

**РАСТВОРИМОСТЬ В СИСТЕМЕ
ХЛОРАТ КАЛЬЦИЯ – ХЛОРИД НАТРИЯ – ВОДА**

Хамдамова Шохида Шерзодовна

*канд. техн. наук, старший научный сотрудник,
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
100170, Республика Узбекистан, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а
E-mail: hamdamova79@mail.ru*

Тухтаев Сайдиахрол

*д-р хим. наук, академик,
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан
100170, Республика Узбекистан, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а*

**SOLVABILITY IN THE SYSTEM
CALCIUM CHLORATE – SODIUM CHLORIDE – WATER**

Shokhida Khamdamova

*Candidate of Engineering Sciences, Senior Research Officer,
Institute of General and Inorganic Chemistry
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
100170, Uzbekistan, Tashkent, Mirzo Ulugbek str., 77-a*

Saydiahrol Tukhtayev

*Doctor of Chemical Sciences, academician,
Institute of General and Inorganic Chemistry
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
100170, Uzbekistan, Tashkent, Mirzo Ulugbek str., 77-a*

АННОТАЦИЯ

Данная работа посвящена изучению взаимодействия компонентов в водной среде визуально-политермическим методом. Задача исследования обусловлена необходимостью более полного физико-химического обоснования процесса конверсии хлорида кальция хлоратом натрия в целях получения

концентрированного хлората кальциевого дефолианта. Для обоснования процесса разделения хлорида натрия и хлората кальция изучено взаимное поведение компонентов внутреннего сечения четверной системы Ca^{+2} , $2\text{Na} // 2\text{ClO}_3^-$, $2\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$, хлорид натрия – хлорат кальция – вода от их эвтектических точек замерзания до $100\text{ }^\circ\text{C}$. Построена политермическая диаграмма растворимости системы. Определены составы равновесного раствора системы и соответствующие им температуры кристаллизации. Нанесены изотермы растворимости через каждые $10\text{ }^\circ\text{C}$ в интервале температур от $-40,0$ до $100\text{ }^\circ\text{C}$. На диаграммах растворимости изученной системы разграничены поля кристаллизации льда, шести-, четырех- и двухводного хлората кальция, хлорида натрия. Наблюдалось взаимное высаливающее действие хлорида натрия на хлорат кальция, которое повышается с ростом температуры. Выявлено, что система простого эвтонического типа. Из полученных данных вытекает, что для максимального разделения хлорида натрия из растворов хлората кальция необходимо проведение процесса при $100\text{ }^\circ\text{C}$.

ABSTRACT

The article is devoted to the study of components interaction in an aqueous medium by visually polythermal method. The research objective is subject to the necessity for more complicated physical and chemical interpretation of the conversion process of calcium chloride by sodium chlorate in order to obtain concentrated chlorate calcium defoliant. To specify the separation process of sodium chloride and calcium chlorate, the relative behavior of the internal section of the quaternary system components Ca^{+2} , $2\text{Na} // 2\text{ClO}_3^-$, $2\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$, sodium chloride – calcium chlorate - water from their eutectic freezing point till $100\text{ }^\circ\text{C}$ is studied. Polytermic solubility diagram of the system is built. Compositions of the equilibrium solution of the system and their corresponding crystallization temperatures are determined. Solubility isotherms in every $100\text{ }^\circ\text{C}$ in the temperature range from -40.0 to 100°C are marked. On diagrams of the studied solubility system crystallization fields of ice, six-, four- and dihydrate calcium chlorate, sodium chloride are delineated. There is a mutual salting-out effect of sodium chloride, calcium chlorate,

which increases with temperature growth. The system of simple eutonic type is found. From the obtained data it follows that for maximum separation of sodium chloride from calcium chlorate solutions it is necessary to carry out the process at 100 °C.

Ключевые слова: взаимная система, политерма, диаграмма, хлориды, хлораты кальция и натрия, растворимость, температура кристаллизации.

Keywords: mutual system, polyther, diagram, chlorides, chlorates of calcium and sodium, solubility, crystallization temperature.

В настоящее время уделяется серьезное внимание разработке высокоэффективных, малотоксичных и концентрированных по действующему веществу дефолиантов на основе местных сырьевых ресурсов. Дефолиантами ежегодно обрабатывается значительный объем площади посевов сельскохозяйственных культур, что приводит к качественной и своевременной уборке с приростом урожая на единицу посевов. Поэтому разработка технологии получения и организация производства высокоэффективных и дешевых дефолиантов с вовлечением пригодных к применению отходов и полупродуктов химической отрасли нашей республики является актуальной задачей.

Объектами исследования являются хлорид натрия и хлорат кальция. Для исследований применяли хлорид натрия марки «х.ч.», перекристаллизованный из водных растворов. Хлорат кальция получали на основе обменной реакции плавленого хлористого кальция с хлоратом натрия в ацетоновой среде по методике [1]. При количественном химическом анализе применяли общеизвестные методы аналитической химии, в частности: хлорат-ион определяли объемным перманганатометрическим методом [2]; кальций определяли объемным комплексонометрическим методом [6]; содержание хлор-иона – аргентометрическим методом [7].

Для разработки технологической схемы производства концентрированного

по действующему веществу хлорат кальциевого дефолианта необходимы данные по взаимодействию между компонентами во взаимной четверной системе $Ca^{+2}, 2Na // 2ClO_3^-, 2Cl^- - H_2O$. Сведения по растворимости в системе из хлората кальция, хлорида натрия и воды, которая является одним из внутренних сечений четверной системы, в литературе отсутствуют. Поэтому для характеристики поведения вышеуказанных компонентов при их совместном присутствии в широком температурном и концентрационном интервале изучена растворимость системы $Ca(ClO_3)_2-NaCl-H_2O$ визуальнополитермическим методом [5].

Диаграмма растворимости бинарной системы хлорид натрия – вода характеризуется наличием двух ветвей кристаллизации чистых исходных компонентов – льда и хлорида натрия, пересекающихся в криогидратной точке, соответствующей 24,4 % NaCl и 75,6 % воды при $-21,3\text{ }^\circ\text{C}$. Полученные данные по растворимости в бинарных системах NaCl-H₂O и $Ca(ClO_3)_2-H_2O$ хорошо согласуются с литературными данными [3; 4].

На основе данных растворимости бинарных систем и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма растворимости системы $Ca(ClO_3)_2-NaCl-H_2O$ от эвтектической точки замерзания ($-49,0\text{ }^\circ\text{C}$) до $100\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 1).

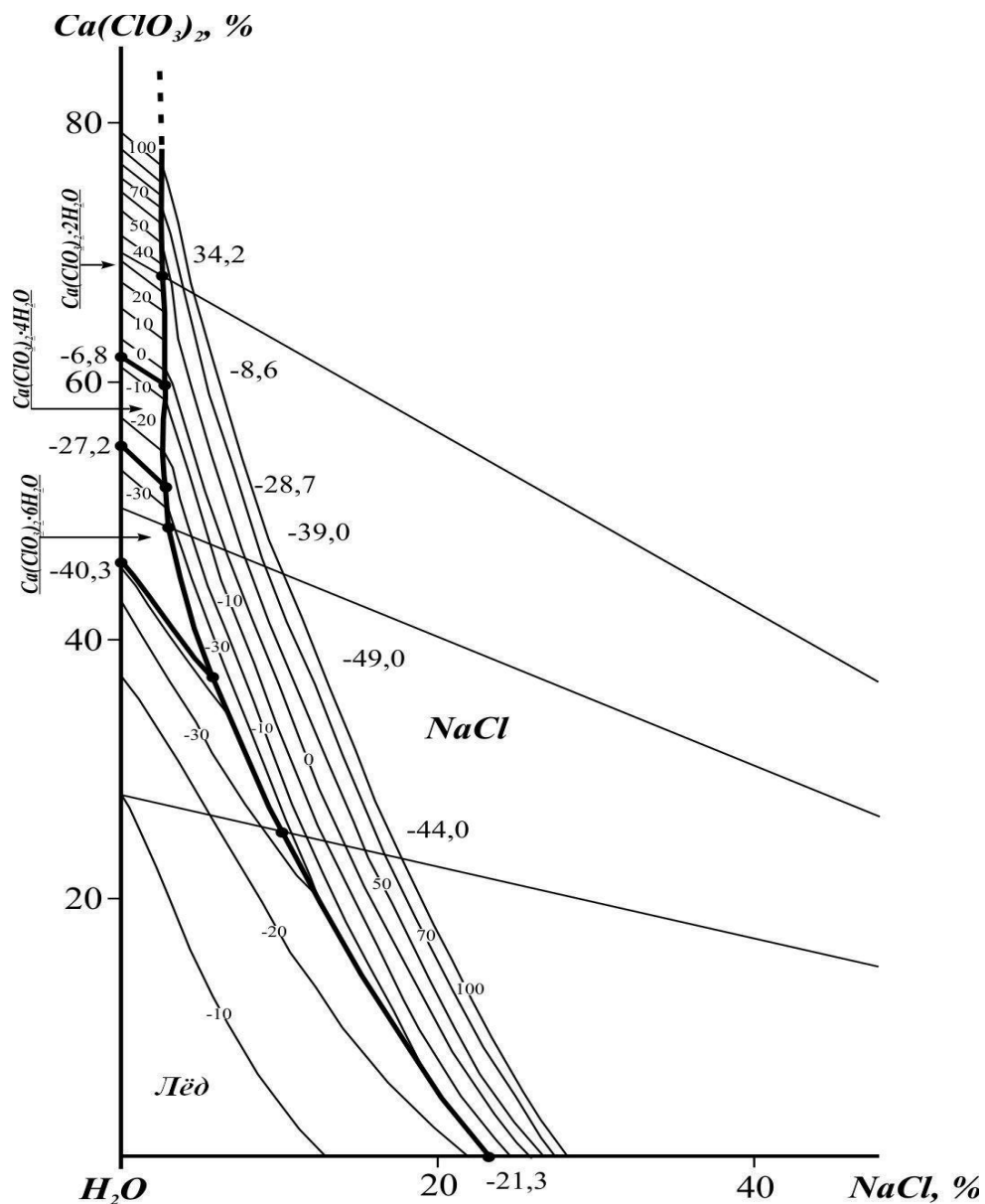


Рисунок 1. Политермическая диаграмма растворимости системы хлорид натрия – хлорат кальция – вода.

Политермическая диаграмма растворимости изученной системы состоит из пяти полей кристаллизации твердых фаз: льда, NaCl, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Поля сходятся в трех тройных инвариантных узловых точках совместного существования трех различных твердых фаз. Характеристика двойных и тройных точек представлена в таблице 1.

Таблица 1.

Двойные и тройные точки системы $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$

Состав жидкой фазы, %			Темп. крист. °С	Твердая фаза
NaCl	Ca(ClO ₃) ₂	H ₂ O		
24,4	-	75,6	-21,3	Лед+NaCl
10,0	25,2	64,8	-44,0	То же
6,0	37,2	56,8	-49,0	Лед+ Ca(ClO ₃) ₂ ·6H ₂ O +NaCl
-	46,1	53,9	-40,3	Лед+ Ca(ClO ₃) ₂ ·6H ₂ O
3,0	48,8	48,2	-39,0	Ca(ClO ₃) ₂ ·6H ₂ O +NaCl
2,8	52,0	45,2	-28,7	Ca(ClO ₃) ₂ ·6H ₂ O+ Ca(ClO ₃) ₂ ·4H ₂ O+NaCl
-	55,2	44,8	-27,2	Ca(ClO ₃) ₂ ·6H ₂ O+ Ca(ClO ₃) ₂ ·4H ₂ O
2,8	60,0	37,2	-8,6	Ca(ClO ₃) ₂ ·4H ₂ O+ Ca(ClO ₃) ₂ ·2H ₂ O+NaCl
-	62,0	38,0	-6,8	Ca(ClO ₃) ₂ ·4H ₂ O+ Ca(ClO ₃) ₂ ·2H ₂ O
2,8	68,2	29,0	34,2	Ca(ClO ₃) ₂ ·2H ₂ O+ NaCl

На политермической диаграмме состояния нанесены изотермические кривые растворимости через каждые 10 °С в интервале температур -40 ÷ 100 °С. Построены проекции политерм системы на боковые стороны хлорат кальция – вода и хлорид натрия – вода (рис. 2).

Как показывают результаты исследований, в изученном температурном интервале в системе не происходит образования ни новых соединений, ни твердых растворов на основе исходных компонентов. Система – простая эвтоническая. В интервале температур -21,3 ÷ -49,0 °С в системе из равновесного раствора совместно кристаллизуется лед с хлоридом натрия, а при температуре -49,0 ÷ -40,3 °С лед с шестиводным хлоратом кальция, интервал температур -49,0 ÷ -28,7 °С отвечает совместной кристаллизации шестиводного хлората кальция с хлоридом натрия. При температурах -28,7 ÷ -8,7 °С из равновесного раствора совместно кристаллизуется четырехводный хлорат кальция и хлорид натрия.

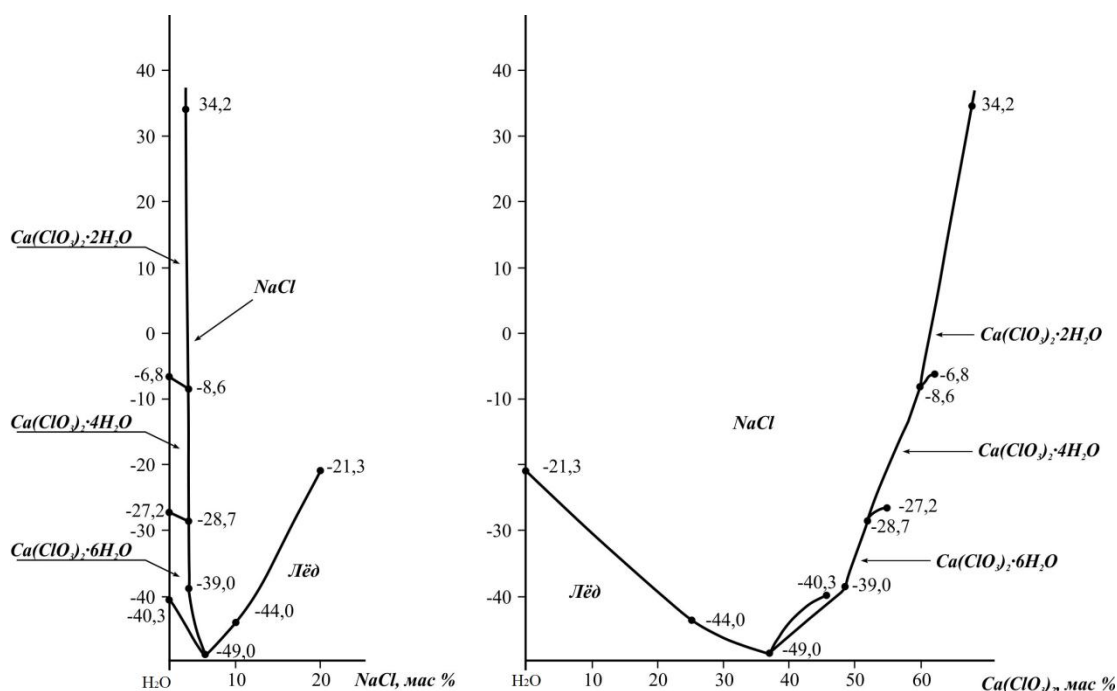


Рисунок 2. Политермические проекции системы хлорид натрия – хлорат кальция – вода

Особенностью диаграммы растворимости является то, что компоненты системы хлорат кальция – хлорат натрия – вода оказывают взаимное высаливающее действие друг на друга. Следует отметить, что благодаря хорошей растворимости в данной системе хлорат кальция оказывает большее высаливающее действие на хлорид натрия, чем последний на хлорат кальция. Этим и объясняется, что поле кристаллизации хлорида натрия на диаграмме растворимости системы занимает большую часть по сравнению с остальными компонентами системы.

Таким образом, можно сделать следующие выводы о том, что полученные данные по изучению растворимости компонентов в системе являются физико-химическим обоснованием процесса разделения хлорида натрия из готового раствора хлорат кальциевого дефолианта. Из результатов исследований этой системы следует, что с повышением температуры растворимость хлорида натрия резко уменьшается. Это дает возможность более полного разделения хлорида натрия в интервале температур 70-100 °С после конверсии хлорида кальция с хлоратом натрия.

Список литературы:

1. А.с. 1143691 СССР. Способ получения хлорат-хлорид кальциевого дефолианта / М.Н. Набиев, Р. Шаммасов, С. Тухтаев и др. – № 3620951/23-26. заявл. 23.05.83; опубл. 07.03.85 // Открытия, изобретения. – 1985. – № 9. – С. 84.
2. Жидкий хлорат магниевый дефолиант. Технические условия. Ts 00203855-34: 2015. – С. 14.
3. Позин М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов, кислот), ч. 1, изд. 3-е пер. и доп. – М.: Изд-во «Химия», 1970. – С. 60–61.
4. Справочник по растворимости солевых систем. Том IV. – М.: Госхимиздат, 1963. – С. 2433–2434.
5. Трунин А.С., Петрова Д.Г. Визуально-политермический метод / Куйбышевский политехнический институт. – Куйбышев, 1977. – 94 с. / Деп. в ВИНТИ № 584 –78 Деп.
6. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. Пер. с нем. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
7. Dorokhova E.N., Prokhorova G.V. Analytical chemistry: Physical-chemical methods of analysis. – Moscow, 1991. – 255 с.