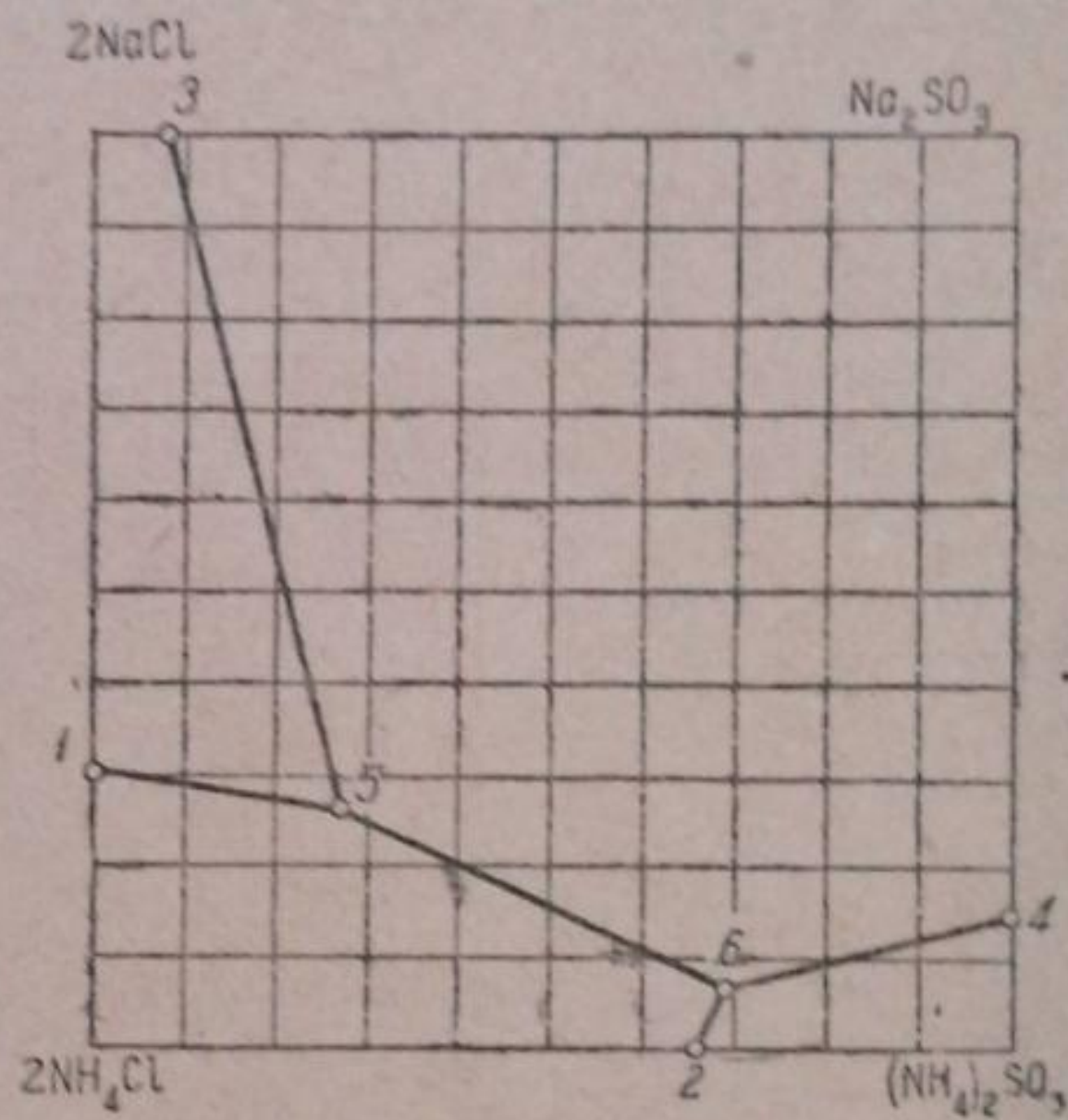


Рис. 4. Изотерма 60°.

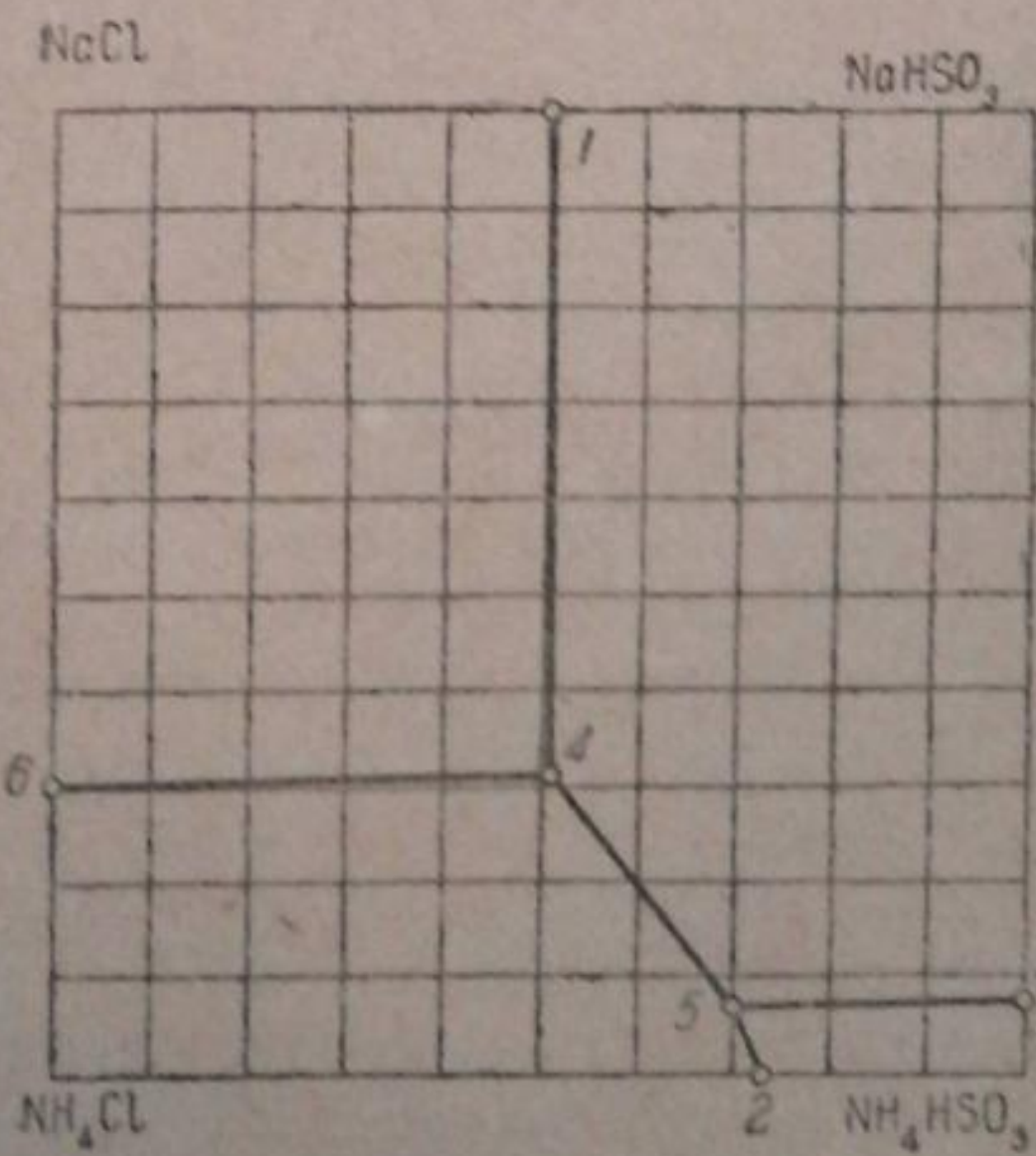


Рис. 5. Изотерма 60°.

Данные, полученные нами для четверной системы по изотерме 60° , приведены в табл. 4 и изображены на диаграмме рис. 4.

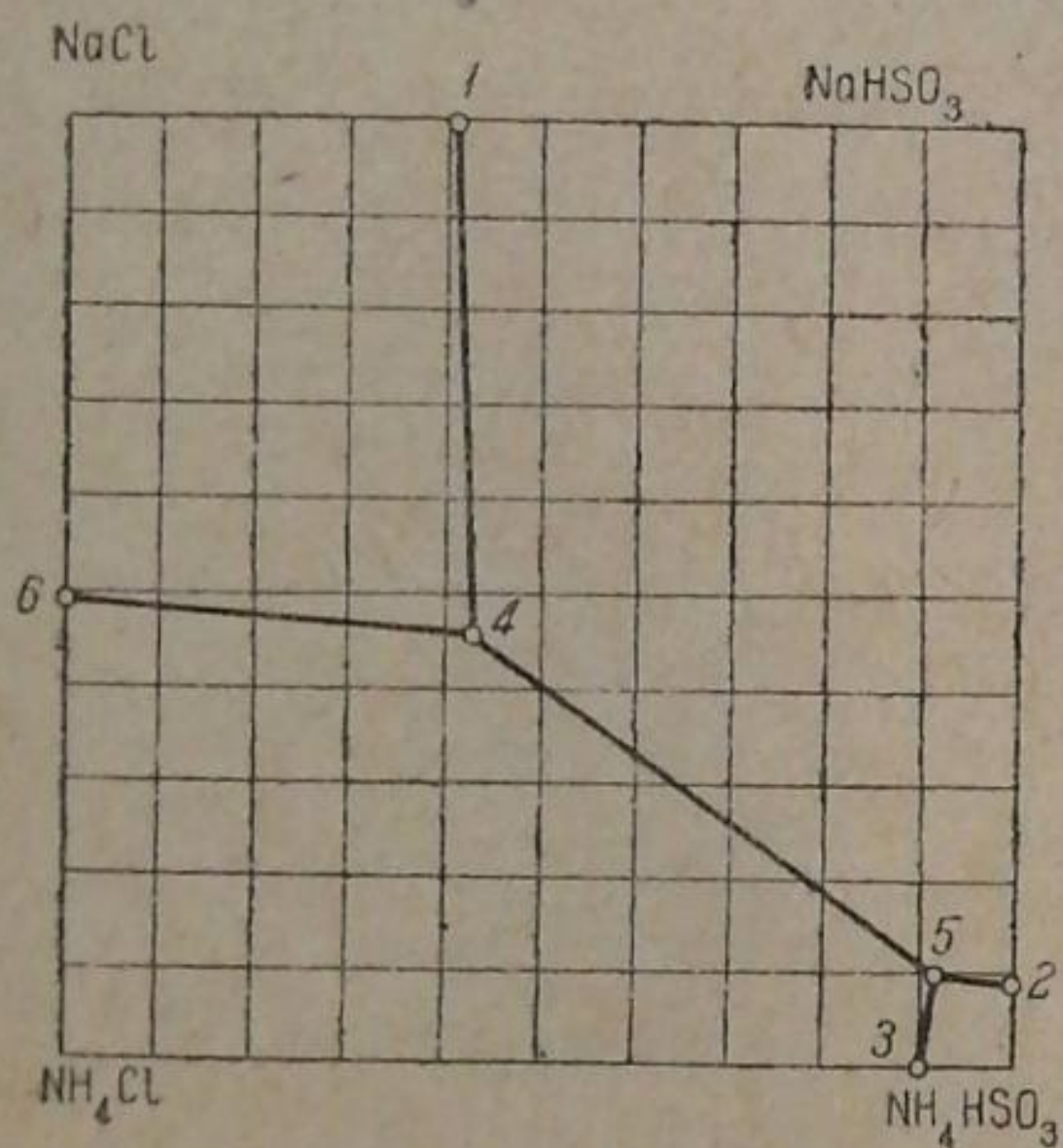
ТАБЛИЦА 3

Система $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Изотерма 60°

№ точки	Через сколько времени взята проба	Жидкая фаза				Количество H_2O на 100 г Σ солей	Состав влажного осадка				Твердая фаза
		°/о содержания ионов		солевой состав, в °/о			°/о содержания ионов		солевой состав, в °/о		
		$\text{SO}_3^{''}$	NH_4^+	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$	Na_2SO_3		$\text{SO}_3^{''}$	NH_4^+	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$	Na_2SO_3	
1	44 ч.	33.92	11.82	38.11	12.20	98.8	53.47	4.48	14.31	68.73	Na_2SO_3
2	43 ч. 30 м.	35.98	13.00	41.94	11.06	88.7	56.38	3.07	9.88	78.10	Na_2SO_3
3	24 ч. 30 м.	36.40	13.97	45.08	8.35	87.3	54.74	12.09	38.97	43.88	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
4	—	—	—	—	22.0	354.5	—	—	—	—	$\text{Na}_2\text{SO}_3^{[13]}$
5	—	—	—	50.94	—	96.3	—	—	—	—	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}^{[12]}$

б) Система $\text{NH}_4\text{HSO}_3 + \text{NaCl} \rightleftharpoons \text{NaHSO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ Изотерма 60°

В этой системе были определены составы следующих эвтоник:

Рис. 6. Изотерма 25° .

$\text{NaHSO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{NH}_4\text{HSO}_3 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{NH}_4\text{HSO}_3 - \text{NaHSO}_3 - \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{NaCl} - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{NaHSO}_3 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{NaHSO}_3 - \text{NH}_4\text{HSO}_3 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$.

Полученные данные приведены в табл. 5 и на диаграмме рис. 5.

Для изотермы 25° составы тех же эвтоник приведены в табл. 6 и изображены на диаграмме рис. 6.

Точка эвтоники для тройной системы $\text{NaCl} - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ нанесена на диаграмму на основании данных Sborgi и Franco^[11].

Заключение

Из таблиц и диаграмм можно сделать следующие заключения.

1. В системе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ температурный перепад от 85 до 60° мало сказывается на конфигурации полей отдельных солей. Поле сульфита натрия, которое в пределах этих температур представляет наибольший интерес, почти совсем не испытывает изменений. Состав наиболее интересной для нас эвтоники $\text{Na}_2\text{SO}_3 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ по содержанию $\text{SO}_3^{''}$ -иона совершенно одинаков при обеих температурах; несколько падает при 60° по сравнению с 85 -градусной изотермой содержание хлористого аммония. Это дает возможность работать в пределах широких колебаний температуры, не опасаясь дополнительного выпадения сульфита натрия при охлаждении растворов.

2. В бисульфитной системе поле хлористого аммония уже при 60° больше, чем в сульфитной системе, а потому можно подобрать такие условия ведения процесса, при которых состав раствора, который получается после осаждения и отделения сульфита натрия, оказывался бы после насыщения сернистым газом в поле хлористого аммония. Такой раствор при соответствующих концентрациях может дать кристаллический NH_4Cl уже путем простого охлаждения.

ТАБЛИЦА 4
Система $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + 2\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$. Изотерма 60°

№ точки	Через сколько времени взята проба	Жидкая фаза										Количество мол. H_2O на 100 экв. Σ солей	Твердая фаза	
		% содержание ионов		% соотношение ионов				солевой состав, в %						
		SO_3^{\ominus}	Cl^{\ominus}	NH_4^{\oplus}	SO_3^{\ominus}	Cl^{\ominus}	NH_4^{\oplus}	Na^{\oplus}	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$	NaCl	NH_4Cl			
1	25 час.	—	24.02	8.52	—	—	69.7	30.3	—	—	11.96	25.30	1028	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$ $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_3$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_3$ $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl}$ $\text{Na}_2\text{SO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$
2	26 "	24.70	11.10	—	33.7	—	—	—	—	—	—	16.74	566	
3	23 "	1.50	14.70	—	8.3	—	—	—	2.36	—	24.23	—	1808	
4	24 "	36.40	—	13.97	—	—	—	—	8.35	—	—	—	568	
5	45 "	8.51	20.45	10.55	27.0	73.0	74.2	25.8	12.84	—	—	30.84	768	
6	29 "	26.92	10.47	16.20	69.3	30.7	93.0	7.0	4.25	—	—	15.79	515	

ТАБЛИЦА 5
Система $\text{NH}_4\text{HSO}_3 + \text{NaCl} \rightleftharpoons \text{NaHSO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$. Изотерма 60°

№ точки	Через сколько времени взята проба	Жидкая фаза										Количество мол. H_2O на 100 экв. Σ солей	Твердая фаза	
		% содержание ионов		% соотношение ионов				солевой состав, в %						
		HSO_3^{\ominus}	Cl^{\ominus}	NH_4^{\oplus}	HSO_3^{\ominus}	Cl^{\ominus}	NH_4^{\oplus}	Na^{\oplus}	NaHSO_3	NH_4HSO_3	NaCl			NH_4Cl
1	21 час.	21.20	9.37	—	50.0	50.0	—	—	27.56	—	15.44	—	598	$\text{NaHSO}_3 + \text{NaCl}$ $\text{NH}_4\text{HSO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ $\text{NaHSO}_3 + \text{NH}_4\text{HSO}_3$ $\text{NaHSO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl}$ $\text{NaHSO}_3 + \text{NH}_4\text{HSO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$
2	70 "	50.42	7.45	—	26.9	—	—	—	—	—	—	12.28	169	
3	42 "	64.80	—	13.54	—	—	7.4	6.34	—	—	—	—	131	
4	24 "	30.05	12.87	9.16	49.4	30.8	30.8	23.34	—	—	—	19.41	324	
5	72 "	45.30	8.37	13.38	29.4	7.0	7.0	5.43	—	—	—	12.62	222	
6	25 "	—	24.02	8.52	—	—	30.3	—	—	—	11.96	25.30	1028	

ТАБЛИЦА 6
Система $\text{NH}_4\text{HSO}_3 + \text{NaCl} \rightleftharpoons \text{NaHSO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$. Изотерма 25°

№ точки	Через сколько времени взята проба	Жидкая фаза						Твердая фаза	Количество мол. H_2O на 100 экв. Σ солей				
		% содержание ионов		% солевой состав, в %									
		HSO_3^-	NH_4^+	HSO_3^-	Cl^-	NH_4^+	Na^+			NaHSO_3	NH_4HSO_3	NaCl	NH_4Cl
1	41 час.	16.44	10.28	41.2	58.8	—	—	21.10	—	16.94	—	$\text{NaHSO}_3 + \text{NaCl}$	700
2	41 "	58.67	—	—	—	91.5	8.5	6.43	—	—	—	$\text{NaHSO}_3 + \text{NH}_4\text{HSO}_3$	215
3	90 "	55.05	2.53	90.5	9.5	—	—	—	67.47	—	3.81	$\text{NH}_4\text{HSO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	212
4	41 "	21.35	12.58	42.7	57.3	54.0	46.0	27.48	—	1.24	17.84	$\text{NaHSO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl}$	486
5	234 "	56.69	1.98	92.6	7.4	90.0	10.0	7.61	62.04	—	2.98	$\text{NH}_4\text{HSO}_3 + \text{NaHSO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	201
6	—	—	—	—	—	51.2	48.8	—	—	16.82	16.16	$\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ [11]	632

3. Температурный перепад от 60 до 25° приводит к сильному увеличению поля хлористого аммония, что позволяет значительно увеличить выход кристаллического хлорида аммония при охлаждении.

Выводы

1. Изучена взаимная растворимость солей (узловые точки) в системе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + 2\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ при 80 и 60°.

2. Изучена взаимная растворимость солей (узловые точки) в системе $\text{NH}_4\text{HSO}_3 + \text{NaCl} \rightleftharpoons \text{NaHSO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ при 60 и 25°.

3. Показано, что на основании полученных данных возможно подобрать условия для ведения технологического процесса получения сульфита натрия и хлористого аммония из поваренной соли, аммиака и сернистого газа.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Герм. пат. 43921 (1887). — [2] То же 80185 (1893). — [3] То же 210804 (1907). — [4] Англ. пат. 20613 (1907). — [5] Герм. пат. 228538 (1908). — [6] То же 263244 (1912). — [7] То же 412922 (1924). — [8] То же 434983 (1925). — [9] То же 465926 (1926). — [10] То же 495504 (1927). — [11] Техн. энц., VI. — [12] Landolt. III (дополн.), ч. I. — [13] Mellor. X.

Поступило в Редакцию
11 января 1941.

DIE DARSTELLUNG VON NATRIUMSULFIT UND AMMONIUMCHLORID AUS KOCHSALZ, SCHWEFELDIOXYD UND AMMONIAK

I. DIE LÖSLICHKEIT IN DEN SYSTEMEN $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + 2\text{NaCl} \rightleftharpoons 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Na}_2\text{SO}_3$ und $\text{NH}_4\text{HSO}_3 + \text{NaCl} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHSO}_3$

J. Silbermann, P. Ivanov

1. Es wurde die gegenseitige Löslichkeit der Salze (Eckpunkte der Sättigungsfelder) im System $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + 2\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ bei 80 und 60° untersucht.

2. Es wurde die gegenseitige Löslichkeit der Salze (Eckpunkte der Sättigungsfelder) im System $\text{NH}_4\text{HSO}_3 + \text{NaCl} \rightleftharpoons \text{NaHSO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ bei 60 und 25° untersucht.

3. Es wurde gezeigt dass es möglich ist auf Grund der erzielten Daten die Bedingungen zur Führung des technologischen Prozesses der Darstellung von Natriumsulfit und Ammoniumchlorid aus Kochsalz, Ammoniak und Schwefeldioxyd zu wählen.

ВЗАИМНАЯ СИСТЕМА $KCl-NH_4NO_3-H_2O$ В ПРИСУТСТВИИ АММИАКА *

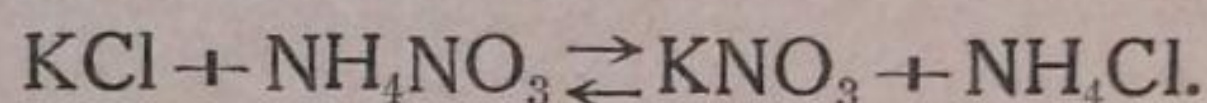
I. ТРОЙНЫЕ АММИАЧНЫЕ СИСТЕМЫ

Н. П. Александров

Лаборатория физической химии Научного института по удобрениям и инсектофунгицидам
(НИУИФ)

Введение

Изысканию наиболее дешевых и эффективных методов получения калийной селитры посвящено большое количество научных работ и патентов как у нас, так и за границей [1-3]. В условиях СССР большую актуальность имеет процесс, основанный на взаимодействии между хлористым калием и нитратом аммония. Для осуществления данного процесса необходимо знание условий физико-химического равновесия системы



Теоретическое обоснование процесса конверсии аммиачной селитры хлористым калием впервые было выполнено в 1928 г. Э. Йенеке совместно с Г. Гамахер [4]. Ими изучены четыре изотермы растворимости взаимной водной системы (K, NH_4) (Cl, NO_3) при 0, 20, 40 и 60°, а также политермы плавкости. Далее, С. И. Аронова и Э. Н. Лунская исследовали растворимость при 100° и определили температуры кипения насыщенных растворов той же системы [5,6]. И. Р. Кричевским и Э. Гольдман изучены изотермы -10° и -15° [7]. Много ценных исследований произведено А. Г. Бергманом с сотрудниками [8-11] в отношении теоретического обоснования получения нитрата калия конверсией аммиачной селитры хлористым калием или конверсией магниевой селитры хлористым калием, а также получения сложного удобрения типа „нитрофоски“. Наконец, Ф. Г. Марголис и Л. Ф. Гревцева занимались разработкой технологического процесса получения калийной селитры и сложных удобрений путем обменного разложения между хлористым калием и нитратом аммония в присутствии аммиака, а также получения в качестве побочного продукта хлористого аммония [12].

Целью настоящей работы являлось изучение условий равновесия взаимной соляной пары $KCl + NH_4NO_3 \rightleftharpoons KNO_3 + NH_4Cl$ в присутствии аммиака. Изучены изотермы -10, 0, 20 и 40° систем:

1) тройных: $KCl - NH_3 - H_2O$, $KNO_3 - NH_3 - H_2O$, $NH_4Cl - NH_3 - H_2O$,
 $NH_4NO_3 - NH_3 - H_2O$;

и

2) четверных: $KCl - KNO_3 - NH_3 - H_2O$, $NH_4Cl - NH_4NO_3 - NH_3 - H_2O$,
 $KCl - NH_4Cl - NH_3 - H_2O$, $KNO_3 - NH_4NO_3 - NH_3 - H_2O$;

и

3) пятерной: $KCl - NH_4NO_3 - KNO_3 - NH_4Cl - NH_3 - H_2O$.

Для сравнения получаемых результатов растворимости были осуществлены водно-аммиачные растворы с постоянными концентрациями аммиака, а именно: 10, 25 и 40 г NH_3 на 100 г H_2O для каждой изотермы и для каждой системы. Линии, отвечающие растворам с равным содержанием аммиака в граммах на 100 г воды, в дальнейшем названы изоаммами [13].

Данные по растворимости позволяют определить степень конверсии хлористого калия нитратом аммония в присутствии аммиака и таким образом установить наилучшие условия для технологического процесса получения калийной селитры с точки зрения выходов ее из начальных сырых материалов.

* Из диссертации на степень кандидата химических наук, выполненной под общим руководством проф. А. П. Белопольского.

Методика работы

Изучение растворимости при $+20$ и $+40^\circ$ проводилось в обычном наполненном водой термостате. Колебания температуры в термостате $\pm 0.1^\circ$. Температура 0° осуществлялась посредством смеси воды и мелкоизмельченного промытого льда. Для поддержания температуры -10° применялась охлаждающая смесь мелкобитого льда и технической поваренной соли, помещавшаяся в наружный резервуар криостата [14]. Точность сохранения температуры в этом случае $\pm 0.2^\circ$. В сосуд (емкостью 30–50 мл) всыпались рассчитанные количества солей, воды и 25–28% аммиака. Сосуд быстро и плотно закрывался каучуковой пробкой, помещался на вал термостата и привинчивался зажимами. Соли применялись отечественные, химически чистые, проверенные на содержание примесей. Аммиачная вода бралась химически чистой с содержанием 25–28% NH_3 .

Жидкая фаза отбиралась для анализа калиброванной весовой пипеткой [15], позволявшей путем взвешивания определять и плотность растворов. На нижний конец пипетки насаживался ватный тампон, выполнявший роль фильтра. Для уменьшения потерь свободного NH_3 из растворов при отборе проб конец пипетки после взвешивания опускался в мерную колбу с водой почти до уровня последней, и после поворачивания крана раствор тотчас разбавлялся водой. Из-за невозможности взвешивания пипетки с раствором при -10° , содержащим 40 г NH_3 на 100 г H_2O ,* раствор из пипетки тотчас выливался в предварительно взвешенную мерную колбу с водой. Затруднения, вызываемые кристаллизацией растворов при $+40^\circ$, в особенности содержащих весьма растворимый NH_4NO_3 , преодолевались посредством легкого нагревания пипетки перед отбором проб и немедленным переводом раствора во взвешенную колбу с водой.

Равновесие между насыщенным раствором и твердой фазой во всех системах устанавливается путем отбора проб жидкости через 6, 12, 24 и 48 час., уже в первые 6–8 час. Для большей гарантии достижения состояния равновесия все пробы отбирались не ранее, как через 18–20 час. Твердые фазы отбирались во всех узловых пунктах четверных систем, систем с твердыми растворами и пятикомпонентных систем. Освобожденные от маточника твердые фазы переносились на листы фильтровальной бумаги и отжимались. Состав твердых фаз, кроме анализа, определялся по расчету. Свободный NH_3 определялся титрованием 0.1 н. щелочью в присутствии метилоранжа. Связанный NH_4 -ион — формальдегидным методом [16]. Cl' -ион — аргентометрически по Фольгарду, NO'_3 -ион — по методу Пелуза-Фрезениуса, видоизмененному П. Григорьевым и Е. Настаскиной [17]. K' -ион находился вычислением по разности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Система $\text{KCl} - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Данные по растворимости KCl в воде взяты из справочников [18–20]. Величины растворимости от криогидратной точки до $+50^\circ$ отображены на рис. 2. В качестве твердых фаз существуют только две: KCl и лед.

Растворимость KCl при температурах от -15 до $+32^\circ$ в очень концентрированных водно-аммиачных растворах (150–300 г NH_3 на 100 г H_2O) изучалась Э. Шмидтом [21], при 15.5° Г. Штаммом [22] и Я. Лозаном [23]. Растворимость KCl резко снижается при возрастании концентрации NH_3 и понижении температуры.

Результаты моих опытов приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Растворимость в системе $\text{KCl} - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Твердая фаза — KCl

Плотность	г на 100 г H_2O		Плотность	г на 100 г H_2O	
	NH_3	KCl		NH_3	KCl
Изотерма -10°			Изотерма $+20^\circ$		
1.059	10.0	18.3	1.094	10.0	26.6
0.987	25.0	12.5	1.013	24.8	19.9
0.942	39.8	9.7	0.955	40.0	16.3
Изотерма 0°			Изотерма $+40^\circ$		
1.073	10.0	21.1	1.100	10.0	32.0
0.995	25.0	15.0	1.010	24.3	24.4
0.950	39.7	11.7	—	34.8	21.2
			—	36.2	21.1

* Выделяющийся газообразный аммиак выбрасывает раствор из пипетки.

Модель политермы в температурных пределах $-100.3 - +100^\circ$ ограничивается пятью поверхностями кристаллизации твердых фаз: KCl , лед, моногидрат $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полугидрат $\text{NH}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ и безводный NH_3 .^{*} Так как мною исследована система в интервале от -10 до $+40^\circ$, когда для аммиака при обыкновенном давлении не существует твердых фаз, естественно, поверхностей насыщения остается лишь две: KCl и лед (рис. 1).

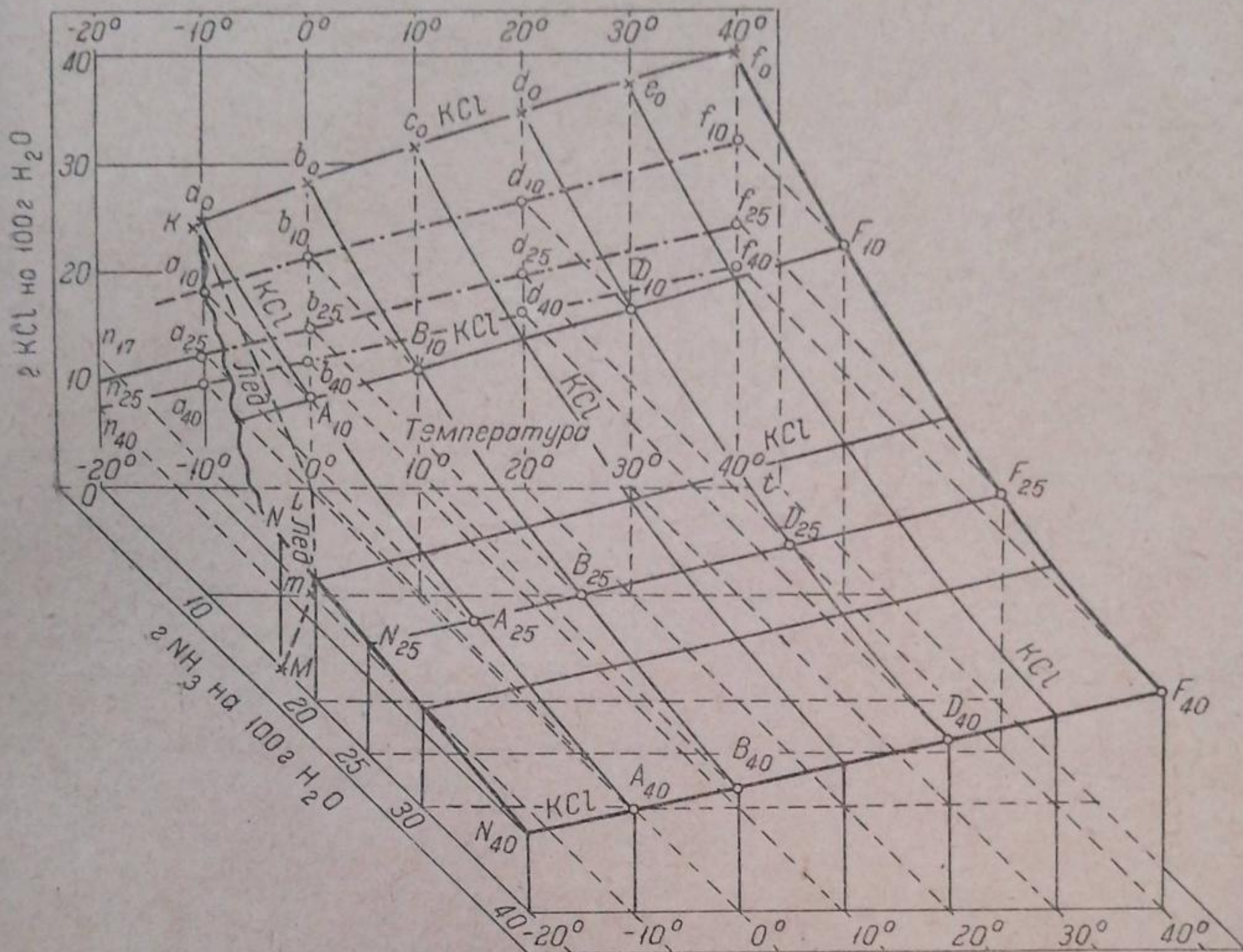


Рис. 1. Политерма системы $\text{KCl} - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Пересекая фигуру политермы плоскостями, параллельными координатным плоскостям: 1) $\text{KCl} - \text{O} - \text{NH}_3$, получаем ряд изотерм; 2) $\text{KCl} - \text{O} - t$, получаем ряд изоамм.

Изоаммы (рис. 2) представляют собою почти параллельные прямые линии насыщения KCl . Изоамма 0 г NH_3 состоит из двух ветвей: KCl и льда; эта изоамма является политермой системы $\text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$. Изоаммы 10, 25 и 40 г NH_3 получены экспериментальным путем. Изоаммы 20 и 30 г NH_3 получены интерполяцией. Все изоаммы экстраполированы до температуры -20 и $+50^\circ$. Только изоамма 10 г NH_3 не экстраполирована в область низких температур, так как нет данных для суждения о том, при какой температуре на этой изоамме появляется раствор, насыщенный

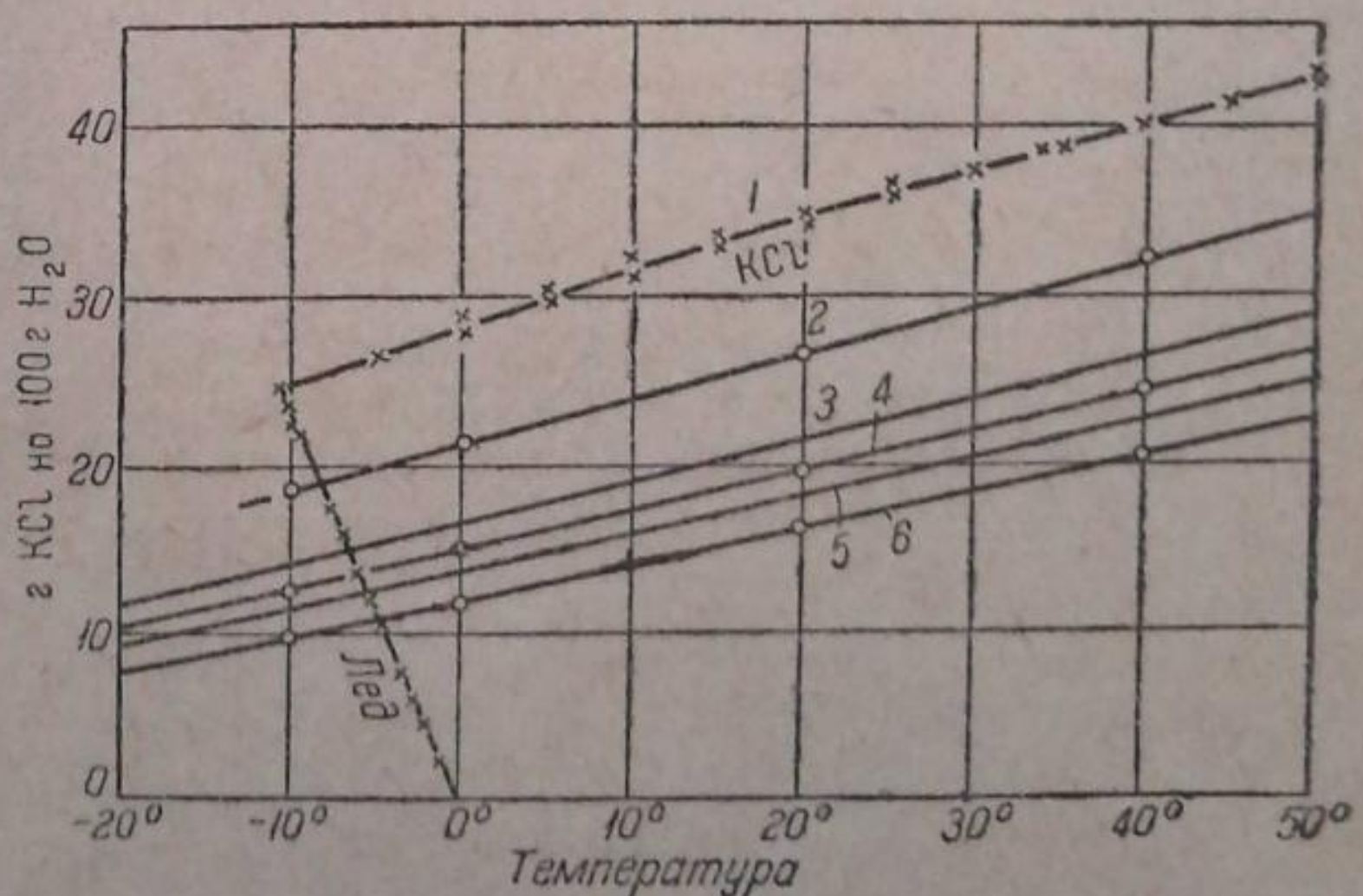


Рис. 2. Изоаммы системы $\text{KCl} - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

○ — определения Александра; × — определения других авторов.
1 — 0 г NH_3 на 100 г H_2O ; 2 — 10 г NH_3 ; 3 — 20 г NH_3 ; 4 — 25 г NH_3 ; 5 — 30 г NH_3 ; 6 — 40 г NH_3 .

^{*} См. подробнее диссертацию [24].

одновременно KCl и льдом. Доказательством же того, что растворы при -20° и содержании аммиака более 16.95 г на 100 г H_2O насыщены только KCl, является то, что концентрация 16.95 г при этой температуре есть предельная для насыщения льдом растворов системы NH_3-H_2O .*

Если содержание NH_3 увеличивается, температура замерзания аммиачной воды должна снизиться. Добавление к аммиачной воде хлористого калия

до насыщения безусловно еще более понизит температуру замерзания ее. Отсюда следует, что при -20° существует одна точка, отвечающая раствору, который находится в равновесии с двумя твердыми фазами: KCl и льдом; содержание NH_3 в нем будет обязательно меньше 16.95 г на 100 г H_2O . В виду того, что криогидратные точки системы $KCl-NH_3-H_2O$ никем не определены, ветви льда на изоаммах, кроме 0 г NH_3 , не изображены.

Изотермы (рис. 3) изображаются параллельными вогнутыми линиями. Изотермы $-10, 0, +20$ и $+40^\circ$ получены экспериментально; изотермы $+10$ и $+30^\circ$ — интерполяцией, а изотермы -20 и $+50^\circ$ — экстраполяцией. Изотерма -20° обрывается при концентрации $NH_3 = 16.95$ г по соображениям, ранее приведенным.

Плотности водно-аммиачных растворов KCl (табл. 1) в пределах одной изотермы уменьшаются с ростом концентрации NH_3 .

Для практического использования результатов изучения растворимости KCl в аммиачной воде составлена табл. 2 интер- и, частично, экстраполированных данных.

ТАБЛИЦА 2

Растворимость в системе $KCl-NH_3-H_2O$
Твердая фаза — KCl

г NH_3 на 100 г H_2O	г KCl на 100 г H_2O							
	-20°	-10°	0°	10°	20°	30°	40°	50°
0	—	25.0	28.5	31.5	34.5	37.3	40.1	42.9
10	—	18.3	22.1	23.8	26.6	29.3	32.0	34.8
20	11.5	14.0	16.5	19.0	21.4	23.8	26.3	28.8
25	10.2	12.5	15.0	17.3	19.7	22.0	24.2	26.7
30	9.1	11.3	13.7	15.9	18.1	20.3	22.5	24.8
40	7.4	9.7	11.7	13.9	16.2	18.2	20.4	22.8

Анализ табл. 2 показывает, что:

- 1) растворимость KCl в воде при понижении температуры убывает;
- 2) растворимость KCl по изоаммам также убывает при понижении температуры;
- 3) растворимость KCl в аммиачной воде в пределах одной температуры снижается при увеличении концентрации аммиака от 0 до 40 г NH_3 на 100 г H_2O .

2. Система $KNO_3-NH_3-H_2O$

Величины растворимостей нитрата калия в воде от криогидратной точки до $+40^\circ$, взятые из справочников [18-20], отражены на рис. 4. В системе KNO_3-H_2O , кроме KNO_3 и льда, других твердых фаз не встречается.

* См. данные Смита, Постма и Эллиотта [25-27].

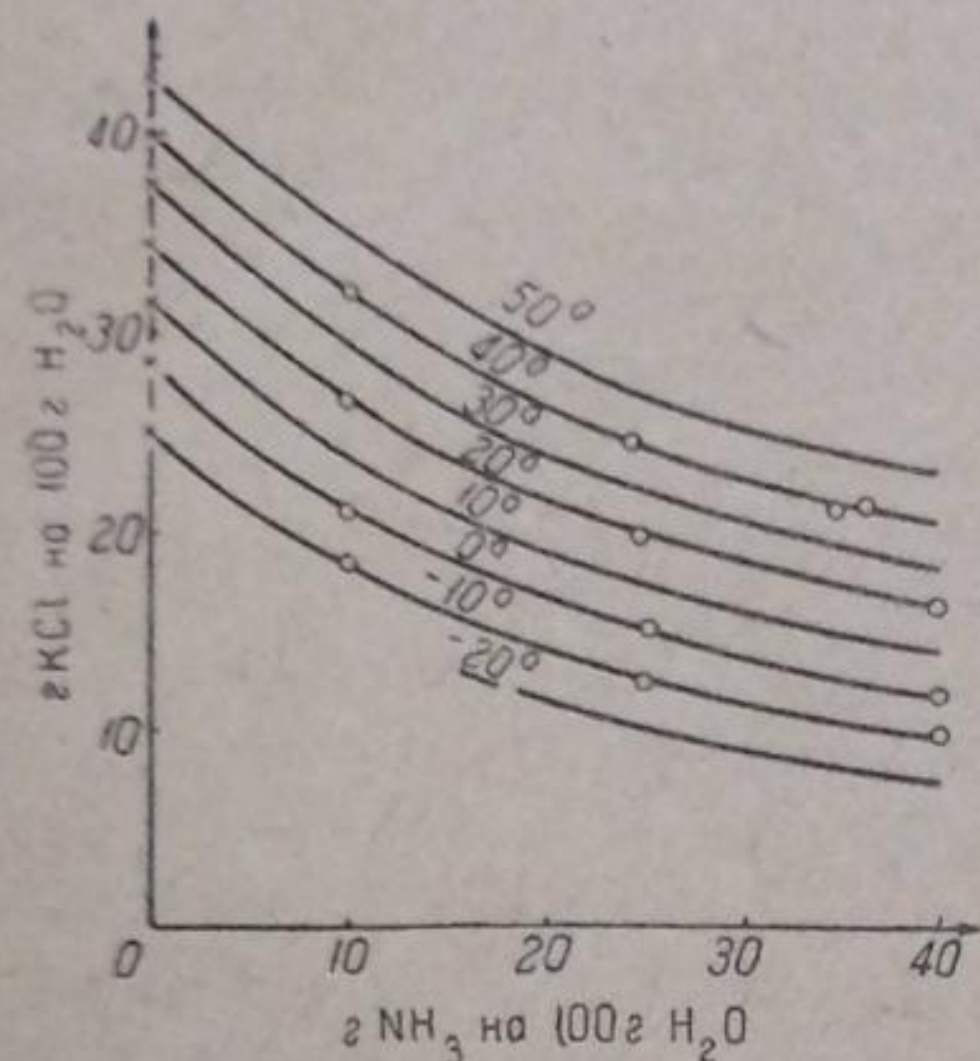


Рис. 3. Изотермы системы $KCl-NH_3-H_2O$.

○ — определения Александрова; X — определения других авторов.

Нитрат калия существует в нескольких модификациях [28]:

- Модификация I устойчива выше $127.7-129.5^\circ$
- Модификация II устойчива ниже $127.7-129.5^\circ$
- Модификация III стабильна при высоком давлении.

KNO_3 изоморфен с нитратами Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ и NH_4^+ и образует с ними смешанные кристаллы (твердые растворы).

Растворимость KNO_3 в смеси NH_3 и H_2O изучал Э. Шмидт [21] при 0° ; привожу ниже некоторые данные, перечисленные в г на 100 г H_2O :

NH_3	16.48	24.60	30.40
KNO_3	9.28	6.59	6.23

Растворимость KNO_3 в водно-аммиачных растворах при 15.5° изучена Г. Штаммом [22]; его данные в г на 100 г H_2O :

NH_3	0	14.4	29.1	43.2
KNO_3	26.67	15.01	11.68	11.04

Результаты обоих исследователей обнаруживают понижение растворимости KNO_3 при возрастании концентрации NH_3 .

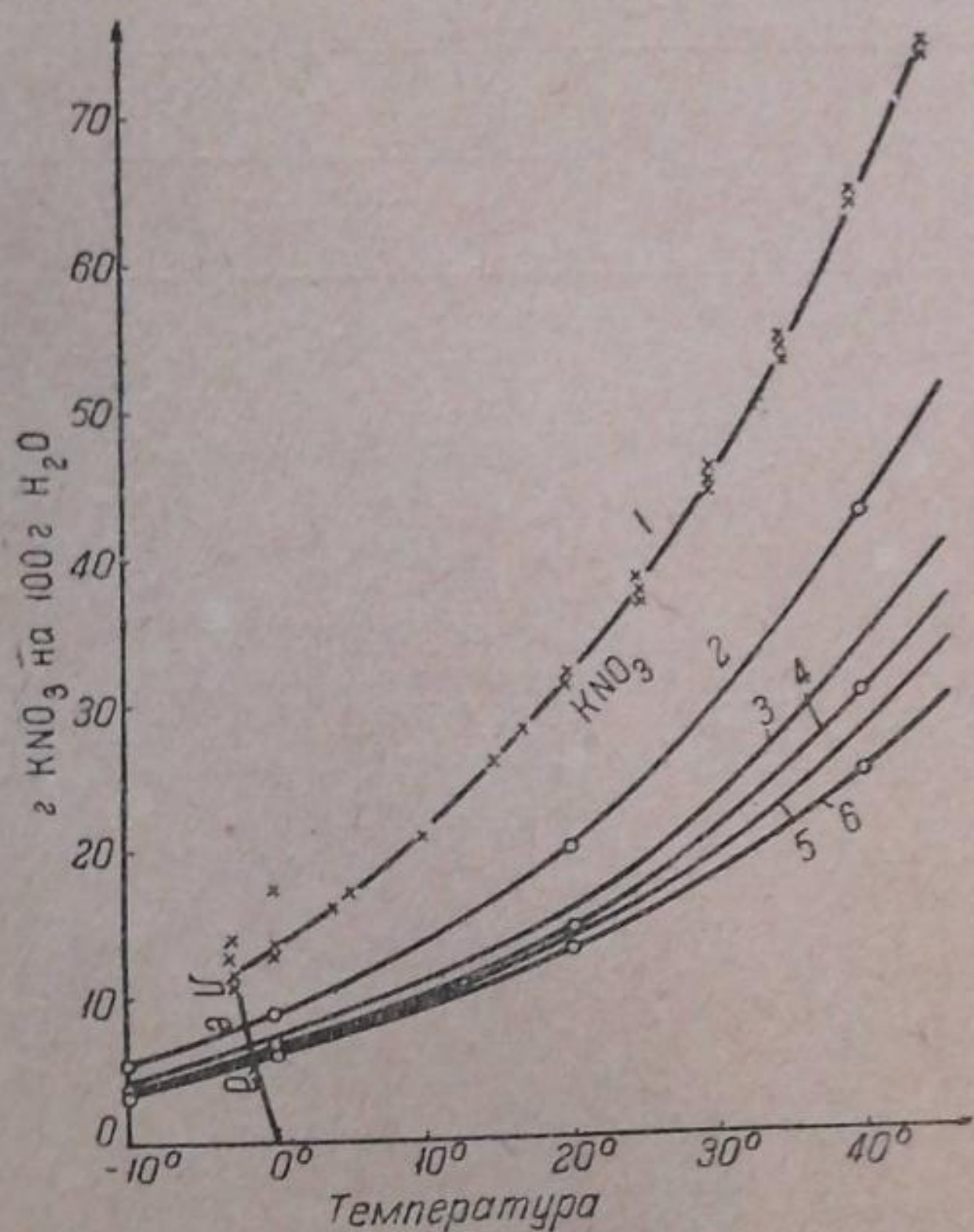


Рис. 4. Изоаммы системы $KNO_3-NH_3-H_2O$.
 ○ — определения Александрова; × — определения других авторов.
 1 — 0 г NH_3 на 100 г H_2O ; 2 — 10 г NH_3 ; 3 — 20 г NH_3 ;
 4 — 25 г NH_3 ; 5 — 30 г NH_3 ; 6 — 40 г NH_3 .

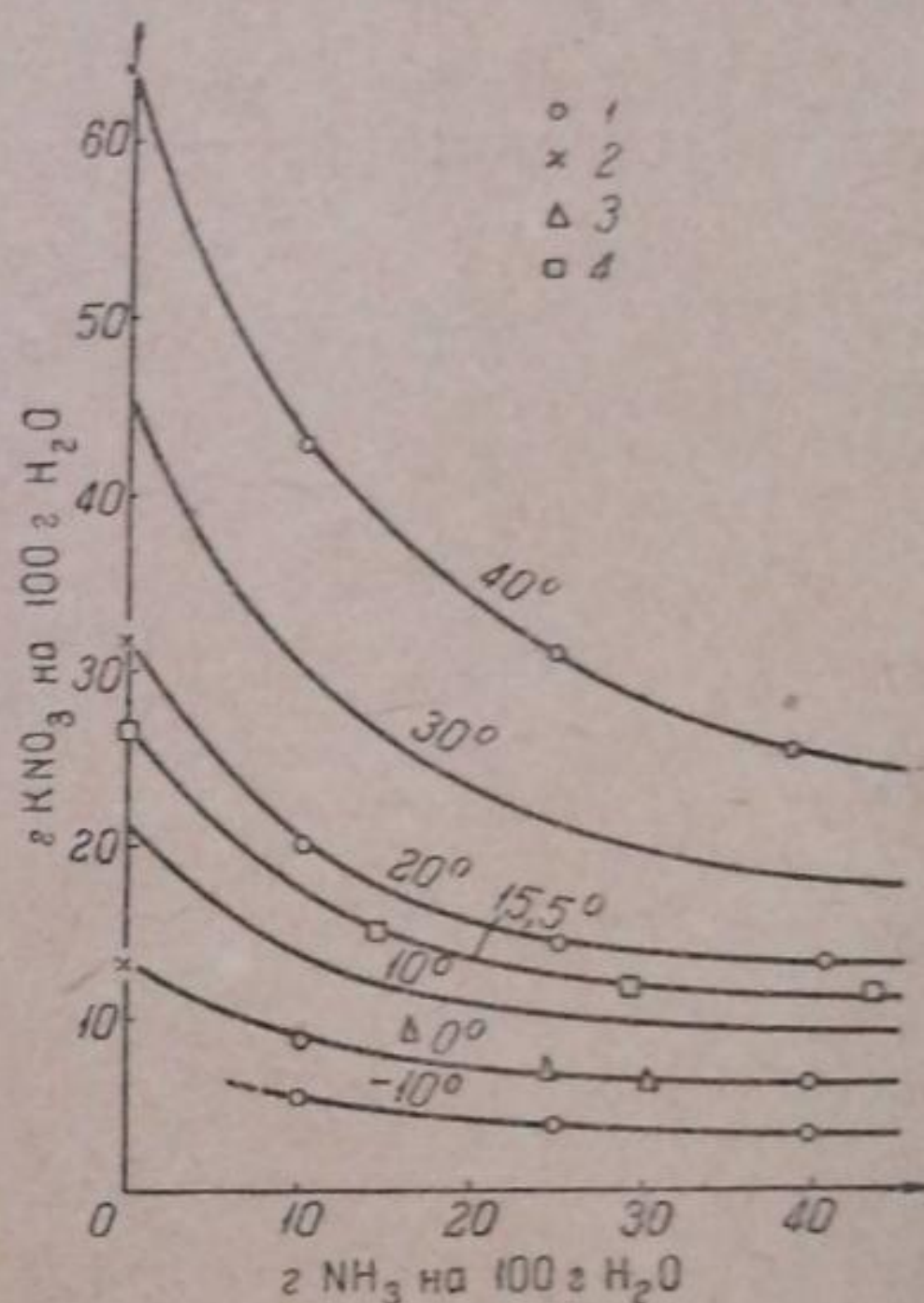
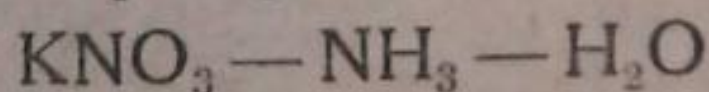
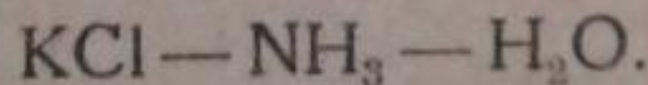


Рис. 5. Изотермы системы $KNO_3-NH_3-H_2O$.
 1 — определения Александрова; 2 — определения других авторов; 3 — определения Е. Schmidt; 4 — определения Н. Stamm.

Мои определения приведены в табл. 3 и отображены на рис. 4 и 5. Оба рисунка являются проекциями пространственной модели политермы



на соответствующие плоскости, подобно описанным ранее для системы



В температурном интервале $-10-+40^\circ$ в системе существуют только две твердые фазы: KNO_3 и лед.

Изоаммы (рис. 4) системы $KNO_3-NH_3-H_2O$ образуют пучок расходящихся кривых насыщения KNO_3 . Изоамма 0 г NH_3 представляет политерму системы KNO_3-H_2O и состоит из двух ветвей: линии насыщения KNO_3 и линии насыщения льдом. Изоаммы 10, 25 и 40 г NH_3 получены на основании экспериментальных данных. Изоаммы 20 и 30 г NH_3 найдены интерполяцией. Температура

криогидратного пункта -2.85° , где безаммиачный раствор находится в равновесии с твердыми KCl и льдом, снижается при введении аммиака. Раствор, содержащий 10 г NH_3 на 100 г H_2O , даже при -10° насыщен только KNO_3 . Очевидно, криогидратная точка при концентрации 10 г NH_3 лежит ниже -10° .

Изотермы (рис. 5) представляют ряд параллельных вогнутых линий кристаллизации KNO_3 . Изотермы -10° , 0° , $+20^\circ$ и $+40^\circ$ построены по моим данным, изотермы $+10^\circ$, $+15.5^\circ$ и $+30^\circ$ получены интерполяцией. На диаграмму нанесены точки, определенные Шмидтом при 0° и Штаммом при $+15.5^\circ$. Величины растворимостей KNO_3 этих авторов и мои хорошо согласуются между собой.

Для каждой изотермы плотности растворов убывают с повышением содержания NH_3 (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

Растворимость в системе $\text{KNO}_3 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ Твердая фаза — KNO_3

Плотность	г на 100 г H_2O		Плотность	г на 100 г H_2O	
	NH_3	KNO_3		NH_3	KNO_3
Изотерма -10°			Изотерма $+20^\circ$		
0.996	10.0	5.4	1.060	10.0	20.0
0.947	25.0	3.8	0.987	24.9	14.3
0.922	39.6	3.3	0.938	40.5	13.1
Изотерма 0°			Изотерма $+40^\circ$		
1.009	10.0	8.9	1.136	10.0	42.7
0.958	25.0	6.6	1.025	24.5	30.9
0.927	39.5	6.2	—	38.2	25.3

ТАБЛИЦА 4

Растворимость в системе $\text{KNO}_3 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ Твердая фаза — KNO_3

г NH_3 на 100 г H_2O	г KNO_3 на 100 г H_2O					
	-10°	0°	10°	20°	30°	40°
0	—	13.3	12.1	31.7	45.2	64.0
10	5.4	8.9	13.6	20.0	29.7	42.7
20	4.1	7.2	11.0	15.5	23.2	33.7
25	3.8	6.6	10.1	14.4	21.1	30.6
30	3.6	6.4	9.6	13.8	19.5	28.0
40	3.3	6.1	9.1	13.1	18.0	25.0

В табл. 4 собраны данные по растворимости KNO_3 через каждые 10° и 10 г NH_3 . Из рассмотрения ее видно, что:

- 1) KNO_3 резко снижает свою растворимость в воде при падении температуры;
- 2) также и по изоаммам;
- 3) по изотермам растворимость KNO_3 при увеличении концентрации аммиака от 0 до 40 г NH_3 убывает.

3. Система $NH_4Cl-NH_3-H_2O$

Данные по растворимости хлористого аммония в воде от криогидратной точки до $-1-50^\circ$ отмечены на рис. 6. В указанном температурном интервале существуют лишь две твердые фазы: NH_4Cl и лед.

По растворимости хлористого аммония в смеси воды и аммиака имеется ряд работ.

Н. С. Курнаков совместно с Д. Н. Шойхет [29] исследовали систему $NH_3-HCl-H_2O$ при $0, 25, 50$ и 75° . В дальнейшем будет рассматриваться лишь щелочная ветвь; величины растворимостей NH_4Cl в смеси NH_3+H_2O приведены в табл. 5.

Р. Энгель [30], изучая действие аммиака на растворимость хлористого аммония при 0° (табл. 5), приходит к заключению, что присутствие аммиака заметно увеличивает растворимость NH_4Cl , особенно при более высоких концентрациях NH_3 в водных растворах. Найденные им плотности растворов убывают с возрастанием содержания аммиака.

Э. Вейтц и Г. Штамм [31, 32] в своих работах о растворимости аммонийных солей в аммиаке при 15.5° указывают также на повышение водной растворимости NH_4 -солей одноосновных кислот $HCl, HBr, HI, HClO, HClO_4, HNO_3, HCNS$ и ряда органических кислот при введении аммиака в растворы. Определения авторов для системы $NH_4Cl-NH_3-H_2O$ помещены также в табл. 5.

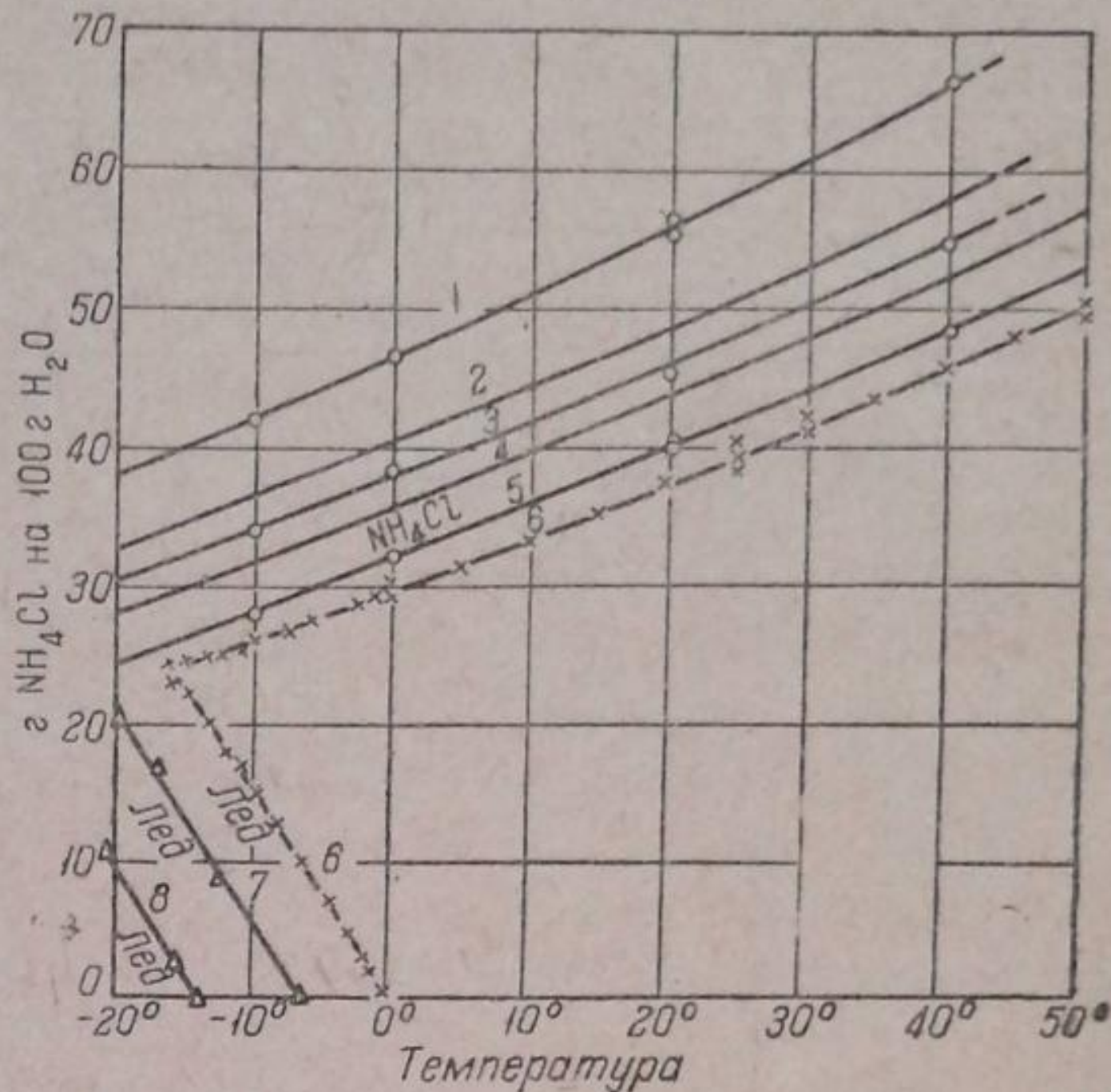


Рис. 6. Изоаммы системы $NH_4Cl-NH_3-H_2O$.

○ — определения Александрова; Δ — определения Курнакова и Шойхет; X — определения других авторов.
 1 — 40 г NH_3 на 100 г H_2O ; 2 — 30 г NH_3 ; 3 — 25 г NH_3 ;
 4 — 20 г NH_3 ; 5 — 10 г NH_3 ; 6 — 0 г NH_3 ; 7 — 4,6 г NH_3 ;
 8 — 10,6 г NH_3 .

ТАБЛИЦА 5

Растворимость в системе $NH_4Cl-NH_3-H_2O$
 Твердая фаза — NH_4Cl

г на 100 г H_2O		г на 100 г H_2O	
NH_3	NH_4Cl	NH_3	NH_4Cl
Изотерма 0° (К. и Ш.)		Изотерма 15.5° (В. и Ш.)	
0.43	29.45	0.0	35.6
1.03	29.50	15.0	39.5
1.63	29.55	27.3	44.4
6.25	30.85	Изотерма 25° (К. и Ш.)	
16.75	33.70	0.41	39.5
32.00	38.35	1.09	39.8
Изотерма 0° (Э.)		1.93	39.85
0.00	29.7	2.60	40.2
1.12	30.1	7.50	41.7
2.58	30.8	10.68	42.8
5.21	31.6	14.64	44.1
8.87	32.7	23.7	47.4
11.25	33.1	36.9	52.1
13.4	33.7	Изотерма 50° (К. и Ш.)	
21.7	36.8	1.45	50.6
25.3	38.9	4.16	50.9
27.8	40.6	9.68	53.1
47.5	57.1	Изотерма 75° (К. и Ш.)	
		1.90	63.2
		5.00	63.3

Мои экспериментальные данные помещены на табл. 6.

ТАБЛИЦА 6
Растворимость в системе $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$
Твердая фаза — NH_4Cl

Плотность раствора	г на 100 г H_2O		Плотность раствора	г на 100 г H_2O	
	NH_3	NH_4Cl		NH_3	NH_4Cl
Изотерма -10°			Изотерма $+20^\circ$		
1.027	10.0	27.9	1.040	10.0	40.2
0.989	25.0	33.9	1.040	10.2	40.0
0.970	40.2	42.0	1.000	25.0	45.2
			0.972	39.2	55.5
			0.977	41.6	56.2
Изотерма 0°			Изотерма $+40^\circ$		
1.032	10.1	32.1	1.037	10.1	48.3
0.998	24.9	38.6	0.999	24.9	55.0
0.977	39.9	46.5	0.966	39.5	66.3

Рис. 6 и 7 охватывают политерму $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в области температур от -20 до $+75^\circ$. При этих условиях в системе имеются лишь две твердые фазы: NH_4Cl и лед.

Изоаммы (рис. 6) изображаются рядом почти прямых линий параллельных между собою. Изоамма $0 \text{ г } \text{NH}_3$ есть политерма системы $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$. Изоаммы 10, 25 и 40 г NH_3 построены по моим экспериментальным данным, изоаммы 20 и 30 г NH_3 — по интерполяционным данным. Все изоаммы экстраполированы до -20° и до $+50^\circ$.

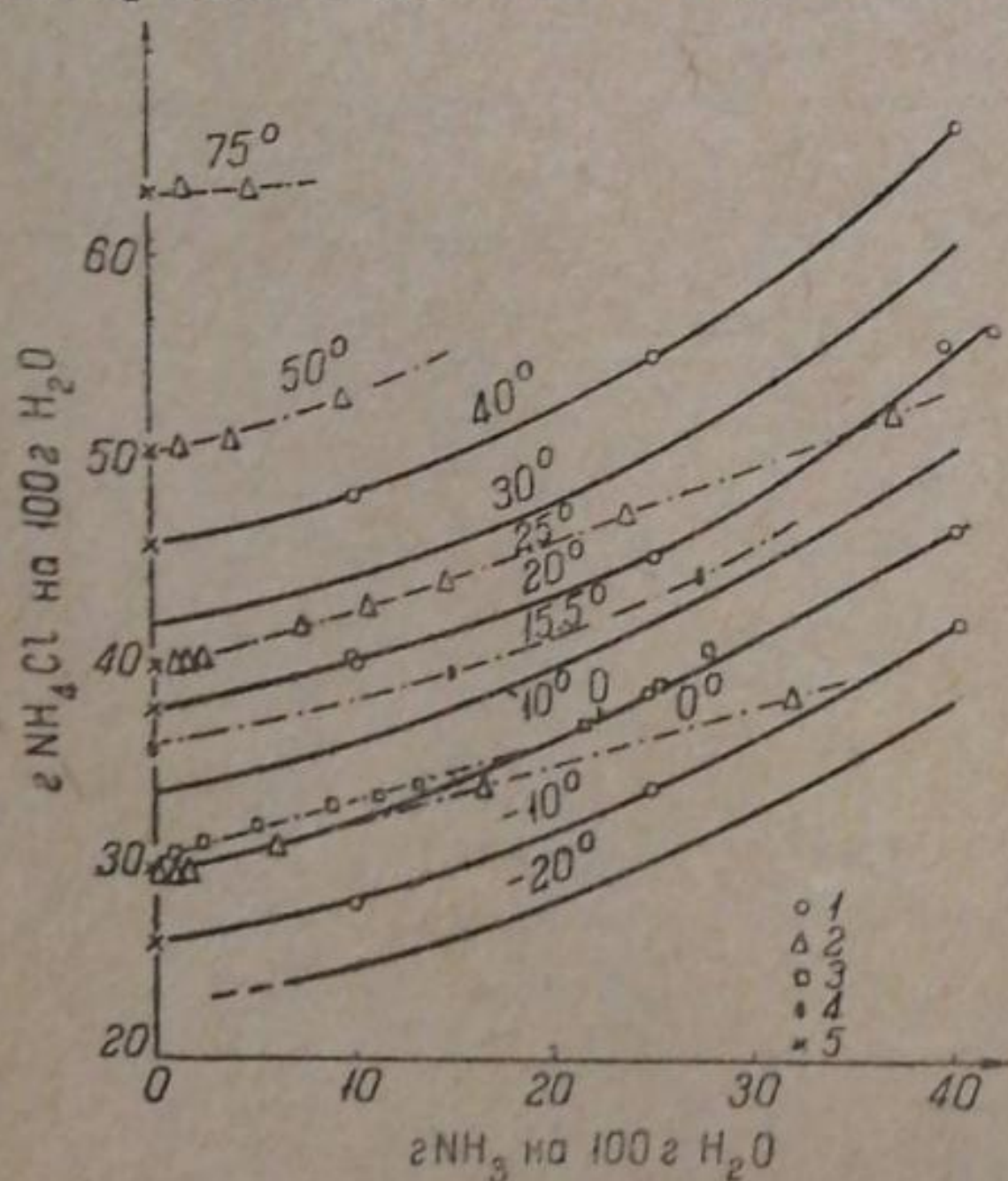


Рис. 7. Изотермы системы $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

1 — определения Александрова; 2 — определения Курнакова и Шойхет; 3 — определения R. Engel; 4 — определения Weitz и Stamm; 5 — определения других авторов.

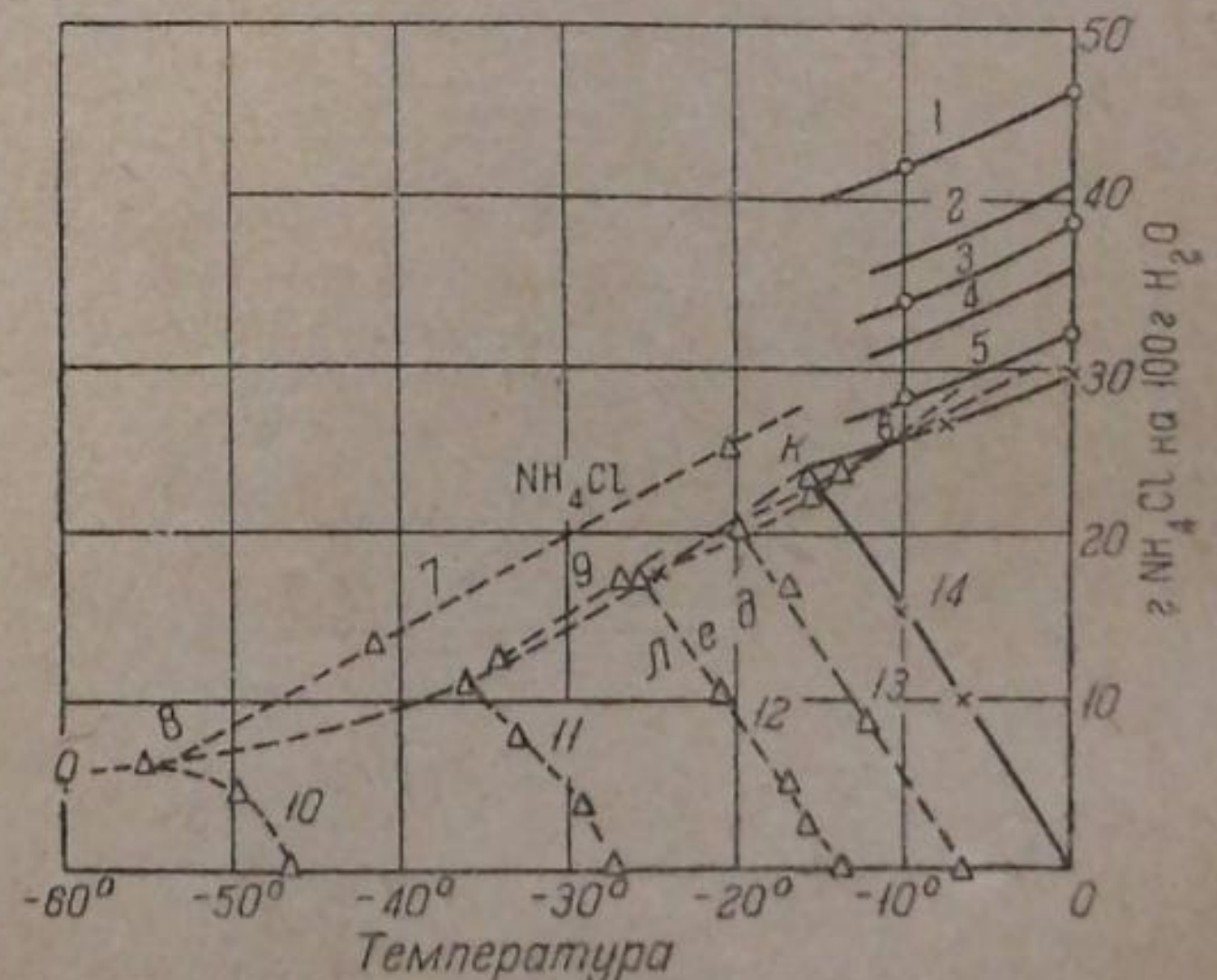


Рис. 8. Изоаммы системы $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Ледяное поле и криогидратная кривая.

○ — определения Александрова; △ — определения Курнакова и Шойхет; × — определения других авторов.
1 — 40 г NH_3 ; 2 — 30 г NH_3 ; 3 — 25 г NH_3 ; 4 — 20 г NH_3 ; 5 — 10 г NH_3 ; 6 — 10.6 г NH_3 ; 7 — 29 г NH_3 ; 8 — 30.5 г NH_3 ; 9 — 20.3 г NH_3 ; 10 — 30.5 г NH_3 ; 11 — 20.3 г NH_3 ; 12 — 10.6 г NH_3 ; 13 — 4.6 г NH_3 ; 14 — 0 г NH_3 .

Следует отметить, что Н. С. Курнаковым и Д. Н. Шойхет изучено ледяное поле системы от 0° до -55° и найдена одна из тройных эвтектик при -115° с твердыми фазами лед + $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. На рис. 8 изображена часть данных указанных авторов.

Некоторая странность наблюдается в части поля льда, близлежащей к точке K : верхние ветви изоамм 4,6 г NH_3 и 10,6 г NH_3 лежат в поле кристаллизации льда, тогда как они должны находиться в поле кристаллизации NH_4Cl . Объяснение заключается, пожалуй, в несовместимости данных, с одной стороны, Курнакова и Шойхет, с другой стороны, Меербурга, Гутри [18-20] и др., определивших точку K и линию льда в системе $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$.

Для сравнения на рис. 8 отображены и мои определения при 0° и -10° ; как видно, они сильно отличаются от данных Курнакова и Шойхет.

Изотермы (рис. 7) в пределах от -10 до $+75^\circ$ лежат в области кристаллизации NH_4Cl , а при -20° и концентрации аммиака ниже 4—5 г на 100 г H_2O — в поле льда. Изотермы $-10, 0, 20$ и 40° получены из моих опытов, изотермы 10 и 30° — интерполяцией, изотерма -20° экстраполяцией. На рис. 6 изображены также данные при 0° — Энгеля, при $0, 25, 50$ и 75° — Курнакова и Шойхет, при $15,5^\circ$ — Вейтца и Штамма.

Сопоставляя результаты, можно отметить: 1) все изотермы имеют тенденцию роста с повышением концентрации аммиака; 2) на изотерме 0° при малых содержаниях аммиака (от 0 до 6 г) точки Курнакова и Шойхет сливаются с моей кривой и далее расходятся; в то же время данные Энгеля, при малых концентрациях NH_3 , отличаются от моих данных, зато при больших концентрациях NH_3 — совпадают; 3) на изотерме 50° Курнакова и Шойхет укладываются мои экстраполяционные данные для 10 и 20 г NH_3 (рис. 6).

Плотности растворов при одинаковой температуре убывают с увеличением концентрации NH_3 (табл. 6).

ТАБЛИЦА 7
Растворимость в системе $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$
Твердая фаза — NH_4Cl

г NH_3 на 100 г H_2O	г NH_4Cl на 100 г H_2O							
	-20°	-10°	0°	10°	20°	30°	40°	50°
0	—	25.9	29.6	33.0	37.4	41.5	45.8	50.4
10	24.5	27.9	32.0	36.0	40.0	44.1	48.3	53.2
20	28.1	31.6	35.9	39.8	43.7	47.8	52.4	57.2
25	30.4	33.9	38.6	42.0	45.5	50.2	55.0	—
30	32.6	36.5	41.0	44.5	48.4	53.0	58.2	—
40	38.0	41.9	46.5	50.7	55.6	60.8	66.5	—

Табл. 7 содержит результаты определений растворимости через каждые 10° и позволяет сделать следующие выводы:

- 1) хлористый аммоний понижает свою растворимость в воде с падением температуры;
- 2) по изоаммам растворимость NH_4Cl с падением температуры уменьшается;
- 3) по изотермам растворимость NH_4Cl растет при повышении концентрации аммиака от 0 до 40 г на 100 г H_2O .

4. Система $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Данные по растворимости нитрата аммония в воде взяты из справочников и приведены на рис. 9. Результаты определений различных авторов сильно расходятся.

Нитрат аммония встречается в шести кристаллических модификациях. Еще Франкенгейм [33] в 1854 г. указал на существование двух форм этой соли! П. Бриджмен [34] нашел форму, устойчивую при высоком давлении; он же указывает на трудность превращения у NH_4NO_3 , что подтверждают и другие исследователи. Устойчивые превращения совершаются при атмосферном давлении при следующих температурах [35]:

Фазовая реакция:	Температура превращения
I → II*	125—126°
II → III	82—84.2
III → IV	31—32.7
IV → V	—16— —18.

На диаграмме растворимости NH_4NO_3 в воде полиморфные превращения отчетливым образом не проявляются.

При насыщении аммиаком водного раствора NH_4NO_3 никакого выделения NH_4NO_3 в донную фазу не наблюдается. Наоборот, растворимость нитрата аммония значительно увеличивается при прибавлении NH_3 . Так, Г. Хунт [36],

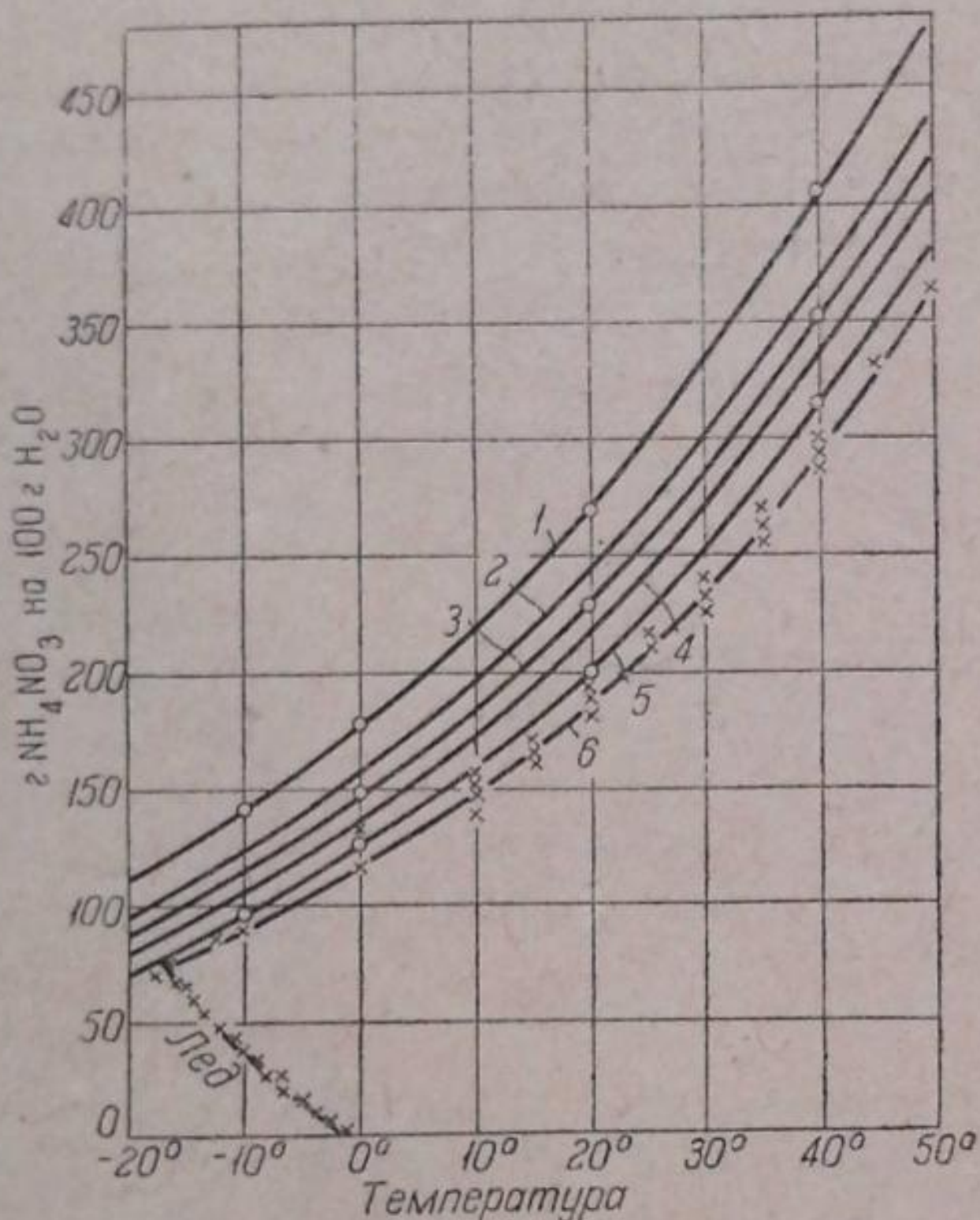


Рис. 9. Изоаммы системы NH_4NO_3 — NH_3 — H_2O .

○ — определения Александрова; X — определения других авторов.
 1 — 40 г NH_3 на 100 г H_2O ; 2 — 30 г NH_3 ; 3 — 25 г NH_3 ; 4 — 20 г NH_3 ; 5 — 10 г NH_3 ; 6 — 0 г NH_3 .

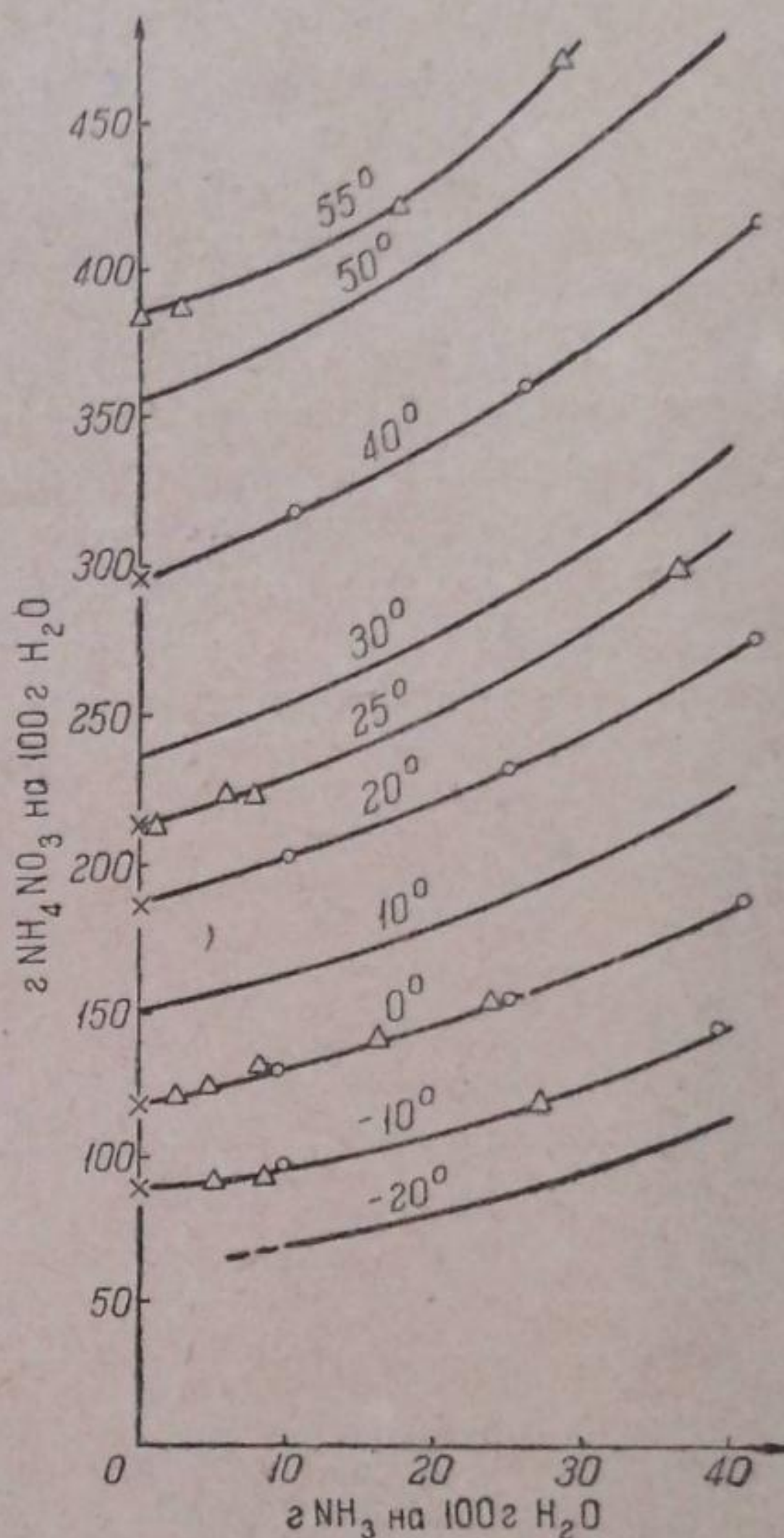


Рис. 10. Изотермы системы NH_4NO_3 — NH_3 — H_2O .

○ — определения Александрова; Δ — определения Курнакова и Равич; X — определения других авторов.

изучая растворимость неорганических солей в жидком (безводном) аммиаке, отметил сильное повышение растворимости NH_4NO_3 в смеси NH_3 — H_2O при возрастании содержания аммиака. Нижеприведенные определения Хунт при 25° подтверждают указанное явление:

100 г H_2O	растворяют	214.2 г NH_4NO_3
100 г смеси NH_3 + H_2O с 52.50% NH_3	"	247.0 " NH_4NO_3
100 г " NH_3 + H_2O " 78.2 "	"	316.8 " NH_4NO_3
100 г " NH_3 + H_2O " 89.9 "	"	354.7 " NH_4NO_3
100 г NH_3	"	390.0 " NH_4NO_3

Растворимость NH_4NO_3 в водно-аммиачных растворах изучалась Г. Хунт [36], Н. С. Курнаковым и М. И. Равич [37], Г. Штаммом [22] и, наконец, мною. Данные приведены в табл. 8 и 9 и графически изображены на рис. 9 и 10. В рассматриваемой области температур система имеет только две твердые фазы: лед и NH_4NO_3 (различных модификаций).

Изоаммы (рис. 9) — кривые, круто поднимающиеся вверх при повышении температуры. Изоамма 0 г NH_3 отвечает политерме системы NH_4NO_3 — H_2O

* Римскими цифрами обозначены различные модификации.

и состоит из двух ветвей: льда и NH_4NO_3 . Изоаммы 10, 25 и 40 г NH_3 получены опытным путем, изоаммы 20 и 30 г NH_3 — интерполяцией. Все изоаммы экстраполированы до -20° и $+50^\circ$.

ТАБЛИЦА 8
Растворимость в системе $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$
Твердая фаза — NH_4NO_3

г на 100 г H_2O		г на 100 г H_2O	
NH_3	NH_4NO_3	NH_3	NH_4NO_3
Изотерма -10° (К. и Р.)		Изотерма $+25^\circ$ (X)	
5.32	89.4	0	214.2
8.70	92.6	48.1	323.5
27.35	116.1	110.5	520
		355.8	1452
Изотерма 0° (К. и Р.)		Изотерма $+35^\circ$ (К. и Р.)	
2.56	120.0	19.77	317.5
4.69	123.8	55.8	421
8.34	130.0	74.4	511
16.32	138.8		
24.1	150.6		
52.9	229		
Изотерма $+15.5^\circ$ (Ш.)		Изотерма $+55^\circ$ (К. и Р.)	
0	179.2	2.98	386
33.5	242.5	17.88	419
61.5	332.5	29.0	466
Изотерма $+25^\circ$ (К. и Р.)		Изотерма $+80^\circ$ (К. и Р.)	
0.38	213.7	5.64	566
5.82	222.8	15.45	620
7.77	221.5		
36.15	294.7		

ТАБЛИЦА 9
Растворимость в системе $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$
Твердая фаза — NH_4NO_3

Плотность раствора	г на 100 г H_2O		Плотность раствора	г на 100 г H_2O	
	NH_3	NH_4NO_3		NH_3	NH_4NO_3
	Изотерма -10°		Изотерма $+20^\circ$		
1.197	9.9	96.1	1.277	10.2	201.0
1.142	39.0	139.3	1.244	24.8	227.2
			1.224	41.5	270.0
	Изотерма 0°		Изотерма $+40^\circ$		
1.224	9.4	128.5	1.312	10.4	316
1.186	24.9	151.0	1.275	26.0	356.5
1.167	40.6	182.0	1.260	41.8	412

Изотермы (рис. 10) — изогнутые кривые насыщения NH_4NO_3 . На изотермах $-10, 0, +25$ и $+55^\circ$ показаны точки, определенные Курнаковым и Равич. Изотермы $-10, 0, +20$ и $+40^\circ$ построены по моим данным. Изотермы $-20, +10, +30$ и $+50^\circ$ нанесены по интерполяционным данным. Определение Штамма,

Хунт, а также более высокие изотермы Курнакова и Равич, на диаграмме не отражены, так как не помещаются в избранных границах. Плотности растворов по изотермам уменьшаются с возрастанием содержания NH_3 (табл. 9).

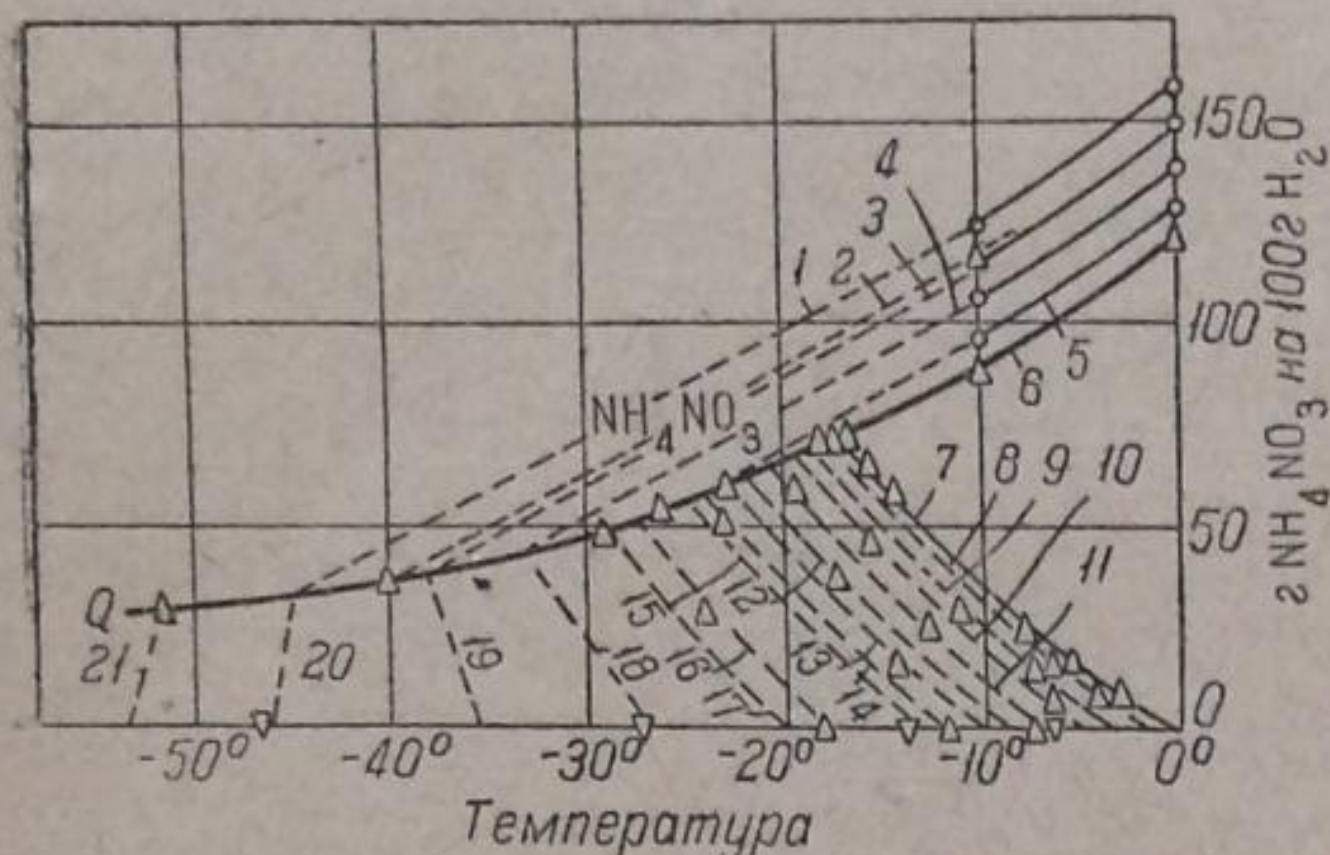


Рис. 11. Изоаммы системы $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Ледяное поле и криогидратная кривая.

Δ — определения Курнакова и Равич; ∇ — определения Курнакова и Шойхет; \circ — определения Александрова.

1 — 30 г NH_3 ; 2 — 27.6 г NH_3 ; 3 — 25 г NH_3 ; 4 — 20 г NH_3 ; 5 — 10 г NH_3 ; 6 — 0 г NH_3 ; 7 — 0 г NH_3 ; 8 — 1.3 г NH_3 ; 9 — 2.4 г NH_3 ; 10 — 3.5 г NH_3 ; 11 — 5.0 г NH_3 ; 12 — 6.5 г NH_3 ; 13 — 7.5 г NH_3 ; 14 — 9.0 г NH_3 ; 15 — 10 г NH_3 ; 16 — 13.1 г NH_3 ; 17 — 15 г NH_3 ; 18 — 20 г NH_3 ; 19 — 25 г NH_3 ; 20 — 30 г NH_3 ; 21 — 32.9 г NH_3 .

В дополнение к вышеизложенному следует еще указать на изученную Н. С. Курнаковым и М. И. Равич область низких температур, включающую криогидратные линии и поля кристаллизации льда (рис. 11). Криогидратная кривая KQ , начинаясь от двойной эвтектики лед + NH_4NO_3 при -16.9° , идет с повышением концентрации NH_3 к тройной эвтектике лед + NH_4NO_3 + $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при температуре ниже -51.5° , не установленной авторами. Ниже кривой KQ расположено поле льда, выше — нитрата аммония. Изоаммы, лежащие в области льда, проведены мною по соответствующим точкам Курнакова и Равич с помощью вспомогательного графика, не представленного на рисунке. Изоаммы, расположенные в поле кристаллизации NH_4NO_3 , изображаются линиями, идущими от моих точек при 0 и -10° , до встречи с криогидратной кривой в пунктах, определенных по вспомогательному графику. Как видно, экстраполяция моих изоамм 10, 20, 25 и 30 г NH_3 в область низких температур довольно точно подтверждается данными Курнакова и Равич.

Данные по растворимости NH_4NO_3 в аммиачной воде через каждые 10°

приведены в табл. 10, из которой можно сделать следующие выводы:

1) растворимость нитрата аммония в воде резко падает с уменьшением температуры; 2) по изоаммам растворимость NH_4NO_3 с падением температуры также сильно снижается; 3) по изотермам растворимость NH_4NO_3 растет с повышением содержания аммиака от 0 до 40 г на 100 г H_2O .

ТАБЛИЦА 10

Растворимость в системе $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$
Твердая фаза — NH_4NO_3

г NH_3 на 100 г H_2O	г NH_4NO_3 на 100 г H_2O							
	-20°	-10°	0°	$+10^\circ$	20°	30°	40°	50°
0	—	89.5	118	150	186	235	296	355
10	69	96	128	161	201	253	315	373
20	80	106	138	174	218	273	337	405
25	88	114.5	149.5	185	230	287	353	420
30	96	123.5	158.5	198	242	303	370	438
40	110	141	180	221	268	333	405	477

Выводы

1. Изучены изотермы $-10, 0, +20$ и $+40^\circ$ при постоянных концентрациях аммиака 10, 25 и 40 г NH_3 на 100 г H_2O следующих тройных систем: $\text{KCl} - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{KNO}_3 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$.
2. Растворимость как хлоридов, так и нитратов калия или аммония при постоянной концентрации аммиака увеличивается с повышением температуры.
3. При постоянной температуре растворимость калийных солей KCl и KNO_3 с увеличением концентрации аммиака снижается; растворимость же аммонийных солей NH_4Cl и NH_4NO_3 возрастает.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] C. W. Whittaker and F. O. Lundstrom. A review of the patents and literature on the manufacture of potassium nitrate with notes on its occurrence and uses. U. S. Depart. of Agricult., № 192, 1—53 (1934). — [2] Техническая переработка калийных солей. Под ред. С. И. Вольфовича. Тр. Калийной комиссии Главхима ВСНХ СССР и Научн. инст. по удобрениям, стр. 141—154 (1931). — [3] С. И. Вольфович, А. М. Дубовицкий, Н. И. Крючков, В. И. Орлов и Н. Е. Пестов. Технология азотных удобрений, стр. 219—227 (1935). — [4] E. Jänecke u. H. Namacher. Z. angew. Chem., 47, 916—924 (1928). — [5] С. И. Аронова и З. Н. Лунская. Калий, № 2, 24—28 (1933). — [6] С. И. Аронова и З. Н. Лунская. Ж. Хим. Пром., VIII, № 18, 23—27 (1931). — [7] I. Kritschewsky u. Goldmann. Z. anorg. Chem., 218, 253—255 (1934). — [8] А. Г. Бергман. Изв. АН СССР, сер. хим., № 1, 203—216 (1938). — [9] А. Г. Бергман и Г. И. Нагорный. Изв. АН СССР, сер. хим., № 1, 217—228 (1938). — [10] А. Г. Бергман. Изв. АН СССР, сер. хим., № 1, 229—235 (1938). — [11] А. Г. Бергман и П. Ф. Бочкарев. Изв. АН СССР, сер. хим., № 1, 237—266 (1933). — [12] Ф. Г. Марголис и Л. Ф. Гревцова. Фонд НИУИФ, № 612 (1934); Ф. Г. Марголис. Фонд. НИУИФ, № 6533 (1939). — [13] А. П. Белополюский и Н. П. Александров. Ж. Пр. Х., VI, 396 (1933). — [14] Производство соды и сульфата аммония из мирабилита. Тр. НИУИФ, вып. 144, стр. 9 (1940). — [15] А. П. Белополюский и Н. П. Александров. Ж. Пр. Х., V, 293 (1932). — [16] С. С. Драгунов. Химический анализ удобрений, стр. 35 (1933); И. Кольтгоф. Объемный анализ, II, стр. 169 (1932). — [17] П. Н. Григорьев и Е. И. Настаскина. Зав. Лаб., № 10, 11—12 (1933). — [18] Gm. Kr. № 22, 293, 406 (1937); № 23, 113, 162 (1936). — [19] L.-B. T., I, 659, 661, 668, 669 (1923); I, 350, 352, 359 (1931); I, 499, 502, 510 (1935). — [20] A. M. Comey and D. A. Hahn. Dictionary of Chem. Solubl. Inorg., 26, 378, 546, 748. New York (1921). — [21] E. Schmidt. Dissert., Zürich, T. H., 44 (1934). — [22] H. Stamm. Dissert., Halle—Wittenberg, 45 (1926). — [23] J. Lošan. Rec. trav. chim., 44, 461 (1925). — [24] Н. П. Александров. Дисс. НИУИФ (1939). — [25] A. Smits u. S. Postma. Z. anorg. Ch., 77, 250—253 (1911). — [26] S. Postma. Rec. trav. chim., 39, 515 (1920). — [27] L. D. Elliott. J. Phys. Chem., 28, 887 (1924). — [28] Gm. Kr., № 22, 278—282 (1937). — [29] Н. С. Курнаков и Д. Н. Шойхет. Изв. Инст. физ.-хим. анализа АН СССР, 7, 245—254 (1935). — [30] R. Engel. Bl. Soc. chim., 6 [3], 17 (1891). — [31] E. Weitz u. H. Stamm. Ber., 67, 1144 (1928). — [32] E. Weitz u. H. Stamm. Z. Elektroch., 37, 546—549 (1925). — [33] Frankenheim. Pogg. Ann. Phys., 93, 18 (1934). — [34] Bridgman. Proc. Am. Ac. Arts a. Sciences, 57, 691 (1915). — [35] Gm. Kr. № 23, 95 (1936); L.-B. T., I, 358 (1923). — [36] H. Hunt. J. Chem. Soc., 54, 3609—3612 (1932). — [37] Н. С. Курнаков и М. И. Равич. Изв. Инст. физ.-хим. анализа, 5, 169—184 (1933).

Поступило в Редакцию
11 марта 1941 г.

LE SYSTÈME RÉCIPROQUE $KCl-NH_4NO_3-H_2O$ EN PRÉSENCE
D'AMMONIAC. I.

N. Alexandrov

On a étudié les isothermes $-10, 0, +20$ et $+40^\circ$ pour des concentrations d'ammoniac de 10, 25 et 40 g de NH_3 par 100 g de H_2O des systèmes ternaires suivants:

$KCl-NH_3-H_2O$, $KNO_3-NH_3-H_2O$, $NH_4Cl-NH_3-H_2O$ et $NH_4NO_3-NH_3-H_2O$.

La solubilité tant des chlorures que des nitrates de potassium ou d'ammonium pour une concentration constante de l'ammoniac augmente avec la hausse de la température. A température constante la solubilité des sels potassiques KCl et KNO_3 baisse avec l'accroissement de la concentration d'ammoniac, tandis que celle des sels ammoniques NH_4Cl et NH_4NO_3 augmente.

ОПЫТНОЕ ОБОГАЩЕНИЕ ХРОМИСТЫХ РУД

И. И. Корнилов, М. Е. Липец и Г. А. Лебедев

Институт общей неорганической химии (ИОНХ), Коллоидо-электрохимический институт (КЭИН)
Академии Наук СССР и Московский институт минерального сырья

1. Введение

Промышленное производство разработанных ИОНХ [1, 2, 3] новых жароупорных железо-хром-алюминиевых сплавов № 1 и 2 и предстоящее внедрение в производство реостатного сплава и сплава № 3 в принципе основываются на новой технологии их получения из безуглеродистых лигатурных сплавов. В качестве последних до настоящего времени применяется лигатура хром-алюминий, получаемая алюминотермическим методом [4] из сравнительно дорогостоящей окиси хрома.

Для развития работ по исследованию новых жароупорных хромалюминиевых сталей ИОНХ было предложено применение естественно обогащенной хромистой руды в качестве материала, заменяющего дорогостоящую окись хрома.

В 1939 г. в ИОНХ были впервые проведены опыты по получению алюминотермическим способом тройных лигатурных сплавов железо-хром-алюминий из образцов руды, доставленной с завода. Эти опыты показали, что при замене окиси хрома хромистой рудой в присутствии ускорителей реакция протекает нормально и получаются необходимые составы тройных лигатурных сплавов. Но благодаря повышенному содержанию кремнезема в руде, получаемые сплавы нестандартны по кремнию — содержание кремния в лигатуре достигает 3—3.5%. Поэтому для применения руды в качестве заменителя окиси хрома необходимо было провести предварительную работу по обогащению руды с целью уменьшения в ней содержания кремнезема (до 1%).

Для решения этого вопроса бригада жароупорных хром-алюминиевых сплавов обратилась к ряду институтов по обогащению руд. В начале 1940 г. работа по опытному обогащению руды была поручена Коллоидо-электрохимическому институту Академии Наук СССР. На основании предварительных опытов старшими научными сотрудниками КЭИН М. Е. Липец и Н. М. Лубман была установлена принципиальная возможность отделения кремнезема от хромитов методом мокрого обогащения (см. ниже). Из-за отсутствия в КЭИН необходимого для мокрого обогащения оборудования М. Е. Липец и Н. М. Лубман провели работу во Всесоюзном Институте минерального сырья совместно с его работниками: Г. А. Лебедевым и Н. И. Дыбиным, показавшую практическую возможность снижения кремнезема в исходной руде и получения высококачественного концентрата с повышенным содержанием окиси хрома (до 62%) и с заметно пониженным содержанием SiO_2 — менее 1%.

Полученные лабораторные данные по обогащению руд гравитационным способом позволили ставить вопрос о проведении работы по опытному обогащению руд в полужаводском масштабе как для установления технологической схемы обогащения, так и для получения концентрата в количестве, необходимом для опытного получения лигатурных сплавов (около 10 т).

2. Хромистые руды

Основным компонентом хромистых руд является хромистый железняк или хромит. Чистый хромит (FeCr_2O_4) должен содержать 68% Cr_2O_3 и 32% FeO или 65% Cr и 35% Fe . В природе чистый хромит почти не встречается: хромистые руды чаще всего представляют собой изоморфные смеси различных минералов с общим содержанием окиси хрома от 35 до 60% (табл. 1).

Основными минералами, сопровождающими чистый хромит [5], являются магнезиохромиты — пикатиты $[(\text{FeMg})\text{O}(\text{FeAlCr})_2\text{O}_3]$, шпинели ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)

и др. Кроме этих минералов, составляющих основную массу рудного тела хромитов, в последних встречаются еще нерудные материалы, в состав которых входят главным образом серпентины ($2H_2O \cdot 3MgO \cdot 2SiO_2$), магнезиальные оливины ($2MgO \cdot SiO_2$) и др.

Основным источником снабжения металлургической и химической промышленности хромистыми рудами до последнего времени являлись уральские хромистые месторождения [6].

ТАБЛИЦА 1

Месторождения	Химический состав, в вес. %					Удельный вес
	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	SiO ₂	
1. СССР	34.50	21.15	19.61	14.90	5.31	4.42
2. Малая Азия (Турция)	56.8	15.0	12.1	14.0	1.5	
3. Новая Каледония . .	54.5	11.0	19.5	8.0	3.1	
4. СССР (новые месторождения)						
а) рыхлая руда . .	59.62	8.9	9.17	11.12	2.3	
б) каменистая . .	52.59	6.58	15.20	12.17	13.48	
5. СССР (новые месторождения)	59	13.15	9.23	14.70	3.50	

Уральским институтом механической обработки полезных ископаемых (Механобр), под руководством проф. М. Ф. Ортина [7, 8], проведен ряд работ по обогащению уральских хромитов, в основном, методом обогащения на концентрационных столах. В 1939 г. М. Ф. Ортин и И. Д. Кокауровым [7] было исследовано применение флотации к обогащению хромитов. За последние годы, благодаря подробным геологическим изысканиям, были обнаружены новые, исключительно богатые хромистые месторождения.

Последние руды отличаются от существующих хромистых месторождений высоким содержанием окиси хрома и сравнительно низким содержанием кремнезема и по своему качеству не уступают лучшим мировым месторождениям в Малой Азии (см. составы руд по некоторым месторождениям в табл. 1). Отношение Cr₂O₃:FeO равно 3.8—4.0, что заметно превышает стандарты на хромистые руды, установленные промышленностью.

ТАБЛИЦА 2

Фракции	Процент по весу к общей массе	Среднее содержание, в %	
		Cr ₂ O ₃	SiO ₂
Порошкообразная руда — менее 0.2 см	14.9—24.6	59—61	2
Рыхлая руда			
а) 0.2—1.0 см	24.7—29.10	45—59	3—6
б) 1 —2 см	4.6—10		
в) 2 —10 см	17.7—26.6		
Более 10 см (каменистая руда)	10 —38.6	25—55	4—19

ТАБЛИЦА 3

Размеры кусков	Содержание, в %	
	Cr ₂ O ₃	SiO ₂
Выше 10 мм	48—55	11.5—18
5—10 мм	57	6.8
1—3 мм	59	4.5
Менее 1 мм	60	Менее 3.68

По своему физическому состоянию новые хромистые руды, в отличие от обычных руд, разделяются на три класса:

1) порошкообразные руды — продукты естественного обогащения, расположенные в верхней части залежей;

- 2) рыхлые руды, залегающие на глубине 15—25 м, и
3) крепкие каменные руды, залегающие в более глубоких пластах.

Содержание окиси хрома и кремнезема в этих рудах значительно изменяется в зависимости от размеров и кусковатости руды по приведенным трем классам. В табл. 2 приводятся основные данные по опробованию и определению выхода фракций в процентах по классам.

Аналогичные данные по зависимости окиси хрома и кремнезема в руде от кусковатости руды были получены одним ферросплавным заводом. Колебания содержания окиси хрома и кремнезема в зависимости от размеров и кусковатости по данным технического отдела завода приведены в табл. 3.

Такие же данные были получены нами при рассортировке руды в количестве 15 т, предназначенной для опытного обогащения. Как видно из приведенных материалов, чем мельче руда, тем выше содержание окиси хрома и меньше содержание кремнезема.

Наличие в стране таких богатых хромом месторождений, относительно высокий процент порошкообразной и рыхлой хромистых руд, с одной стороны, и некоторые технические затруднения в применении порошкообразной руды в электрометаллургическом процессе получения феррохрома, с другой стороны, делают актуальной задачу применения хромистых руд для получения ферросплавов металлургическим восстановлением хромистых руд. Для этих целей порошкообразная руда является наиболее подходящей. Но как было указано выше, исходная руда имеет повышенное содержание кремнезема, не соответствующее требованиям алюминотермического процесса получения лигатурных сплавов. При этом процессе кремнезем тоже может восстанавливаться алюминием, делая нестандартным получаемый ферросплав. Вследствие этого и возникает задача проведения исследовательской работы по обогащению хромистых руд с целью уменьшения содержания кремнезема (до 1%) и частичного повышения окиси хрома в концентрате.

3. Лабораторные опыты по удалению кремнезема из хромистой руды

Для лабораторных исследований была взята частная проба руды.

Руда имела следующий состав: Cr_2O_3 53.20%, SiO_2 4.85%, MgO 13.00% и Al_2O_3 8.40%. Благодаря своей разрыхленности эта руда при измельчении давала много шламов. Исследуемая проба была расклассифицирована на ситах и было получено 4 класса: 1 мм + +35; -35 +65; -65 +100 и -100 меш. Каждый из этих классов подвергался концентрации на столах Вильфлея; при этом получались три продукта: концентрат, промпродукт и хвосты. В процессе работы на столах пришлось столкнуться с легкой размываемостью руды, что обуславливало добавочное образование шламов и при обогащении каждого класса в отдельности. Все шламы — около 17% — объединялись в одну фракцию и являлись потерей материала. На основании результатов обогащения различных классов хромита на концентрационных столах дана общая таблица (4) результатов обогащения первой пробы хро-

ТАБЛИЦА 4

Общая таблица результатов обогащения 1-й пробы хромитов

Класс	Продукт	Выход, в %	Содержание, в %		Извлечено, в %		Примечание
			Cr_2O_3	SiO_2	Cr_2O_3	SiO_2	
-35 меш	Концентрат	74.2	61.1	0.5	77.0	16.0	Необходимость баланса на SiO_2 может быть объяснена потерей шламов, образующихся при размокании материала и уносимых водой из отстойников.
	Промпродукт	6.0	59.6	4.5	5.8	11.6	
	Хвосты	2.8	27.2	28.4	1.3	34.1	
	Шламы	17.0	55.1	5.2	15.9	37.9	
	Руда	100.0	58.9	2.33	100.0	100.0	

мистой руды. В виду наличия сростков хромита с породой, содержащей кремнезем, крупный класс + 35 меш додробливался до класса — 35 меш и вновь подвергался концентрации на столах Вильфлея.

Как видно из табл. 4, при обогащении хромистой руды на концентрационных столах получают концентраты с высоким содержанием окиси хрома и с очень низким содержанием SiO_2 — 0.6%; по отдельным классам содержание SiO_2 колебалось от 0.15 до 0.6%. Таким образом поставленная перед нами задача о доведении содержания SiO_2 в хромистой руде до 1% методом мокрого обогащения была вполне разрешена. Для выяснения возможности уменьшения образования шламов была обогащена вторая проба руды, взятая из той же партии с тем же содержанием кремнезема. В отличие от первой вторая проба измельчалась до — 48 меш, причем во избежание переизмельчения дробление производилось в шаровой мельнице с контрольной классификацией. После измельчения материал поступал в агитационный чан для перевода шламов во взвешенное состояние и для их отмывки. Дальнейшие операции по отделению шламов проводились в лабораторном конусе Келлоу. Отделенные шламы не подвергались дальнейшей обработке в виду высокой степени дисперсности. Содержание шламов во второй пробе равнялось 14.3%. Результаты обогащения 2-й пробы руды показывают, что полученный концентрат не уступает по качеству 1-й пробе (табл. 5).

ТАБЛИЦА 5
Результаты обогащения 2-й пробы хромитов

Класс	Продукт	Выход, в %	Содержание, в %		Извлечено, в %	
			Cr_2O_3	SiO_2	Cr_2O_3	SiO_2
—48 меш	Концентрат . . .	78.5	64.2	0.7	84.8	13.9
	Промпродукт . . .	3.8	60.2	5.4	3.9	5.2
	Хвост	3.4	41.2	23.16	2.4	19.9
	Шламы	14.3	37.1	1.82	8.9	61.0
	Руда	100.0	59.4	3.96	100.0	100.0

На основании проведенной лабораторной работы по концентрации руды на столах Вильфлея можно было прийти к выводу о возможности получения концентрата с высоким содержанием окиси хрома (до 64%) и весьма малым содержанием кремнезема, колеблющимся от 0.15 до 0.7%, при выходе концентрата 75—80% от исходной руды. Полученный концентрат по своему химическому составу вполне отвечает условиям, необходимым для алюминотермического процесса безуглеродистых лигатурных ферросплавов.

4. Обогащение хромистой руды на полупромышленной установке Уральского филиала Института Механобра (г. Свердловск)

Эта часть работы проводилась на опытной обогатительной установке Уралмеханобра как для проверки результатов лабораторных испытаний, так и для получения концентрата в количестве, необходимом для опытного производства безуглеродистых лигатурных сплавов.

Работа проводилась на пробе хромистой руды в количестве 15 т. Так как руда, наряду с мелким порошком (— 10 мм), составляющим 75% от исходной руды, содержала и крупные куски с повышенным содержанием кремнезема, проба подверглась сухой классификации — гро-

хоченно на ситах в 10 и 150 мм, и полученные 3 класса — 10 мм, — 150 + 10 мм и + 150 мм обогащались каждый в отдельности.

Результаты классификации приведены в табл. 6.

ТАБЛИЦА 6

Класс	Выход		Содержание, в %	
	в кг	в %	Cr ₂ O ₃	SiO ₂
10 мм	12.058	76.8	57.00	4.6
150 + 10 мм . . .	1553	9.9	52.6	11.1
+150 мм	2079	13.3	50.8	13.5

Крупный класс (-+150 мм), содержащий 13.5% SiO₂, специально исследовался для выяснения возможности получения концентрата, отвечающего необходимым условиям на кремнезем, так как проба, исследованная в лаборатории, была, по видимому, взята из мелкого класса и содержала только около 5% SiO₂.

После проведения классификации на ситах класс — 150 + 10 мм дробился вначале на дробилке „Додж“,

а затем на валках до 10 мм. Класс +150 мм дробился так же, как и класс — 150 + 10 мм, причем до поступления на дробилку „Додж“ крупные куски руды разбивались вручную.

Обогащение каждого из исследуемых классов проводилось следующим образом: руда — 10 мм подавалась из бункера ленточным питателем в шаровую мельницу „Марси“, работающую в замкнутом цикле с речным классификатором Дорра. Слив классификатора первоначально предполагалось направлять в конус Аллена, но так как центробежный нанос слива классификатора не мог поднять пульпу на нужную высоту, то был принят другой способ обесшламливания. Слив классификатора подавался насосом на площадку, где находился ряд железных баков, расположенных таким образом, чтобы слив первого бака шел во второй, из второго в третий и т. п. Но так как насос, часто забиваясь, вызывал большие потери материала, то во избежание потерь слив классификатора направлялся желобом в бак емкостью в 50—60 л, и уже слив бака направлялся насосом в ряд последующих баков. Материал, оседающий в баке перед насосом, непрерывно разгружался и подавался на песковый стол „Дейстера“. Материал из остальных баков подавался на иловый стол „Дейстера“. Слив с последнего бака являлся отвальным и шел в канализацию.

Загрузка материалов на столы производилась вручную рабочими. Концентраты, промежуточные продукты и хвосты периодически разгружались из приемников столов, которые на это время останавливались, и отбирались пробы на химический, минералогический и ситовой анализы.

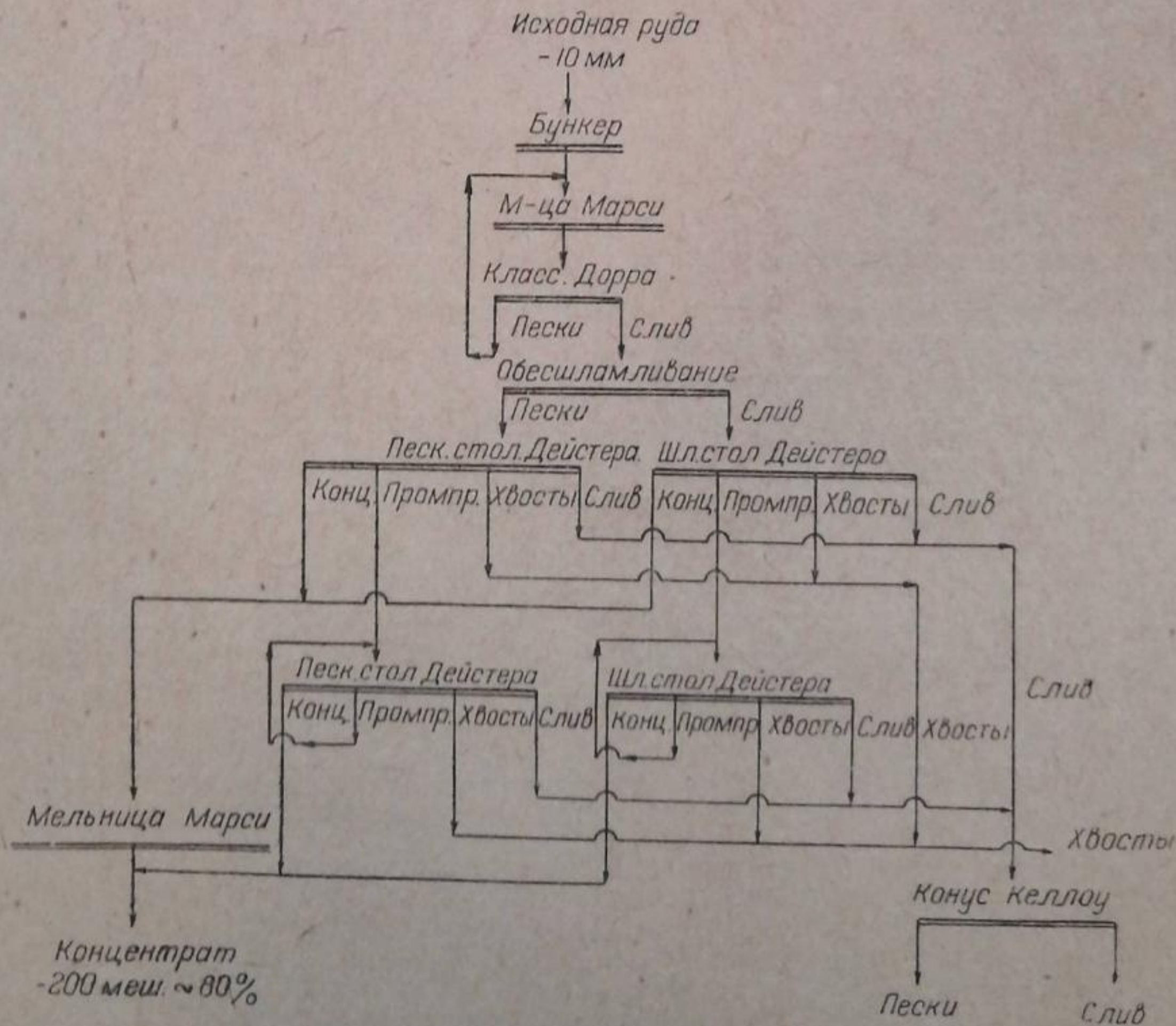


Рис. 1.

Хвосты не подвергались дальнейшей обработке, так как по содержанию Cr_2O_3 и SiO_2 они вполне могут быть использованы для получения ферро-сплавов (силикохрома). Можно предполагать, что при концентрации расклассифицированной руды на столах при большей однородности материала по крупности будут получаться более бедные хвосты, с меньшим содержанием в них окиси хрома. Промежуточные продукты перерабатывались отдельно по режиму исходной руды с той только разницей, что полученный промпродукт подавался обратно вместе с материалом, поступающим на столы (рис. 1).

Процесс концентрации на столах контролировался на качество концентрата через каждые 15—20 мин. Контроль осуществлялся следующим весьма простым и удобным способом: на рубеже деления концентрата от промежуточного продукта подставлялась фарфоровая чашка; после отбора пробы материала содержимое чашки взбалтывалось и избыток воды медленно сливался. Образование заметной на-глаз серой полоски слоя породы на поверхности концентрата указывало на загрязнение хромита кремнеземом. Кроме того, по совету М. Ф. Ортина, был принят еще один точный метод контроля качества концентрата — метод магнитной сепарации проб концентрата. Результаты химических анализов, полученные уже после окончания работы, полностью подтвердили правильность выбора такого метода контроля магнитной сепарацией. Этот метод является весьма чувствительным и может быть рекомендован для определения малых количеств кремнезема в хромитовом концентрате.

Для качественной характеристики работы концентрационных столов в табл. 7 приводятся результаты химических анализов проб продуктов обогащения, взятых за время работы столов. Как видно из приведенной табл. 7, содержание кремнезема в концентратах во всех случаях, даже в первые дни работы, меньше 1%.

ТАБЛИЦА 7

Число и месяц	Состав концентратов, в %		Состав хвостов, в %	
	Cr_2O_3	SiO_2	Cr_2O_3	SiO_2
22 VIII	61.8	0.5	—	—
24 VIII	—	—	41.7	16.4
25 VIII	63.5	0.23	—	—
26 VIII	64.0	0.5	30.0	25
29 VIII	62.0	0.30	46.3	13.7

ТАБЛИЦА 8

Продукты	Выход, в %	Содержание		Извлечено	
		Cr_2O_3	SiO_2	Cr_2O_3	SiO_2
Концентрат пескового стола . . .	55.8	64.0	0.6	59.8	9.4
Промпродукт . . .	31.7	61.1	2.6	32.2	23.4
Хвосты	7.7	32.4	23.4	4.2	51
Слив	4.8	48.7	11.9	3.8	16.2
	100.0	60.0	3.53	100.0	100.0
Концентрат илового стола . . .	45.6	63.8	0.44	—	—
Промпродукт . . .	40.3	—	—	—	—
Хвосты	4.6	28.5	33.9	—	—
Слив	8.5	—	—	—	—
	100				

В процессе работы было проведено опробование операций измельчения, обесшламливания и концентрации на столах. Данные опробования столов при обогащении класса — 10 мм приводятся в табл. 8.

Из табл. 8 видно, что концентраты по своему качеству не только отвечают предлагаемым условиям, но даже превосходят их. Большой выход промпродукта объясняется тем, что материал не был надлежащим образом расклассифицирован; это отразилось также на производительности столов и на качестве хвостов.

ТАБЛИЦА 9

Продукт	Выход, в %	Содержание, в %		Извлечено, в %	
		Cr ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	SiO ₂
Концентрат	73.4	63.1	0.32	80.3	6.1
Хвосты	5.4	41.3	17.0	3.9	23.7
Шламы	21.2	42.8	12.8	15.8	70.2
Руда	100.0	57.7	3.9	100.0	100.0

В табл. 9 приводятся результаты обогащения класса — 150 + 10 мм.

Результаты обогащения продукта + 150 мм показывают, что каменистая руда, несмотря на относительно высокое содержание в ней кремнезема (до 13.5%), также подвергается обогащению.

Полученный при этом концентрат по содержанию кремнезема (0.58%) вполне удовлетворял принятым для алюминотермических процессов условиям на кремнезем (содержание Cr₂O₃—57.85%).

В виду того, что концентрат, полученный при обогащении всех 3 классов руды, не соответствовал по своей крупности (30—40% — 200 меш) требованиям алюминотермического процесса, наиболее крупная часть материала измельчалась дополнительно в шаровой мельнице Марси.

ТАБЛИЦА 10

Анализ исходной руды и продуктов обогащения

№№ проб	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Al ₂ O ₃	MgO
Исходная руда (— 10 мм)	4.60	57.05	12.92	9.33	13.74
Исходная руда (+ 10 — 150 мм)	11.12	50.75	14.42	11.14	12.40
Исходная руда (+ 150 мм каменистая)	13.48	52.59	15.20	6.58	12.17
Концентрат с пескового стола	0.52	61.85	16.92	5.29	13.91
Концентрат с шламового стола	0.44	63.78	12.58	9.18	13.77
Хвосты с шламового стола	83.90	28.55	10.81	7.58	11.90
Слив в канаву	12.99	38.79	14.23	—	—
Средняя проба концентрата с шламового стола	0.30	61.27	14.20	—	—
Средняя проба концентрата с пескового стола	0.32	63.89	14.31	—	—
Концентрат с каменистой руды	0.58	57.85	—	—	—
Концентрат после магнитной сепарации	0.10	57.85	—	—	—

В табл. 10 приводятся полный и частичный анализы* исходной руды и продуктов обогащения. Как видно из таблицы, исходная руда подвергается обогащению; в концентрате значительно уменьшается содержание кремнезема (от 5—7 до 0.3—0.5%) и несколько увеличивается содержание окиси хрома (от 53—55 до 62—63%). Содержание закиси железа, глинозема и окиси магния в процессе обогащения не подвергается существенным изменениям.

По совету М. Ф. Ортина были проведены опыты по магнитной сепарации хромистой руды на ленточном магнитном сепараторе фирмы Ветерилль.

Исходная руда (— 10 мм) была предварительно расклассифицирована на 4 класса: — 48 + 65, — 65 + 100, — 100 + 200 и — 200 меш и с каждым классом в отдельности проводились опыты по сухому электромагнитному обогащению в сильном поле. Кроме того, были проведены опыты с пробой руды, предварительно прокаленной в течение часа при 800°.

Результаты обогащения хромистой руды на сепараторе Ветерилль приведены в табл. 11.

ТАБЛИЦА 11

Наименование продуктов	Сила тока, в А	Выход, в %	Содержание, в %	
			Cr ₂ O ₃	SiO ₂
Магнитная часть**	4	95.6	52.2	3.76
Немагнитная часть	4	3.4	33.96	25.16
Магнитная часть** (прокаленная при 800° руда)	4	93.8	54.0	3.43
Немагнитная часть (прокаленная при 800° руда)	4	2.2	13.88	36.55
Магнитная часть**	6	87.3	50.03	2.84
Немагнитная часть	6	0.7	5.30	63.12

Как видно из табл. 11, магнитная сепарация хромистой руды не дает удовлетворительных результатов по удалению SiO₂, так как содержание SiO₂ в магнитной части даже при силе тока в 6 А очень велико — 2.84%.

Плохие результаты по магнитной сепарации хромистой руды, повидимому, объясняются наличием большого количества шламов, покрывающею рудные частицы и экранирующею их поверхность от воздействия магнитного поля. Магнитную сепарацию следует рекомендовать только как метод текущего контроля качества концентратов, получаемых при мокром обогащении хромистой руды.

5. Минералогическое описание руд и продуктов обогащения

Для выяснения минералогического состава хромистой руды и получаемых продуктов обогащения была проведена работа по минералогическому анализу этих материалов.

Ниже приводится краткое описание шлифов из руд и продуктов обогащения, выполненных Н. С. Вертушковой в Шлиховой лаборатории Уральского геологического управления.

* Анализы были произведены в аналитической лаборатории ИОНХ (зав. лаб. И. В. Тананаев) и в химической лаборатории Уральского филиала Академии Наук СССР (П. Тележниковой).

** Приведенная в таблице магнитная часть представляет собой продукт, собранный с первого полюса.

Описание шлифов из руд и порошков

Проба 1 — исходная руда — порошок (— 10 мм). Исходная руда состоит из хромшпинели 65—70%, антигорита, хризотила 3—15%, роговой обманки, карбонатов, редких единичных зерен кварца, опала, хлорита, пироксена и оливина. Все эти минералы покрыты гидроокислами железа.

Проба 2 — концентрат 1-й (крупный). Нормальный концентрат состоит из хромшпинели 99% и незначительного количества зеленой роговой обманки, моноклинного пироксена и зерен кварца. Роговая обманка бледнозеленого цвета, интерференционная окраска высокая, угасание 15°.

Все нерудные минералы также покрыты гидроокислами железа.

Проба 3 — концентрат 2-й (мелкий) состоит из хромшпинели 99,5%, единичных зерен роговой обманки, моноклинного пироксена, кварца и карбонатов. Сростки, редкие зерна.

Проба 4 — хвост 1-й (песк. стола) состоит из неравнозернистой хромшпинели 40—45%, значительного количества антигорита, роговой обманки, карбонатов, опала, кварца и редких зерен бастита; большая часть нерудных минералов покрыта гидроокислами железа. Количество сростков хромшпинели с нерудными минералами достигает до 15% состава песков.

Проба 5 — хвост 2-й (шлам. стола) состоит из хромшпинели 34%, большого количества антигорита, хризотила и роговой обманки. Меньше опала, халцедона и карбонатов и редких зерен серпофита, кварца, бастита, моноклинного пироксена и хлорита. Большая часть нерудных зерен покрыта гидроокислами железа.

Проба 6 — шламы. Состоит из хромшпинели 31%, нерудных зерен 69%. Нерудные минералы совершенно одинаковы, что и в пробе 5, только в сильной степени покрыты гидроокислами железа.

Хромшпинель в виде мелких зерен и агрегатных скоплений вместе с нерудными минералами. Просвечивает желто-бурым цветом (бедная).

Проба 7 — продукт после магнитной сепарации концентрата (магнитная фракция). Хромшпинели 100%. Нерудные наблюдаются в единичных зернах зеленого и желтовато-бурого цвета.

Проба 8 — хвосты после магнитной сепарации концентратов (немагнитная фракция). Состоит из хромшпинели — 20%, нерудных минералов — 80%. Сростки хромшпинели с нерудными минералами, редкие единичные зерна. Нерудные минералы большей частью представлены антигоритом, хризотилом, роговой обманкой, кварцем, серпофитом, баститом, моноклинным пироксеном, хлоритом, оливином и гранатом.

6. Ориентировочная стоимость обогащения хромистой руды

Технически обоснованный расчет себестоимости концентрата требует твердоустановленной схемы обогащения и учета ряда местных условий района расположения обогатительной фабрики. Так как окончательная схема обогащения руды в промышленных условиях еще не установлена, равно как и район обогатительной фабрики, то пока можно дать только общие наметки, исходя из цифр выхода продуктов обогащения и предполагая схему обогащения и местные условия аналогичными существующим хромитообогатительным фабрикам.

На основании данных лабораторных опытов и исследования в полужаводском масштабе выход концентрата при обогащении руды на концентрационных столах колеблется в пределах от 75 до 80%.

Из осторожности, при подсчете себестоимости кондиционного концентрата, следует принять низшую цифру, т. е. 75%; выход шламов 15—20% и хвостов 5—10%.

Обогащение руды может быть проведено с минимальными потерями, так как хвосты и шламы настолько богаты окисью хрома, что могут быть использованы в качестве исходной хромистой руды для получения феррохрома и силикохрома или в производстве огнеупорных материалов.

На основании двух вариантов подсчета себестоимости можно считать, что ориентировочная стоимость тонны концентрата при обогащении руды на концентрационных столах не должна превышать суммы в 300 руб., колеблясь между 200 и 290 руб. Эту сумму можно считать ориентировочной стоимостью концентрата при мокром обогащении хромистой руды в заводских условиях.

Выводы

1. В результате проведения предварительных лабораторных опытов по мокрому обогащению хромистой руды и проверки разработанной схемы в полупромышленном масштабе доказана практическая возможность получения концентрата руды с содержанием хрома 61—63% и кремнезема до 0.3—0.5%. Выход концентрата на основе полупромышленных опытов составляет 75—80% от исходной руды.

2. Средняя проба концентрата, полученного в количестве 9 т, имеет следующий состав (в %):

Cr ₂ O ₃	FeO	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂
63.89	14.31	9.18	13.77	0.32

3. Полный химический анализ руды и продуктов обогащения показывает значительное уменьшение содержания кремнезема и небольшое повышение содержания окиси хрома в концентрате при сохранении начальной концентрации глинозема и окиси магния.

4. Получаемые при обогащении руды шламы в количестве 15—20% (с содержанием окиси хрома 42% и кремнезема 12%) и хвосты в количестве 5—10% (с содержанием окиси хрома 30—40% и кремнезема 17—25%) могут быть использованы в качестве исходной руды для получения ферросплавов обычным способом.

Таким образом процесс обогащения руды можно вести в заводских условиях с минимальными техническими потерями.

5. Обогащение каменистой руды (продукта +150 мм) показало, что, несмотря на повышенное содержание кремнезема (до 15%), имеется полная техническая возможность получения концентрата, отвечающего требуемым условиям, с содержанием кремнезема 58%, при извлечении окиси хрома 52—55%.

6. В виду возможности более рационального использования каменистой руды для электрометаллургических целей ее обогащение следует признать целесообразным. Поэтому перед отправлением хромистой руды на обогатительную фабрику необходимо провести сортировку руды для отделения каменистой руды и отправлять на фабрику для мокрого обогащения только рыхлые и порошкообразные разновидности руды.

7. Проведенными опытами показано, что сухое электромагнитное обогащение хромистой руды не дает удовлетворительных результатов по уменьшению содержания кремнезема.

8. На основе проведенной работы и полученных материалов по технологии обогащения можно ставить вопрос об обогащении руды в заводском масштабе с целью установления окончательной технологической схемы обогащения и получения концентрата в количестве, необходимом для алюминио-термического получения лигатурных сплавов по разработанному в ИОНХ способу.

В работе по обогащению хромистой руды принимали участие Н. М. Лубман — в выборе метода обогащения руды и в проведении лабораторных опытов, Н. А. Иконников — в проведении работы по обогащению хромистой руды в Свердловском Уралмеханобре.

В заключение приносим благодарность проф. М. Ф. Ортину за содействие в проведении работы и консультацию по вопросам обогащения хромистой руды.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] И. И. Корнилов. *Сталь*, 5—6, 59; (1940) Докл. АН СССР, XXIV, № 29, 904 (1939). — [2] И. И. Корнилов, В. С. Михеев и О. К. Коненко-Грачева. *Сталь*, 5—6 (1940). — [3] И. И. Корнилов и В. С. Михеев. *Сталь*, 7, 16 (1940). — [4] И. И. Корнилов и В. С. Михеев. Докл. АН СССР, XX, № 9 (1938). — [5] C. W. Parmelee and A. Ally. *I. Am. Cer. Soc.*, 15, № 4, 213. — [6] Н. В. Володомонов. *Хромиты*, ОНТИ (1935). — [7] М. Ф. Ортин и И. Д. Какоуров. Отчет Уралмеханобра (1938 и 1939). — [8] Н. Г. Тюренок и А. А. Черепанов. Отчет Уралмеханобра (1939).

Поступило в Редакцию
6 февраля 1941 г.

ENRICHISSEMENT EXPÉRIMENTAL DES MINÉRAIS CHROMIQUES

J. Kornilov, M. Lipeç, G. Lebedev

Le travail exécuté dans des conditions de laboratoire et semi-industrielles a démontré la possibilité pratique d'obtenir des préparations concentrées à faible teneur en silice du minerai chromique. L'analyse d'échantillons moyens du minerai et des produits d'enrichissement montre que la teneur en silice de la préparation concentrée va baissant à partir de 5% dans le minerai initial jusqu'à 0.32%, tandis que la teneur en oxyde chromique augmente de 56 à 63%. Quant aux autres composants, leur teneur reste à peu près invariable.

Les boues (15—20%) et les queues s'obtenant à l'issue de l'enrichissement sont utilisables du fait de leur teneur en chrome et en silice pour la production d'alliages ferriques par la voie électrométallurgique.

Les préparations concentrées de minerais chromiques à faible teneur en silice seront appliquées à l'obtention d'alliages ferriques non carbonés par un procédé aluminothermique élaboré à cet effet.