

## ЛИТЕРАТУРА

1. Арутюнян Г. А., Григорян Г. О. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 10, с. 624.
2. Арутюнян Г. А., Григорян Г. О. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 11, с. 677.
3. Практикум по физической химии (под ред. С. В. Горбачева). М., Высшая школа, 1966, с. 379.
4. Каралетьянц М. Х. — Введение в теорию химических процессов. М., Высшая школа, 1970, 288 с.
5. Дроздов Б. В. — Труды II Всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии. Киев, 1949, с. 106.
6. Ротинян А. Л., Дроздов Б. В. — ЖОХ, 1949, т. 19, вып. 10, с. 1843.
7. Батунер Л. М., Позин М. Е. — Математические методы в химической технике. Л., Госхимиздат, 1963, с. 499.

*Армянский химический журнал, т. 42, № 11, стр. 688—692 (1989 г.)*

УДК 661.833:65.065.511

### ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НИТРАТА НАТРИЯ ИЗ РАСТВОРОВ С ЦЕЛЬЮ ОЧИСТКИ ОТ ПРИМЕСИ НИТРАТА КАЛЬЦИЯ

С. Р. КАСАБЯН и С. С. КАРАХАНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 II 1988

Изучены условия кристаллизации нитрата натрия с целью очистки его от примесного нитрата кальция в процессе изогидрической кристаллизации. Показано, что перемешивание при кристаллизации способствует получению мелкокристаллического продукта с меньшим включением маточного раствора. Для эффективной очистки необходимо процесс кристаллизации осуществлять при массовом соотношении примеси к основному веществу в интервале 0,025—0,12.

Рис. 2, табл. 1, библиографических ссылок 11.

При получении углекислого кальция [1], основанном на взаимодействии азотнокислого кальция и соды, получают одновременно раствор нитрата натрия. При этом раствор нитрата натрия может быть загрязнен либо ионом кальция, либо карбонатом.

Из четверной системы  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  [2] видно, что целесообразнее разделять раствор нитрата натрия, загрязненный нитратом кальция, чем содой, ввиду значительно большего поля кристаллизации соды в этой системе.

Целью настоящей работы является изучение условий кристаллизации нитрата натрия с целью очистки его от примесного нитрата кальция в процессе изогидрической кристаллизации.

Независимо от способа получения нитрата натрия процесс кристаллизации является обязательной ступенью производства [3, 4]. Особенности кристаллизации нитрата натрия подробно представлены в работе [4]. Он кристаллизуется в виде безводной соли, почти не гигроскопичен в чистом виде и хорошо растворим в воде. Судя по растворимости, а также исходя из эмпирического правила Вант-Гоффа, он

должен обладать умеренной склонностью к образованию пересыщенных растворов [5]. Значения предельных абсолютных пересыщений растворов нитрата натрия в температурном интервале 20—80° заключены в пределах 4,4—3,3 г/100 г H<sub>2</sub>O.

Известно [6], что при изогидрической кристаллизации увеличение скорости охлаждения увеличивает скорость образования кристаллических зародышей и скорость роста кристаллов, но при этом получается мелкокристаллический продукт. С повышением начальной температуры кристаллизации раствора размер зерен возрастает, т. е. скорость роста кристаллов начинает несколько обгонять скорость образования зародышей [7].

Указывают также [5], что переход от кристаллизации в покое к кристаллизации с размешиванием раствора, а также повышение интенсивности перемешивания ведут к систематическому уменьшению содержания неизоморфных примесей в продукте, причем большая часть маточного раствора с содержащимися в нем примесями сосредоточена на поверхности полученных кристаллов. Чем меньше размер кристаллов, тем больше их удельная поверхность и, следовательно, больше маточного раствора приходится на единицу массы кристаллов. К тому же мелкокристаллический продукт значительно труднее отделяется от раствора, поскольку он обладает большим удельным сопротивлением фильтрации. Поэтому целесообразно разделять суспензию на центрифуге [5].

В работах [8, 9] показано, что введение затравки мало влияет на процесс кристаллизации нитрата натрия.

В отличие от нитрата натрия нитрат кальция кристаллизуется в виде нескольких кристаллогидратов, легко образует пересыщенные растворы, т. е. он относится к труднокристаллизующимся солям [4]. По способности неорганических солей к образованию пересыщенных растворов [5] нитрат натрия относится к I группе, а нитрат кальция—к VI группе (стабильность пересыщенных растворов возрастает от I к VI группе).

Исходя из вышеизложенного представляется возможным изучить разделение примесного Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> от NaNO<sub>3</sub> путем изогидрической кристаллизации.

Растворы нитрата натрия с содержанием NaNO<sub>3</sub> 160—175 и нитрата кальция от 1,5 до 37,1 г/л выпаривались при 100° до получения раствора, близкого к насыщению. После этого проводилась изогидрическая кристаллизация путем охлаждения раствора до 25°, как без перемешивания, так и с перемешиванием на магнитной мешалке в течение 1 ч. Полученные кристаллы отделялись от маточного раствора на центрифуге со скоростью 2000 об/мин в течение 15 мин.

Анализ растворов и кристаллического продукта проводился известными методами: Na определялся пламенно-фотометрическим методом, Ca—трилонометрическим титрованием [10]. В таблице представлены результаты экспериментов.

При кристаллизации с перемешиванием получается мелкокристаллический продукт с размерами кристаллов 65—85 × 85—160 мкм, а

без перемешивания—крупнокристаллический агрегированный продукт с размерами агрегатов 500—850 мкм и более. Во втором случае содержание влаги в кристаллах выше, что свидетельствует о большем включении маточного раствора в агрегаты. Из рис. 1 видно, что при малом соотношении  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{NaNO}_3$  исх. кривые 1 и 2 мало отличаются друг от друга, но с увеличением этого соотношения перемешивание более существенно сказывается на переходе примеси в маточный раствор, по сравнению с кристаллизацией в покое.

Таблица

Состав исходных растворов и продуктов кристаллизации растворов нитрата натрия

Состав исходного раствора			Кристаллизация без перемешивания			Кристаллизация с перемешиванием		
$\text{NaNO}_3$ , г/л	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , г/л	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , %	состав кристаллов, масс. %		$K_{\text{кр}}$	состав кристаллов, масс. %		$K_{\text{кр}}$
			$\text{NaNO}_3$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$		$\text{NaNO}_3$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	
166,0	1,5	0,13	98,72	0,055	16	98,72	0,055	16
175,5	3,36	0,29	98,55	0,102	18,4	99,78	0,094	20,2
175,5	4,76	0,41	99,78	0,144	18,8	99,78	0,094	28,8
173,4	10,91	0,95	98,95	0,246	25,0	98,55	0,219	28,2
170,0	18,45	1,60	99,78	0,480	22,6	99,78	0,390	27,8
164,2	27,06	2,35	99,77	0,841	19,5	99,77	0,635	25,9
160,2	37,1	3,23	98,55	2,316	9,8	—	—	—

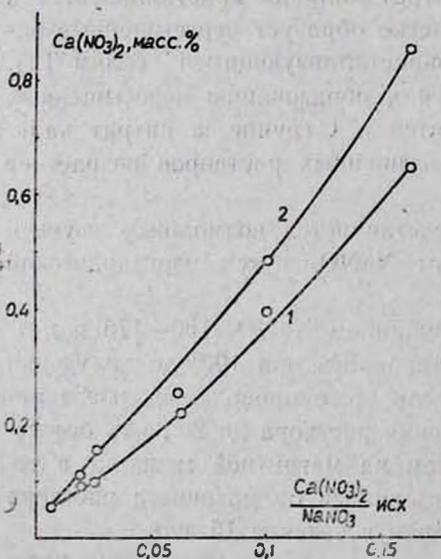


Рис. 1. Зависимость содержания нитрата кальция в кристаллах  $\text{NaNO}_3$  от соотношения  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{NaNO}_3$  в исходном растворе: 1—с перемешиванием, 2—без перемешивания.

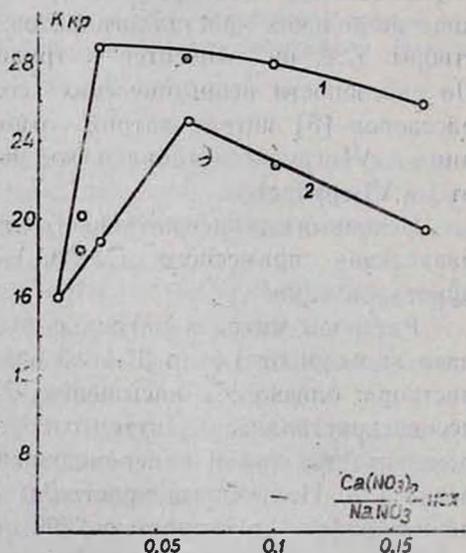


Рис. 2. Зависимость коэффициента очистки кристаллов от соотношения  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{NaNO}_3$  в исходном растворе: 1—с перемешиванием, 2—без перемешивания.

Рассчитаны величины коэффициента очистки кристаллов ( $K_{кр}$ ) на основании непосредственных анализов исходного раствора и кристаллического продукта [11]:

$$K_{кр} = \frac{a_{исх}}{c_{исх}} : \frac{a_{кр}}{c_{кр}},$$

где  $a_{исх}$  — концентрация в исходном растворе  $[Ca(NO_3)_2]$ ,  $c_{исх}$  — концентрация в исходном растворе  $[NaNO_3]$ ,  $a_{кр}$  — концентрация в кристаллическом продукте  $[Ca(NO_3)_2]$ ,  $c_{кр}$  — концентрация в кристаллическом продукте  $[NaNO_3]$ .

Ход кривых, представленных на рис. 2, говорит о том, что наиболее эффективная очистка продукта от примеси достигается при соотношении  $Ca(NO_3)_2/NaNO_3$  исх. в пределах 0,025—0,12. Отметим также, что  $K_{кр}$  при перемешивании раствора на всем изученном участке лежит выше кривой без перемешивания, что еще раз подтверждает положительное влияние перемешивания на процесс очистки.

Таким образом, для эффективного осуществления процесса очистки нитрата натрия от нитрата кальция при изогидрической кристаллизации необходимо процесс кристаллизации осуществлять при перемешивании и поддерживать в исходном растворе массовое соотношение примеси к основному веществу в интервале 0,025—0,12.

## ՆԱՏՐՈՒՄԻ ՆԻՏՐԱՏԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՆԻՏՐԱՏԻ ԽՍՈՆՈՒՐԴԻ ՄԱՔՐՄԱՆ ՆՊԱՏԱԿՈՎ

Ս. Ռ. ԴԱՍԱԲՅԱՆ և Ս. Ս. ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ

Իզոհիդրիկ բյուրեղացման պրոցեսում կալցիումի նիտրատի խառնուրդներից մաքրելու նպատակով ուսումնասիրվել են նատրիումի նիտրատի բյուրեղացման պայմանները:

Ցույց է տրված, որ եթե բյուրեղացումը տարվել է խառնելով, ապա դա նպաստել է մանրաբյուրեղ ելանյութի ստացմանը՝ մայր լուծույթի քիչ պարունակությամբ: Մաքրումը ավելի է ֆեկտիվ իրազործելու համար անհրաժեշտ է բյուրեղացման պրոցեսը կատարել այնպես, որպեսզի խառնուրդի և հիմնական նյութի մասսայական հարաբերությունը ընդգրկվի 0,025—0,12 ինտերվալում:

## A STUDY OF SODIUM NITRATE CRYSTALLIZATION AS A REMOVING TECHNIQUE FOR CALCIUM NITRATE IMPURITIES

S. R. KASABIAN and S. S. KARAKHANIAN

The conditions of crystallization of sodium nitrate in order to remove the impurities of calcium nitrate in the process of isohydric crystallization have been investigated. It has been shown that the agitation throughout the crystallization promotes the formation of fine crystalline product with small insertion of mother liquor. The effective purification takes place at 0,025—0,12 proportion range of impurity weight to the main compound weight.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Авт. свид. 988772 (1982), СССР/Караханян С. С., Киракосян Р. М., Саямян Э. А., Егиазарян Дж. П., Мирзоян Г. Т. — Бюлл. изобр. 1983, № 2.
2. Караханян С. С., Саямян Э. А., Егиазарян Дж. П., Карапетян Т. И., Мирзоян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 4, с. 252.
3. Позин М. Е. — Технология минеральных солей. Л., Химия, т. II, 1970, 1556 с.
4. Хамский Е. В. — Кристаллизация в химической промышленности. М., Химия, 1979, 342 с.
5. Матусевич Л. Н. — Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М., Химия, 1968, с. 304.
6. Матусевич Л. Н., Блинова Н. П. — ЖПХ, 1964, т. 37, № 10, с. 2310.
7. Матусевич Л. Н., Блинова Н. П. — ЖПХ, 1964, т. 37, № 4, с. 710.
8. Матусевич Л. Н. — ЖПХ, 1961, т. 34, № 5, с. 986.
9. Матусевич Л. Н. — ЖПХ, 1962, т. 35, № 8, с. 1640.
10. Пономарев А. И. — Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М., АН СССР, 1961, 412 с.
11. Степин Б. Д., Горштейн И. Г., Блюм Г. Э., Курдюмов Г. М., Оглоблина И. П. — Методы получения особо чистых неорганических веществ. Л., Химия, 1963, 479 с.

*Армянский химический журнал, т. 42, № 11, стр. 692—696 (1989 г.)*

УДК 536.21:666.192

### ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ КРЕМНИЯ ОКСИДА (IV) ПЕРЕРАБОТАННОГО С ЦЕЛЬЮ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

А. А. ВАРУЖАНЯН, Г. Г. МАНУКЯН, И. К. ЕРМОЛАЕВ и И. В. ТАЛАЕВ

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 II 1987

Исследована теплопроводность кремния оксида (IV) переработанного с целью интенсификации процесса его получения. Показано, что с ростом температуры теплопроводность материала возрастает, обуславливая спекание частиц. Проведенные исследования подтверждают правильность закономерности изменения значения  $\lambda$  от  $t$  и дают возможность выявить корреляцию теплопроводности, объемной массы и температуры спекания с происходящими структурными изменениями.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 9.

Использование кремния оксида (IV) переработанного (КОП) особой чистоты, получаемого по методу [1], в производстве оптических и жаропрочных кварцевых стекол приобретает все большее значение.

Диоксид кремния, получаемый из метасиликата натрия, представляет собой полидисперсный порошок с развитой микропористой и удельной поверхностью, что делает материал технологически не пригодным. С целью придания полидисперсному диоксиду кремния необходимых качеств, требуемых в оптическом и кварцевом стекловарении, необходима его дальнейшая переработка.

Процесс переработки, который заключается в тепловой обработке при различных режимах, приводит к образованию КОП с кристалли-