ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРАТ-КАЛЬЦИЕВОГО ДЕФОЛИАНТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ СОДОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Полвонов Хуршид Мадаминович

канд. техн. наук, зав. кафедрой «Безопасность жизнедеятельности» Ферганского политехнического института, Узбекистан, г. Фергана
E-mail: akad.hushid@mail.ru

Хамдамова Шохида Шерзадовна

д-р техн. наук, декан химико-технологического факультета Ферганского политехнического института, Узбекистан, г. Фергана
E-mail: ferpi_info@edu.uz

Давлятова Зулфия Муратовна

ст. преп. кафедры «Химическая технология» Ферганского политехнического института, Узбекистан, г. Фергана
E-mail: ferpi_info@edu.uz

Ибрагимова Гавхарой Орифжон кизи

ассистент кафедры «Безопасность жизнедеятельности» Ферганского политехнического института, Узбекистан, г. Фергана
E-mail: ferpi_info@edu.uz

THE PHYSICAL AND CHEMICAL SUBSTANTIATION OF THE PROCESS OF OBTAINING A CHLORATE-CALCIUM DEFOLIENT USING WASTE OF SODA PRODUCTION

Hurshid Polvonov

Candidat of Enjineering Sciensys, head of deportment «Life safety activity» in Ferghana Polytechnic institute, Uzbekistan, Fergana

Shohida Khamdamova

doctor of Technical Sciences, Dean of the Faculty of Chemical Technology of the Ferghana Polytechnic Institute, Uzbekistan, Fergana

Zulfiya Davlyatova

Senior Lecturer department of Chemical Technology, Ferghana Polytechnic Institute, Uzbekistan, Fergana

Gavharoy Ibragimova

Assistant of the deportment «Life safety activity» in Ferghana Polytechnic institute, Uzbekistan, Fergana

АННОТАЦИЯ

Для физико-химического обоснования и разработки рекомендации по технологии получения хлорат-кальциевого дефолианта изучено взаимодействие компонентов в водных системах в широком интервале температур и концентраций визуально-политермическим и изотермическим методами. Исследован процесс конверсии хлорида кальция с хлоратом натрия в зависимости от температуры и продолжительности времени. Результаты проведенных исследований показали, что для получения хлората кальция оптимальным является проведение конверсии хлорированного щелока с хлоратом натрия при мольном соотношении хлорида кальция и хлората натрия 1:2 в течение 30 минут при 273°К с выпаркой.

ABSTRACT

For the physicochemical substantiation and recommendations of the technology for producing calcium defoliant chlorate, the interaction of components in aqueous systems was studied in a wide range of temperatures and concentrations by visual - polythermal and isothermal methods. The process of conversion of calcium chloride with sodium chlorate

Библиографическое описание: Физико-химическое обоснование процесса получения хлорат кальциевого дефолианта с использованием отходов содового производства // Universum: Технические науки : электрон. научн. журн. Полвонов Х.М. [и др.]. 2019. № 11(68). URL: http://7universum.com/ru/tech/archive/item/8298

depending on temperature and duration of time has been studied. The results of the studies showed that for the production of calcium chlorate, it is optimal to carry out the conversion of chlorinated liquor with sodium chlorate at a molar ratio of calcium chloride and sodium chlorate 1:2 for 30 minutes at 273° C with evaporation.

Ключевые слова: хлораты кальция и натрия, система, концентрация, получение, визуально-политермический метод, изотермический метод, температура, растворимость, конверсия, кинетика реакции.

Keywords: calcium and sodium chlorate, system, concentration, preparation, visually polythermal method, isothermal method, temperature, solubility, conversion, reaction kinetics.

Хлорат кальция является одним из представителей дефолиантов хлоратной группы. Этот препарат ранее завозился из России и широко использовался в сельском хозяйстве республики. Промышленное производство жидкого хлорат- кальциевого дефолианта осуществлялось на Усольском ПО «Химпром» путем электролиза. Поэтому стоимость дефолианта была высокая [2; 10; 13]. Физико-химические свойства жидкого хлорат-кальциевого дефолианта были неудовлетворительны. Содержание действующего вещества – хлората кальция – не превышало в продукте 28,0%, а содержание хлорида кальция составляло 25-26%. Жидкий хлорат-кальциевый дефолиант для дефолиации и десикации использовался в дозе 20-25 кг/га, а также в продукте присутствовали ионы хлора и натрия, вследствие чего эффективность хлорат-кальциевого дефолианта была низкой. В связи с этим необходимо исследовать пути повышения концентрации действующего вещества и снижения содержания хлорида кальция в хлорат-хлорид-кальциевом дефолианте.

На основе вышеизложенного можно сделать вывод о том, что наиболее перспективным решением экологических проблем содовой промышленности является утилизация ее отходов путем получения высококачественных товарных продуктов, в частности эффективного хлорат-кальциевого дефолианта, используемого для дефолиации хлопчатника.

При производстве соды на Кунградском содовом заводе Республики Узбекистан в качестве отхода образуется достаточное количество раствора хлорида кальция. Производство хлората натрия хорошо освоено на АО «Ферганаазот». Вышеизложенное обуславливает целесообразность получения концентрированного по действующему веществу хлорат-кальциевого дефолианта конверсией хлорида кальция с хлоратом натрия.

Целью настоящей работы является физико-химические обоснование процесса получения концентрированного жидкого хлорат-кальциевого дефолианта с использованием промышленных отходов.

При производстве кальцинированной соды аммиачным способом наиболее вредным и объемным отходом является дистиллерная суспензия, образующаяся в количестве 8-10 $м^3$ на 1 тонны соды. Это предопределено самой технологией, по которой невозможно достичь полного использования сырья. Дистиллерная суспензия представляет собой раствор хлоридов кальция и натрия, гидроксида и сульфата кальция с общим массовым содержанием компонентов 15-16%.

В настоящее время отходы содового производства полностью сбрасываются в шламонакопители (так называемые «белые моря»), занимающие сотни гектаров земельных угодий и требующие для своего строительства и содержания очень больших капитальных затрат. Кроме того, систематическое накопление жидкости создает дополнительный напор на противофильтрационный экран, что увеличивает ее инфильтрацию из накопителя. При этом возникает угроза загрязнения подземных вод в районе шламонакопителей и попадания вредных веществ в источники водоснабжения, в том числе и питьевого, что может нанести необратимый ущерб как окружающей среде, так и здоровью человека.

Наличие в составе сточных вод в основном ионов кальция, натрия и хлора обусловливает возможность их сброса в близлежащие открытые водоемы при соблюдении норм ПДК.

Основным способом снижения количества хлоридных отходов содового производства является их переработка с получением товарных продуктов. В настоящее время существуют следующие направления в решении проблемы утилизации отходов: получение из дистиллерной жидкости хлоридов кальция и натрия; применение дистиллерной жидкости в нефтегазодобывающей промышленности; использование шлама для получения мелиоранта, гидроксида кальция, бесцементого вяжущего и других продуктов. Однако расширение объемов такого способа переработки дистиллерной суспензии сдерживается ограниченным потреблением данных продуктов в народном хозяйстве.

Одним из перспективных способов утилизации дистиллерной жидкости может быть ее использование в качестве сырья для получения высококачественного химически осажденного карбоната кальция, нашедшего широкое применение во многих отраслях промышленности: пищевой, медицинской, косметической, резинотехнической, кабельной, бумажной, лакокрасочной, химической, в производстве пластмасс и полимеров, в сельском хозяйстве [7].

Авторами [11] предложены способы утилизации жидких и твердых отходов содового производства. Обоснована возможность заводнения дистиллерной жидкостью нефтяных месторождений. Описан метод захоронения дистиллерной жидкости закачиванием ее в глубоко залегающие горизонты. Рассмотрены способы использования дистиллерной жидкости в производстве асбестоцементных изделий и для получения белой сажи. Показано, что на основе осадков сточных вод содового производства можно производить строительные материалы, а также тампонажные вяжущие материалы для цементирования скважин со сложными горно-геологическими условиями.

Авторами [6] предложена технология переработки дистиллерного шлама содового производства с использованием природного сульфата натрия для осаждения ионов кальция в виде сульфатов, отличающаяся от известного способа Сольве применением твердого NH_4HCO_3 вместо газообразных NH_3 и CO_2 под давлением. По завершении процесса в растворе остается NaCl, в осадок выпадают $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $CaCO_3$, а также соединения железа, алюминия и тяжелых металлов. Исследовано влияние температуры (298-368°К) и времени реакции (40-80 мин) на степень перехода CaO и SO_4^{2-} в осадок. Установлено, что при температуре 353°К и времени 60 мин достигается максимальная степень осаждения сульфатов – 99%. Сделано заключение, что переработка дистиллерного шлама с природным сульфатом натрия позволяет получить насыщенный раствор NaCl и побочный продукт – гипс, который может быть использован в качестве строительного материала.

Одним из перспективных способов утилизации отхода содового производства может быть переработка его с получением хлората кальция [8].

Таким образом, проблема получения концентрированного хлорат-кальциевого дефолианта изучена недостаточно. Способы концентрирования хлората кальция в продукте и проблема разделения его от примесей хлоридов кальция и натрия не разработана и остается практически не решенной.

В этом аспекте представляет интерес разработка хлорат-кальциевого дефолианта с минимальным содержанием примеси хлоридов натрия и кальция путем конверсии хлорида кальция с хлоратом натрия с использованием местных сырьевых ресурсов Республики Узбекистан.

Экспериментальная часть

Изучение растворимости водно-солевых систем проводили визуально-политермическим и изотермическим методами [4; 5]. Изучение растворимости солей изотермическим методом проводили путем перемешивания при постоянной температуре растворов исследуемых соединений сохранением в смеси достаточного количества твердых фаз [1; 5]. Исследование проводили в параболической колбе с мешалкой, помещенной в термостат, температуру в котором поддерживали терморегулятором и контактным термометром с точностью ±0,1°С. После установления равновесия отбирали пробы из жидких и твердых фаз для анализа и определяли место фигуративной точки системы. Состав жидких и твердых фаз устанавливали путем химического анализа.

Для исследования использовали перекристаллизованные из водного раствора $NaClO_3$, NaCl и $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ марки «ч» и «ч.д.а» и дистиллерную жидкость следующего состава: хлорид кальция – 10-12%, хлорид натрия – 5-6%, гидрат окиси кальция – 0,1-0,15%, сульфат кальция – 0,03-0,06%, взвеси – 1,7 %, вода – 80-82%.

Хлорат кальция получали на основе обменной реакции плавленого хлористого кальция с хлоратом натрия в ацетоновой среде по методике [3]. В результате обменной реакции получали раствор хлората кальция в ацетоне. После отделения ацетоновой вытяжки от твердой фазы и отгонки ацетона под вакуумом при температуре 30-35°С из образующейся густой массы охлаждением выделяли белый кристаллический продукт, который очищался перекристаллизацией.

Содержание натрия определяли методом пламенной фотометрии [9], количество ионов кальция находили комплексонометрическим методом [12].

Результаты и их обсуждение.

Для физико-химического обоснования процесса получения концентрированного по действующему веществу хлорат-кальциевого дефолианта необходимо знать поведение компонентов в системе $Ca(ClO_3)_2$-$CaCl_2$-H_2O в широком температурном и концентрационном интервале. В связи с этим нами была изучена эта система визуально-политермическим методом.

На кривой растворимости хлората кальция в воде выявлены линии ликвидуса льда и хлората кальция различной гидратности. Выделение льда на кривой растворимости системы хлорат кальция – вода продолжается до 46,1%-ного содержания хлората кальция при -40,3°С (эвтектика). Начиная с этой точки, кристаллизуется шестиводный хлорат кальция, который устойчив до -27,2°С. Интервал температур -27,2÷-6,8°С соответствует области кристаллизации четырехводного хлората кальция. С температуры -6,8°С при 62%-ном содержании хлората кальция начинается кристаллизация двухводного хлората кальция.

Бинарная система хлорид кальция – вода изучена при температурах от полного замерзания до 100°С. Кривая растворимости хлорида кальция в воде в изученном температурном интервале слагается из четырех ветвей кристаллизации твердых фаз: льда, шести, четырех- и двухводного хлорида кальция.

Полученные данные по положению эвтектических точек и по области существования кристаллогидратов хлората кальция и хлорида кальция хорошо согласуются с литературными.

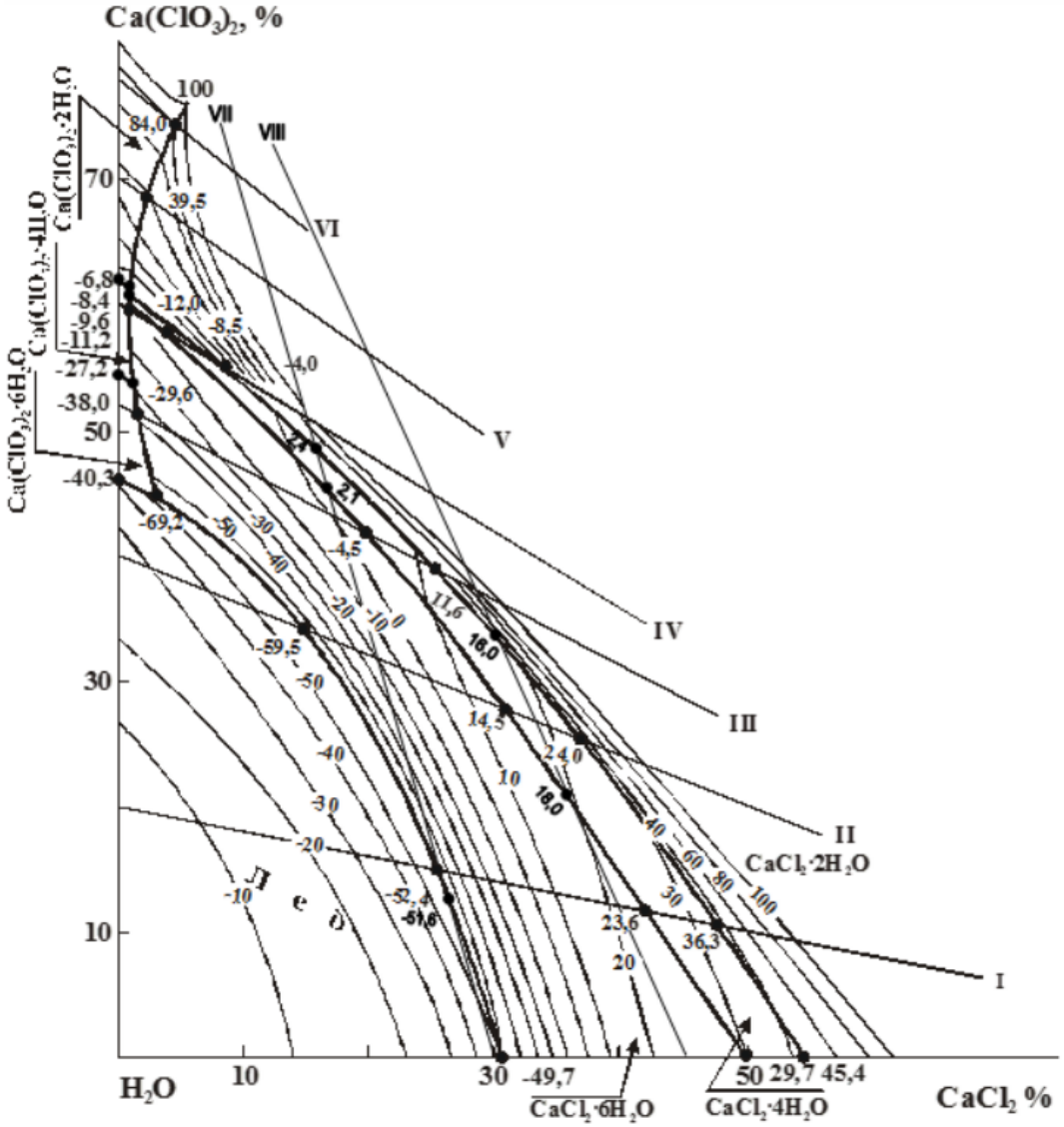

Рисунок 1. Политермическая диаграмма растворимости системы $Ca(ClO_3)_2 – CaCl_2 – H_2O$

Политермическая диаграмма растворимости изученной системы состоит из семи полей кристаллизации твердых фаз: льда, $Ca(ClO_3)_2·6H_2O$; $Ca(ClO_3)_2·4H_2O$; $Ca(ClO_3)_2·2H_2O$; $CaCl_2·6H_2O$; $CaCl_2·4H_2O$; $CaCl_2·2H_2O$. Поля сходятся в пяти тройных нонвариантных узловых точках совместного существования трех различных твердых фаз. Характеристика двойных и тройных точек представлена в таблице 1.

Таблица 1.

Двойные и тройные точки системы $Ca(ClO_3)_2 – CaCl_2 – H_2O$

Состав жидкой фазы, %			$t_{кр}$°C	Твердая фаза
$Ca(ClO_3)_2$	$CaCl_2$	H_2O		
-	30,6	69,4	-49,7	Лед+$CaCl_2·6H_2O$
13,0	26,1	60,9	-51,6	То же
15,2	25,1	59,7	-52,4	“ ”
34,0	15,2	50,8	-59,5	“ ”
44,4	3,2	52,4	-69,2	Лед+ $Ca(ClO_3)_2·6H_2O$+ $CaCl_2·6H_2O$
46,1	-	53,9	-40,3	Лед+ $Ca(ClO_3)_2·6H_2O$
50,9	2,0	47,1	-38,0	$Ca(ClO_3)_2·6H_2O$+$Ca(ClO_3)_2·6H_2O$
54,0	1,2	44,8	-29,6	$Ca(ClO_3)_2·6H_2O$+$Ca(ClO_3)_2·4H_2O$+$CaCl_2·6H_2O$;
55,0	-	45,0	-27,2	$Ca(ClO_3)_2·6H_2O$+ $Ca(ClO_3)_2·4H_2O$
59,5	0,9	39,6	-12,0	$Ca(ClO_3)_2·4H_2O$+$CaCl_2·6H_2O$
60,0	1,1	38,9	-11,2	$Ca(ClO_3)_2·4H_2O$+$CaCl_2·6H_2O$+$CaCl_2·4H_2O$
60,6	1,0	38,4	-9,6	$Ca(ClO_3)_2·4H_2O$+$CaCl_2·4H_2O$+$CaCl_2·2H_2O$;

61,2	0,9	37,9	-8,4	$Ca(ClO_3)_2 \cdot 4H_2O + Ca(ClO_3)_2 \cdot 2H_2O + CaCl_2 \cdot 2H_2O$
62,0	-	38,0	-6,8	$Ca(ClO_3)_2 \cdot 4H_2O + Ca(ClO_3)_2 \cdot 2H_2O$
68,3	2,6	29,1	39,5	$Ca(ClO_3)_2 \cdot 2H_2O + CaCl_2 \cdot 2H_2O$
71,7	4,8	23,5	84,0	То же
76,0	5,6	18,4	100	“ ”
57,1	4,7	38,2	-8,5	$CaCl_2 \cdot 6H_2O + CaCl_2 \cdot 4H_2O$
45,9	16,4	37,7	2,1	То же
43,4	20,6	36,0	4,5	“ ”
27,5	31,0	41,5	14,5	“ ”
22,0	33,0	45,0	18,0	“ ”
11,6	42,0	46,4	23,6	“ ”
-	50,1	49,9	29,7	“ ”
54,8	8,3	36,9	-4,0	$CaCl_2 \cdot 4H_2O + CaCl_2 \cdot 2H_2O$
48,9	15,4	35,7	2,4	То же
39,0	25,4	35,6	11,6	$CaCl_2 \cdot 4H_2O + CaCl_2 \cdot 2H_2O$
34,0	29,6	36,4	16,0	“ ”
25,2	36,8	38,0	24,0	“ ”
10,5	47,7	41,8	36,3	“ ”
-	56,6	43,4	45,4	“ ”

На политермической диаграмме состояния нанесены изотермические кривые растворимости через каждые 10°С в интервале температур -50°С ÷ 100°С. Построены проекции системы на боковые стороны хлорат кальция – вода и хлорид кальция – вода.

Из приведенных данных видно, что в изученном интервале температур в системе не происходит образования ни новых соединений, ни твердых растворов на основе исходных компонентов. Система является простой эвтонической. Особенность диаграммы растворимости изученной системы в том, что благодаря хорошей растворимости в данной системе хлорат кальция оказывает значительное высаливающее действие на хлорид кальция, которое возрастает с повышением температуры. Поэтому с повышением температуры наблюдается обогащение эвтонических растворов системы хлоратом кальция при одновременном снижении содержания хлорида кальция, в результате чего с повышением температуры и концентрации хлората кальция в системе происходит расширение поля кристаллизации хлорида кальция.

Сведения по растворимости в системе из хлоратов кальция, натрия и воды в литературе отсутствуют. Поэтому для характеристики поведения хлоратов кальция и натрия в водной среде при их совместном присутствии в широком температурном и концентрационном интервале изучена растворимость системы $Ca(ClO_3)_2$-$NaClO_3$-H_2O визуально-политермическим методом.

Диаграмма растворимости бинарной системы хлорат натрия – вода характеризуется наличием двух ветвей кристаллизации чистых исходных компонентов – льда и хлората натрия, пересекающихся в криогидратной точке, соответствующей 42,0% $NaClO_3$ и 58,0% воды при -18,5°С.

Полученные данные по растворимости бинарной системы $NaClO_3$-H_2O хорошо согласуются с литературными данными.

Растворимость в системе $Ca(ClO_3)_2$-$NaClO_3$-H_2O изучена с помощью семи внутренних разрезов. Разрезы I-VI проведены со стороны хлорат кальция – вода к вершине хлората натрия, а VII – со стороны хлорат натрия – вода к полюсу хлората кальция. На основе данных растворимости бинарных систем и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма растворимости системы $Ca(ClO_3)_2$-$NaClO_3$-H_2O от эвтектической точки замерзания (-41,6°С) до 100°С (рис. 2). Политермическая диаграмма растворимости изученной системы состоит из пяти полей кристаллизации твердых фаз: льда, $NaClO_3$, $Ca(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$; $Ca(ClO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и $Ca(ClO_3)_2 \cdot 2H_2O$. Поля сходятся в трех тройных нонвариантных узловых точках совместного существования трех различных твердых фаз. Характеристика двойных и тройных точек представлена в таблице 2.

На политермической диаграмме состояния нанесены изотермические кривые растворимости через каждые 10°С в интервале температур -30÷100°С. Построены проекции политерм системы на боковые стороны хлорат кальция –вода и хлорат натрия – вода.

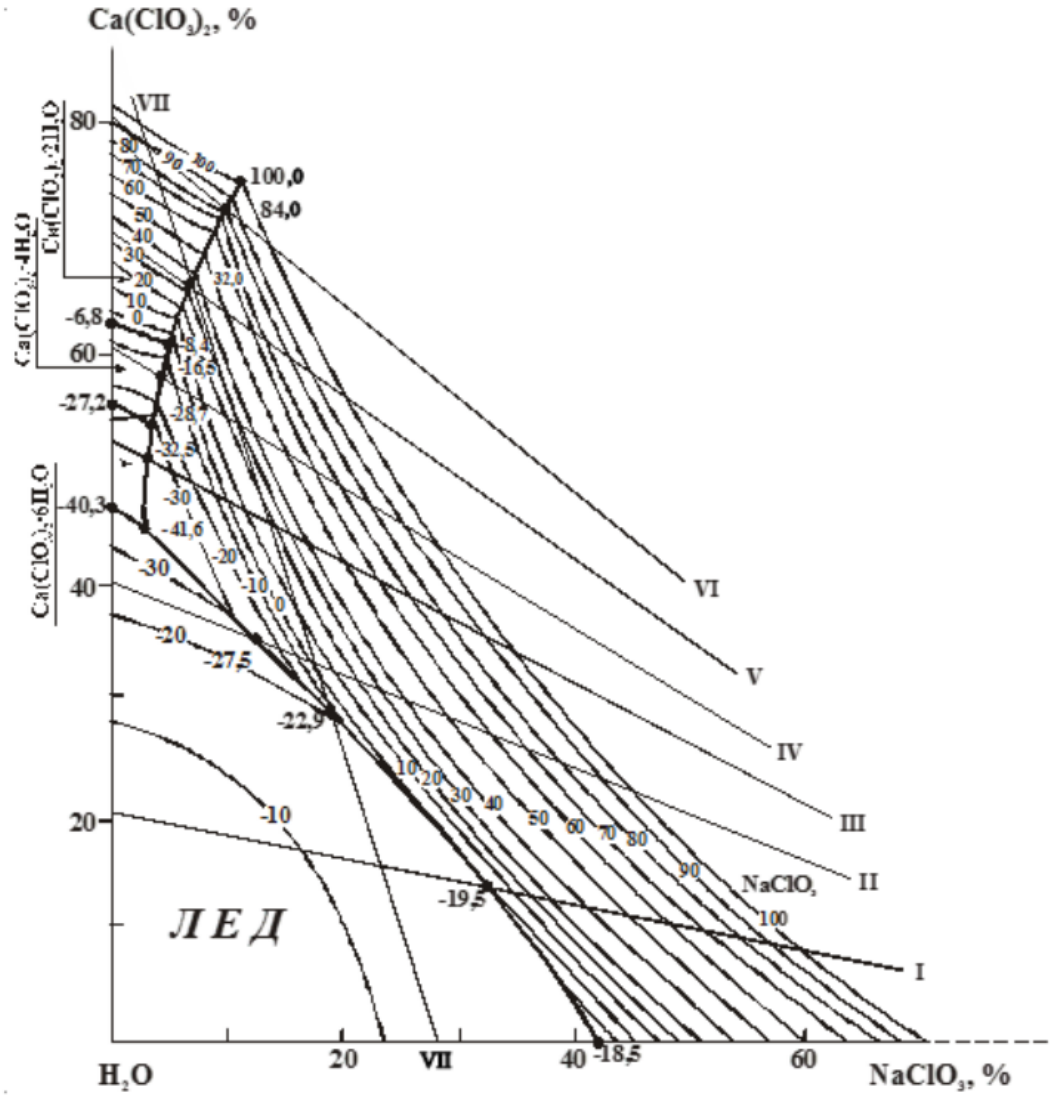

Рисунок 2. Политермическая диаграмма растворимости системы хлорат кальция – хлорат натрия – вода

Таблица 2.

Двойные и тройные точки системы $Ca(ClO_3)_2$-$NaClO_3$-H_2O

Состав жидкой фазы, %			Темп. крист., °С	Твердая фаза
$NaClO_3$	$Ca(ClO_3)_2$	H_2O		
41,9	-	58,1	-18,5	Лед+$NaClO_3$
32,4	13,5	54,1	-19,5	То же
19,0	28,4	52,6	-22,9	То же
11,9	35,1	53,0	-27,5	То же
2,7	44,4	52,9	-41,6	Лед+ $Ca(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$ +$NaClO_3$
-	46,1	53,9	-40,3	Лед + $Ca(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$
3,0	50,4	46,6	-32,5	$Ca(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$+ $NaClO_3$
3,4	53,3	43,3	-28,7	$Ca(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$+ $Ca(ClO_3)_2 \cdot 4H_2O$+$NaClO_3$
-	55,0	45,0	-27,2	$Ca(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$+ $Ca(ClO_3)_2 \cdot 4H_2O$
4,3	57,4	38,3	-16,5	$Ca(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$+ $NaClO_3$
4,8	60,4	34,8	-8,4	$Ca(ClO_3)_2 \cdot 4H_2O$+ $Ca(ClO_3)_2 \cdot 2H_2O$+$NaClO_3$
-	62,0	38,0	-6,8	$Ca(ClO_3)_2 \cdot 4H_2O$+ $Ca(ClO_3)_2 \cdot 2H_2O$
6,3	65,2	28,2	32,0	$Ca(ClO_3)_2 \cdot 2H_2O$+ $NaClO_3$
9,8	72,0	18,2	84,0	То же
11,1	74,0	14,9	100	То же

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 -18,5÷-41,6°С в системе из равновесного раствора совместно кристаллизуется лед с хлоратом натрия, а при температуре -41,6÷-40,3°С – лед с шестиводным хлоратом кальция, интервал температур -41,6÷-28,7°С отвечает совместной кристаллизации шестиводного хлората кальция с хлоратом натрия. При температурах -28,7÷-8,4°С из равновесного раствора совместно кристаллизуется четырехводный хлорат кальция и хлорат натрия.

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 хлорат натрия, чем последний на хлорат кальция.

Из результатов исследования этой системы следует, что в температурном интервале -10÷+10°С образуются концентрированные растворы, содержащие 64-70% хлората кальция и не более 5,5% хлората натрия. Это указывает на возможность получения концентрированного жидкого хлорат-кальциевого дефолианта путем конверсии хлорида кальция с минимальным количеством хлората натрия.

При изучении растворимости в четверной системе $2Na^+,Ca^{2+}//2Cl^-,2ClO_3^-$-$H_2O$ изотермическим методом растворимости во взаимной водной системе из хлоридов, хлоратов натрия и кальция при 20°С равновесие фаз наступало через 3-4 суток. Исходными точками исследования четверной системы $2Na^+,Ca^{+2}//2Cl^-,2ClO^-_3$-$H_2O$ явились двойные эвтонические растворы граневых тройных систем.

При добавлении третьего компонента фигуративные точки равновесной жидкой фазы передвигались внутрь концентрированного четырехугольника по линиям разграничения полей шести твердых фаз, заканчивающихся в четырех изотермических нонвариантных точках совместного существования трех различных твердых фаз (рис. 3, точки VI', VII', VIII', XI'), которые были найдены путем построения водных проекций на сторону $CaCl_2$-NaCl.

Поле, разграниченное узловыми точками X-VI'-VI, соответствует кристаллизации шестиводного хлорида кальция. Точки VI' и VII' являются тройными и отвечают совместной кристаллизации хлорида натрия с гидратными формами хлорида кальция. Поле между точками VI-VI'-VII'-VII соответствует кристаллизации четырехводного хлорида кальция. Третье поле между точками VII-VII'-XI'-XI соответствует выделению в твердую фазу двухводного хлорида кальция. Четвертое поле принадлежит двухводному хлорату кальция, и оно отделено от полей других солей точками VIII-VIII'- XI'-XI. Пятое поле принадлежит кристаллизации хлората натрия, которое ограничено точками VIII-VIII'-IX. Шестое поле, занимающее основную часть диаграммы, находится между четырьмя изотермическими нонвариантными (VI'-VII'-XI'-VIII') и двумя моновариантными (IX-X) точками и указывает на кристаллизацию хлорида натрия.

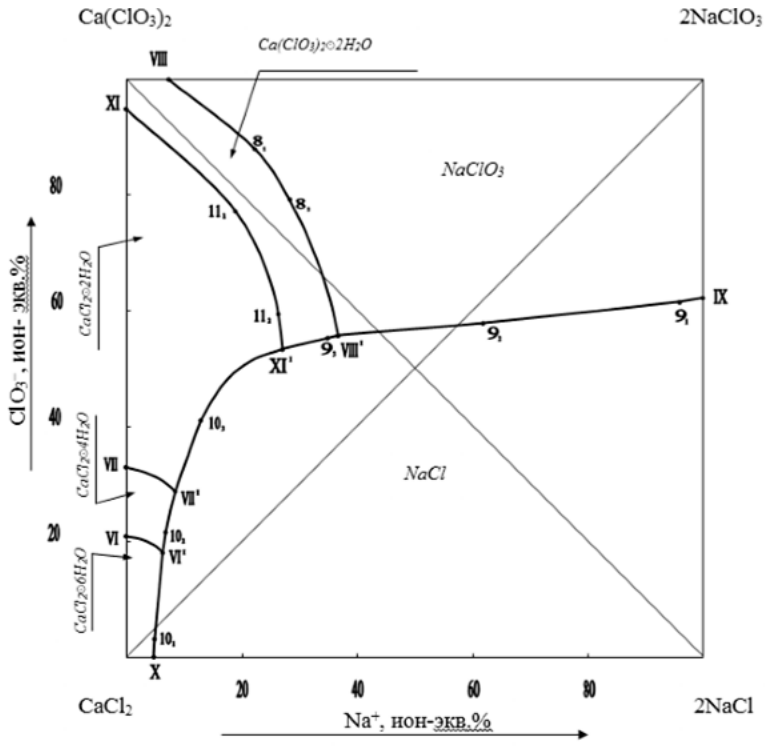

Рисунок 3. Диаграмма растворимости системы $2Na^+,Ca^{+2}// 2Cl^-,2ClO^-_3$-$H_2O$ при 20°С

Таким образом, в изученной взаимной системе $2Na^+,Ca^{+2}//2Cl^-,2ClO^-_3$ -H_2O при 20°С образования новых соединений не наблюдается.

При изучении растворимости во взаимной водной системе из хлоратов-хлоридов натрия и кальция при 100°С равновесие фаз наступало через 3 суток. Исходными точками исследования четверной системы $2Na^+,Ca^{2+}//2Cl^-,2ClO_3^-$-$H_2O$ явились двойные эвтонические растворы граневых систем.

При добавлении третьего компонента фигуративные точки равновесной жидкой фазы передвигались внутрь концентрационного четырехугольника по линиям разграничения полей двух твердых фаз, заканчивающихся в двух изотермических нонвариантных точках совместного существования трех различных твердых фаз (рис. 4, точки II',III'), которые были найдены путем построения водных проекций на сторону $CaCl_2$-NaCl.

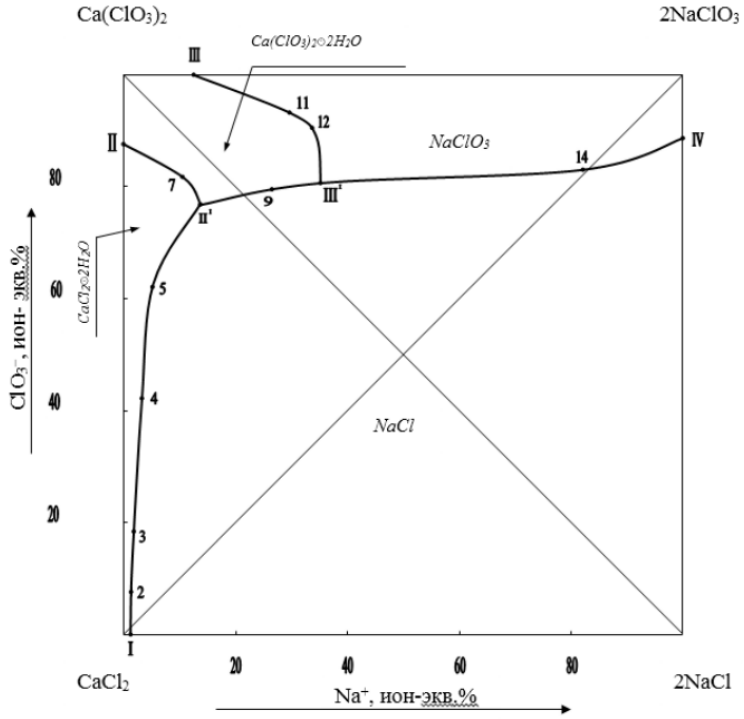

Рисунок 4. Диаграмма растворимости системы $2Na^+$, $Ca^{+2}//2Cl^-,2ClO^-_3$-H_2O при 100°С

Как видно из рисунка 1.4, площадь диаграммы растворимости четверной взаимной системы $2Na^+$, $Ca^{2+}//2Cl^-,2ClO_3^-$-H_2O при 100°С разбита линиями на четыре поля кристаллизации твердых фаз. Поле, разграниченное узловыми точками I-II'-II, соответствует кристаллизации двухводного хлорида кальция. Точка II' является тройной и отвечает совместной кристаллизации хлоридов натрия и кальция с хлоратом кальция.

Второе поле между точками II-II'-III'-III занимает наименьшей объем и соответствует выделению в твердую фазу двухводного хлората кальция. Третье поле принадлежит хлорату натрия и отделено от полей других солей точками III-III'-IV.

Четвертое поле, занимающее основную часть диаграммы между двумя изотермическими нонвариантными (II'-III') и двумя моновариантными (I-IV) точками, соответствует кристаллизации хлорида натрия.

Таким образом, в четверной взаимной системе $2Na^+,Ca^{2+}//2Cl^-,2ClO_3^-$-$H_2O$ при 100°С образование новых соединений не наблюдалось.

Из приведенных данных видно, что наибольшую часть диаграммы растворимости занимает поле кристаллизации хлорида натрия, которое увеличивается с повышением температуры. Это обуславливает возможность получения более концентрированного раствора хлората кальция и выделения хлорида натрия в твердую фазу при 100°С.

Дистиллерная жидкость, которая является отходом производства соды, содержит не больше 12,0% хлорида кальция. Если произвести конверсию этого отхода с хлоратом натрия, можно получить слабые растворы хлората кальция. Для получения концентрированного раствора хлората кальция необходимо удаление большого количества воды. Это является невыгодным, поэтому сначала надо увеличить содержание хлорида кальция в дистиллерной жидкости. Повышение содержания хлорида кальция можно достичь хлорированием отхода содового завода в присутствии извести.

Процесс хлорирования отхода содового завода проводили при различных содержаниях извести. Полученные данные приведены в таблице 3. Как видно из таблицы, с увеличением содержания $Ca(OH)_2$ повышается концентрация $CaCl_2$ в составе щелока. При содержании 100 г/л $Ca(OH)_2$ после процесса хлорирования образуется щелок с содержанием 20,56% $CaCl_2$; 4,25% $Ca(ClO_3)_2$; 3,41% NaCl и 71,78% H_2O.

При концентрации 200 г/л $Ca(OH)_2$ после хлорирования образуется щелок следующего состава: 26,61% $CaCl_2$; 8,15% $Ca(ClO_3)_2$; 2,73% NaCl и 62,51% H_2O.

Таблица 3.

Зависимость изменения состава щелока от содержания извести

Содержание $Ca(OH)_2$ в г/л	Состав хлорированного щелока, %				Теоретичес-кий расход Cl_2, в г	Практичес-кий расход Cl_2, в г
	$CaCl_2$	$Ca(ClO_3)_2$	NaCl	H_2O		
100	20,56	4,25	3,41	71,78	10,66	21,32
200	26,61	8,15	2,73	65,51	21,32	26,65
300	31,83	9,37	2,50	56,30	31,98	71,96

При повышении концентрации $Ca(OH)_2$ до 300 г/л образуется щелок с содержанием 31,83% $CaCl_2$; 9,37% $Ca(ClO_3)_2$; 2,50% NaCl и 56,30% H_2O.

На основе данных, полученных путем изучения процесса хлорирования отхода содового завода, найдена оптимальная концентрация $Ca(OH)_2$ – 200 г/л, так как при такой концентрации $Ca(OH)_2$ образуется щелок с содержанием 26,61% $CaCl_2$ при сравнительно небольшом расходе хлора.

На основе результатов изучения процесса хлорирования смеси отхода производства соды в присутствии извести предлагаем следующие технологические стадии:

- приготовление смеси отхода содового завода с известью концентрацией $Ca(OH)_2$ 200 г/л;
- хлорирование смеси;
- отдувка хлорированного щелока сжатым воздухом;
- «обезвреживание» хлорированного щелока с водным раствором аммиака;
- фильтрация щелоков.

С целью выдачи практических рекомендаций по получению хлорат-кальциевого дефолианта исследован процесс конверсии хлорида кальция в хлорированном щелоке с хлоратом натрия в зависимости от температуры и продолжительности времени. Конверсию хлорированного щелока с хлоратом натрия проводили при 50, 75, 100°С и продолжительности опытов 15, 30, 45, 60, 90 минут без выпарки и с выпаркой под вакуумом при остаточном давлении 600-630 мм.рт.ст.

На основе полученных данных установлена степень конверсии хлорида кальция с хлоратом натрия и расход исходных компонентов при конверсии без выпарки и с выпаркой. Из таблицы 4 видно, что степень конверсии значительно зависит от температуры и повышается с ее ростом. При проведении процесса без выпарки в течение 45 минут степень конверсии при 50, 75 и 100°С составляет соответственно 11,02%, 17,40% и 24,90%, а через 60 минут при указанных температурах эти показатели достигают 13,52%, 22,40% и 31,75%. Содержание хлората кальция в растворе после конверсии при указанных температурах и продолжительности процесса 60 минут составляет 9,41%, 13,12% и 16,61% соответственно. Последующее увеличение продолжительности времени практически не приводит к повышению степени конверсии аналогично.

Таблица 4.

Зависимость константы скорости и степени конверсии от температуры и продолжительности процесса при конверсии без выпарки

Темп- ра, °С	Время, (τ), мин.	Содержание $Ca(ClO_3)_2$ в жидкой фазе, %	Степень конверсии, ($C_к$)%	Константа скорости, $K \cdot 10^{-2}$, τ^{-1}	Энергия активации, (Е), кДЖ/моль
50	15	4,75	3,57	0,243	18,984
	30	7,52	7,22	0,250	- // -
	45	9,06	11,02	0,260	- // -
	60	9,41	13,52	0,242	- // -
	среднее 0,249				
75	15	7,43	6,33	0,434	18,984
	30	9,46	12,15	0,431	- // -
	45	11,32	17,40	0,421	- // -
	60	13,12	22,40	0,422	- // -
	среднее 0,427				
100	15	8,43	9,25	0,647	18,984
	30	11,39	17,56	0,644	- // -
	45	14,05	24,90	0,637	- // -
	60	16,61	31,75	0,636	- // -
	среднее 0,641				

При проведении конверсии с выпаркой значительно ускоряется интенсивность процесса, о чем свидетельствуют данные, представленные в таблице 5. При 50°С через 45 минут удаление 15,50% воды из

реакционной смеси приводит к повышению степени конверсии до 21,69%; через 60 минут удаление 18,83% воды из реакционной смеси приводит к повышению степени конверсии до 27,74%. С повышением температуры ускоряется процесс конверсии и степень удаления воды. При продолжительности процесса 60 минут при 70°С степень конверсии и удаления воды составили соответственно 80,13% и 79,15%. При 100°С с удалением 74,32% воды степень конверсии достигает 93,68, для этого достаточно проведения конверсии в течение 30 минут.

Таблица 5.

Зависимость состава жидкой фазы и степени конверсии от температуры и степени удаления воды

Темп-ра, °К	**Время (τ), мин.**	**Содержание $Ca(ClO_3)_2$ в жидкой фазе, %**	**Степень конверсии, ($C_к$)%**	**Степень удаления воды, %**	**Константа скорости, $К \cdot 10^{-2}$, τ^{-1}**	**Энергия активации, (Е), кДЖ/моль**
50	15	4,85	7,68	7,15	0,5328	56,746
	30	7,64	15,19	11,53	0,5489	- // -
	45	10,23	21,69	15,50	0,5448	- // -
	60	12,74	27,74	18,83	0,5427	- // -
	среднее 0,542					
75	15	16,15	32,64	36,50	2,635	56,746
	30	30,09	55,11	55,87	2,671	- // -
	45	42,97	70,13	69,55	2,686	- // -
	60	54,08	80,13	79,15	2,694	- // -
	среднее 2,666					
100	2,5	9,81	20,39	17,25	9,129	56,746
	5	17,38	36,68	30,20	9,143	- // -
	7,5	24,89	50,14	40,60	9,283	- // -
	10	31,64	60,82	47,33	9,373	- // -
	15	43,16	75,56	58,25	9,399	- // -
	20	52,06	84,11	66,87	9,202	- // -
	30	63,03	93,68	74,32	9,195	- // -
	среднее 9,255					

Определение порядка реакции процесса конверсии проводили по кинетическому уравнению первого порядка:

$$K = \frac{2,303}{\tau} \cdot \lg \frac{C_0}{(C_0 - C_\tau)}$$

где С0 и Сτ – концентрации хлорида кальция соответственно в начальной стадии конверсии и за истекший промежуток времени (τ); К – константа скорости конверсии.

Согласно полученным результатам, порядок процесса конверсии хлорида кальция с хлоратом натрия равен единице. Подтверждением этого является то, что константа скорости конверсии, рассчитанная по уравнению на основе экспериментальных данных, остается практически постоянной для каждой температуры в течение первых 60 минут. Кроме того, прямолинейная зависимость $\lg(C_0 - C_\tau)$ от τ также свидетельствует о первом порядке процесса конверсии хлорида кальция с хлоратом натрия (рис. 5).

Константа скорости реакции с ростом температуры повышается, что подчиняется закону Аррениуса и подтверждается прямолинейной графической зависимостью lgK и 1/T .

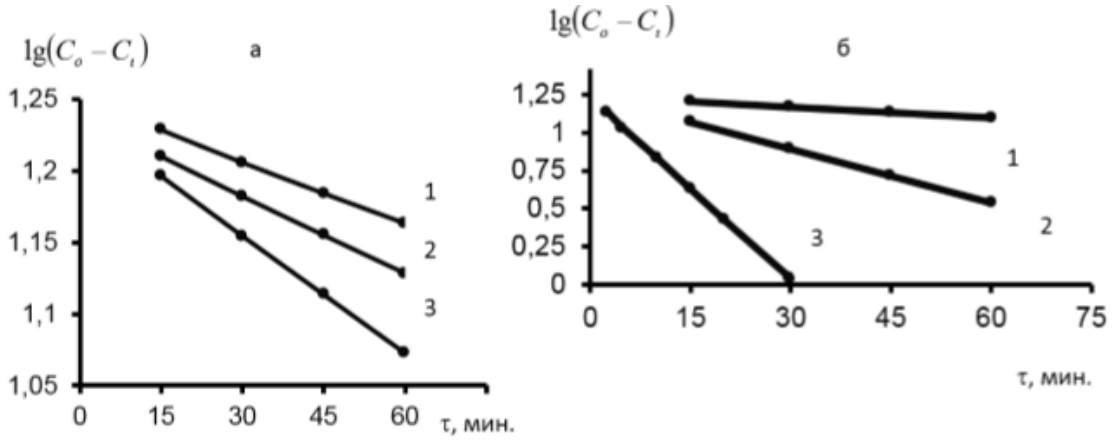

Рисунок 5. Зависимость lg(C₀-Cτ) от τ для 50 (1), 75 (2) и 100°C (3) при конверсии без выпарки (а) и с выпаркой (б)

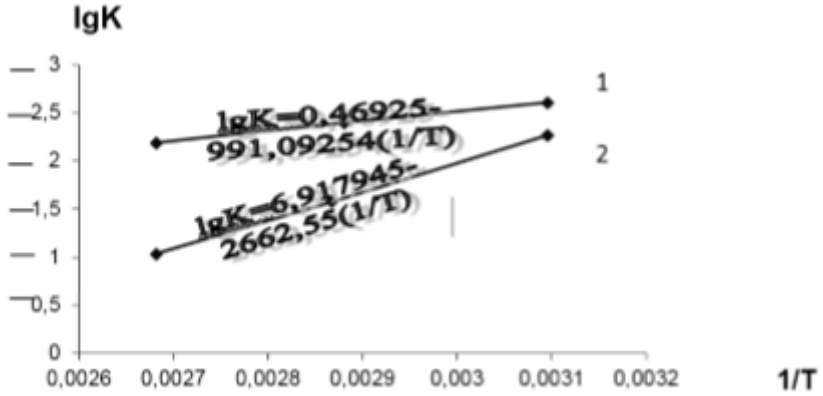

Рисунок 6. Зависимость lgK от 1/T при конверсии без выпарки (1) и с выпаркой (2)

С целью установления значений константы скорости конверсии для различных температур вычислены постоянные (K_0) в уравнении Аррениуса:

$$K = K_0 \cdot e^{\frac{E}{RT}}$$

и выведено уравнение зависимости lgK от 1/T.

Преобразуем более сложные функции в линейные. После логарифмирования уравнения получаем:

$$\lg K = \lg K_0 - \frac{E}{2,303 \cdot 1,987} \cdot \frac{1}{T}$$

С целью сокращения записи вводим новые обозначения:

$\lg K = \eta$; $\lg K_0 = a$; $b = E/2,303 \cdot 1,987 = E/4,575$; $1/T = \xi$

Получаем:

$$\eta = a - b \cdot \xi$$

Составив отношения:

$$b_{2,1} = \frac{\eta_2 - \eta_1}{\xi_1 - \xi_2};\ b_{3,2} = \frac{\eta_3 - \eta_2}{\xi_2 - \xi_3};\ b_{3,3} = \frac{\eta_3 - \eta_1}{\xi_1 - \xi_3}$$

и произведя вычисление отдельных значений «b» на основе экспериментальных данных (табл. 6), находим среднее значение b.

Расчет среднего значения a находим по формуле:

$$a = \sum\eta + b \sum\xi / 3$$

Подставляя рассчитанные величины a и b в уравнение, будем иметь:

$$\eta = 0,46925 - 991,09254 \cdot \xi$$

$$\lg K = 0,46925 - 991,09254 \cdot \frac{1}{T}$$

Значение кажущейся энергии активации (E), вычисленное по формуле $E = 4,576 \cdot b$, составило 4,53524 ккал/моль или 18,984 кДж/моль. Подставляя вычисленное значение «a» в $\lg K_0 = a$, получим:

$$\lg K_0 = 0,46925.$$

Отсюда $K_0 = 1,6714$.

Подставим значения K_0 и E, после чего эмпирическое уравнение Аррениуса при проведении конверсии без выпарки примет вид:

$$K = 1,6714 \cdot \exp\left(\frac{-4535,24}{RT}\right)$$

При проведении конверсии с выпаркой после расчетов выведено уравнение:

$$\lg K = 6,917945 - 2662,55 \cdot \frac{1}{T}$$

Значение кажущейся энергии активации (E), вычисленное по формуле E=4,576·b, составило 13,55367 ккал/моль, или 56,746 кДж/моль. Подставляя вычисленное значение «a» в $\lg K_0$=a, получим:

$$\lg K_0 = 6,9180$$

Отсюда K_0=8727000.

Подставим значения K_0 и E, после чего эмпирическое уравнение Аррениуса примет вид:

$$K = 8727000 \cdot \exp\left(\frac{-13553,67}{RT}\right)$$

Таблица 6.

Константа скорости и температурный коэффициент скорости конверсии при различных температурах

Температура, °C	Константа скорости конверсии, $K10^{-2}$ мин$^{-1}$	Температурный коэффициент скорости конверсии, (γ)
1	2	3
для конверсии без выпарки		
50	0,249	-
60	0,326	1,308
70	0,415	1,274
80	0,511	1,231
90	0,609	1,192
100	0,641	1,052
	для конверсии с выпаркой	
50	0,542	-
60	1,313	2,423
70	2,604	1,983
80	5,114	1,964
90	7,610	1,488
100	9,255	1,216

На основе уравнений рассчитаны константы скорости реакции конверсии для различных температур в интервале 50-100°C через каждые 10°K и температурный коэффициент скорости конверсии (табл. 6).

Согласно полученным данным, температурный коэффициент скорости конверсии при повышении температуры на 10°K в интервале 50-100°C повышается в 1,052-1,308 раза в случае конверсии без выпарки, а в случае с выпаркой – в 1,216-2,423 раза.

Таким образом, из результатов проведенных исследований следует, что для получения хлората кальция оптимальным является проведение конверсии хлорированного щелока с хлоратом натрия при мольном соотношении хлорида кальция и хлората натрия 1:2 в течение 30 минут при 100°C с выпаркой. Результаты исследования показали возможность получения кристаллического двухводного хлората кальция и жидкого хлорат-хлорид-кальциевого дефолианта с концентрацией хлората кальция не менее 53%. Выход продукта и степень конверсии хлорированного щелока с хлоратом натрия практически соответствуют результатам по получению кристаллического и жидкого хлорат-кальциевого дефолианта с применением чистых реагентов.

Список литературы:

1. Аносов В.Я. Начертательная геометрия в применении к химическим диаграммам тройных и четверных систем. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1949. – С. 176.
2. А.с. 142837. Содово-известковый способ получения хлорат-хлорид- кальциевого дефолианта (№ 697011/23; заявлено 09.02.1961; опубл. 15.10.1961) / С.Н. Шойхет, С.Е. Заславский, М.З. Канель // Открытия, изобретения. –1961. – № 22. – С. 61.
3. А.с. 1143691. Способ получения хлорат-хлорид-кальциевого дефолианта – (№3620951/23-26; заявлено 23.05.83.; опубл. 07.03.85) / М.Н. Набиев, Р. Шаммасов, С. Тухтаев и др. // Открытия, изобретения. – 1985. – № 9. – С. 84.
4. Бергман А.Г., Лужная Н.П. Физико-химические основы изучения и использования соляных месторождений хлорид-сульфатного типа. – М.: Изд-во АН СССР, 1951. – 232 с.

5. Здановский А.Б. Галлургия. – Л.: Химия, 1972. – 528 с.
6. Исследование процесса переработки смеси хлоридов кальция и натрия в присутствии сульфата натрия / Бешимбаев В.К., Молдабеков Б.Ш., Анарбаев А.А., Кабылбекова Б.Н. // Наука и образование Южного Казахстана. Сер. «Химия, химические технологии. Процессы и аппараты». – 2003. – № 35. – С. 85-89.
7. Перспективные направления утилизации отходов содового производства / Е.А. Михайлова, А.Я. Лобойка, В.И. Молчанов, В.А. Панасенко // Мат-лы 1-й Междунар. конф. «Сотрудничество для решения проблемы отходов» (5-6 февраля 2004 г., Харьков). – Харьков, 2004. – С. 115-116.
8. Позин М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). – Ч. II. – 4-е изд. – Л.: Химия, 1974. –1470 с.
9. Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. – М.: Химия, 1967. – 307 с.
10. Список химических и биологических средств борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками, дефолиантов и регуляторов роста растений, разрешенных для применения в сельском хозяйстве Республики Узбекистан на 2002-2006 годы. – Ташкент, 2002. – 96 с.
11. Шатов А.А., Дрямина М.А., Бадертдинов Р.Н. Возможные пути использования отходов содового производства // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. – № 5. – Т. 12. – С. 581-588.
12. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
13. Шрайбман С.С., Рейкефельд А.Г. Применение хлоратов калия, натрия, кальция. – М.-Л.: Оборонгиз, 1939. – С. 52.