

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
имени Н.С.КУРНАКОВА

---

На правах рукописи

ЗАЙЦЕВА ЛЮДМИЛА АРКАДЬЕВНА

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ  
В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТА  
НАТРИЯ И СЕРНОЙ КИСЛОТЫ.

02.00.04 - физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

МОСКВА - 1989

Работа выполнена в лаборатории химии и технологии природных солей Ордена Ленина Института общей и неорганической химии имени Н.С.Курнакова АН СССР и в лаборатории вискозной текстильной нити НПО "Химволокно".

Научные руководители: Заслуженный деятель науки и техники РСФСР, доктор химических наук, профессор  
ЛЕПЕШКОВ ИВАН НИКОЛОВИЧ

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник  
ИВАНОВ АЛЕКСАНДР АЛЕКСЕЕВИЧ

Официальные оппоненты: Доктор технических наук, профессор  
ФИНГЕР ГЕОРГИЙ ГЕОРГИЕВИЧ

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник  
РОДНИКОВА МАРГАРИТА НИКОЛАЕВНА


Ведущая организация: Институт химии неводных растворов  
АН СССР г.Иваново /ИХНР/

Защита диссертации состоится 2 марта 1989 г.  
в 10 часов на заседании Специализированного Совета К 002.37.02  
в Ордена Ленина институте общей и неорганической химии  
имени Н.С.Курнакова АН СССР.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР/Москва, Ленинский просп., 31 /.

Ваши отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: П17907, ГСП-I, Москва, В-71, Ленинский проспект, 31. ИОНХ АН СССР, ученому секретарю Совета.

Автореферат разослан 24 января 1989 г.

Ученый секретарь Специализированного  
Совета, кандидат химических наук  Э.Г.Жуков.



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Многокомпонентные водные сернокислотные растворы образуются или используются во многих современных промышленных производствах. Например, при сернокислотном вскрытии минерального сырья с целью извлечения различных ценных компонентов, в производстве вязкозных волокон и нитей и других химических производствах, связанных с нейтрализацией щелочных объектов. В связи с этим проблема обеспечения промышленности надежными данными по свойствам этих растворов и растворимости в них различных компонентов является актуальной задачей физической химии.

Исследования методами физико-химического анализа фазовых равновесий и свойств растворов систем  $X - Na_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ , где  $X = ZnSO_4, MgSO_4, CO(NH_2)_2$ , которые моделируют растворы осадительных ванн вязкозного производства, необходимы для обоснования возможности замены цинка на другие компоненты и регенерации отработанных технологических растворов, т.е. выделения избытка сульфата натрия, накапливающегося в результате нейтрализации формирующейся вязкозной нити серной кислотой. Одними из основных реагентов в различных гомогенных и гетерогенных процессах, протекающих с участием сернокислотных растворов, являются протоны, поэтому чрезвычайно важны данные о состоянии и подвижности протонов в многокомпонентных сернокислотных растворах.

Исследования фазовых равновесий в водно-электролитных системах являются традиционными для физико-химического анализа. Кроме этого, структурные перестройки в жидкой фазе этих систем вызывают изменения вида зависимостей физико-химических свойств от состава. Это позволяет фиксировать смену характера молекулярных взаимодействий и строения растворов в водно-электролитных системах путем исследования диаграмм состав-свойство.

БИБЛИОТЕКА

ХИМИЧЕСКОЕ НАУЧНОЕ ЦЕНТРАЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ АН СССР

Москва ГСП-3 125080 Д. Ленинский пр-кт 31

Цель работы. Необходимость в экспериментальных данных по фазовым равновесиям, свойствам и структуре водных растворов в сернокислотных системах продиктовала постановку следующих конкретных задач:

- Изучение фазовых равновесий в четырехкомпонентных системах на основе сульфата натрия и серной кислоты, содержащих сульфаты цинка, магния или мочевины при различных температурах; установление оптимальных условий кристаллизации исходных и образуемых соединений;

- Систематическое исследование свойств водных растворов, в частности электропроводности, при последовательном переходе от двух- к трех- и четырехкомпонентным системам;

- Определение в многокомпонентных водных растворах электролитов концентрационных /структурных/ областей с различной подвижностью протонов;

- Обоснование возможности замены в осадительных ваннах вискозного производства цинка на магний.

Научная новизна. Изучена растворимость компонентов в системах  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при 15, 25, 50°C, выделены области кристаллизации и идентифицированы твердые фазы.

Впервые получены экспериментальные данные и выявлены общие закономерности изменения электропроводности в четырехкомпонентных системах вода-три электролита, определен вид поверхностей с равными и максимальными значениями удельной электропроводности и отклонения этих значений от аддитивности.

Показано, что энергии активации электропроводности в неконцентрированных сернокислотных растворах сульфатов натрия, магния, цинка и алюминия аномально низки и ниже энергий активации растворов серной кислоты, что объясняется особенностями



аномальной подвижности протонов в этих растворах.

Предлагается для рационального выбора составов осадительных ванн вискозного производства область растворов с разрушенной структурой воды и пониженной подвижностью протонов.

Практическая значимость работы. На основании полученных экспериментальных данных показано, что добавки мочевины в технологические растворы способствуют кристаллизации сульфата натрия в виде безводного продукта, а при замене сульфата цинка на сульфат магния в растворах осадительных ванн можно проводить кристаллизацию сульфата натрия в процессе регенерации на действующем оборудовании.

Рекомендуется замена в осадительной ванне вискозного производства дефицитного, токсичного и дорогостоящего цинка на магний, что подтверждено актом опытно-промышленной проверки.

Экспериментальные значения растворимости могут использоваться в качестве справочных, а данные по электропроводности в качестве рекомендованных справочных данных в системе ГСССД.

Численные данные по удельной электропроводности растворов необходимы для автоматического контроля составов технологических сред.

Работа выполнялась в соответствии с координационным планом АН СССР по направлению неорганической химии и планом НИР ИОНХ АН СССР им. Н.С.Курнакова № 0.1.86.00433II государственной регистрации.

Публикации. По теме диссертации опубликовано II печатных работ, из них 7 статей, 4 тезисов докладов на Всесоюзных и отраслевых конференциях.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на научной конференции молодых ученых ИОНХ АН СССР им.Н.С.Курнакова /1987 г./, на отраслевой научно-технической конференции "Пробле-

мы совершенствования технологических процессов получения химических волокон и нитей" /г.Мытищи, 1988 г./, на УП Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу /г.Фрунзе, 1988 г./, на ежегодном научном коллоквиуме лаборатории химии и технологии природных солей ИОНХ АН СССР /1985-1988 г.г./.

Объем работы. Диссертационная работа объемом 165 страниц состоит из введения, восьми глав, выводов, приложения и включает 39 рисунков, 23 таблицы. Список литературы содержит 155 наименовани работ отечественных и зарубежных авторов.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Первая глава посвящена обзору литературного материала по растворам осадительных ванн вискозного производства. В обзоре освещена роль каждого из основных компонентов этих растворов, обсуждаются проведенные исследования по влиянию различных составов на процесс формирования и подходы к выбору оптимального состава. Представлены перспективные направления замены сульфата цинка на другие компоненты и способы регенерации отработанных технологических растворов. Кроме того представлен обзор литературы по свойствам водных многокомпонентных сернокислотных растворов.

Вторая глава - исходные вещества и методы исследования.

Изучение фазовых равновесий в системах проводили методом изотермической растворимости. Состав жидких и твердых фаз устанавливали с помощью химического анализа. Для идентификации твердых фаз применяли методы: "остатков" Скрейнемакерса, рентгенофазового и кристаллооптического анализа.

Содержание магния, цинка, алюминия, сульфат-иона, а также азота мочевины определяли по стандартным методикам, натрия - пламеннофотометрическим методом.

Рентгенофазовый анализ проводили методом порошка на дифрак-



тометре ДРОН-1,0 на медном излучении с никелевым фильтром.

Показатели преломления определяли иммерсионным методом с помощью набора преломляющих жидкостей на поляризационном микроскопе МИН-4.

Плотность растворов определяли пикнометрически в кварцевом пикнометре с притертым капилляром.

Вязкость растворов определяли на вискозиметре Оствальда.

Измерение электропроводности растворов проводили в U-образных стеклянных ячейках с платиновыми электродами, используя автоматический мост переменного тока с цифровым отсчетом Р 5016.

ИК-спектры поглощения записывали на двухлучевом спектрофотометре UR-20 /твердые образцы в виде суспензии в вазелиновом масле, растворы снимали в кюветах с окнами из KRS /.

Исследования проводили при температурах:

15°C - температура кристаллизации сульфата натрия;

25°C - стандартная температура;

50°C - температура осадительной ванны и "горячей" кристаллизации сульфата натрия.

В третьей главе представлены результаты исследования фазовых равновесий в системах на основе сульфата натрия и серной кислоты, содержащих мочевины.

Система  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при 25°C имеет три ветви кристаллизации:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ .

При изучении растворимости в системе  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при 25°C определены области кристаллизации семи твердых фаз:  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ,  $2 \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ .

Практический интерес представляют области кристаллизации  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Установлено, что, если добавление серной кислоты резко увеличивает растворимость кристаллогидрата и

практически не влияет на растворимость  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , то добавки мочевины, наоборот, не влияют на растворимость  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и снижают растворимость  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Причем, высаливающее действие мочевины в четырехкомпонентной системе перекрывает действие серной кислоты. Добавки мочевины приводят к смещению температурной точки перехода кристаллогидрата в безводный сульфат натрия и расширению области кристаллизации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  по сравнению с трехкомпонентной системой. Это самая обширная область на диаграмме растворимости, которая существует даже в отсутствие серной кислоты.

Исследование растворимости в системе  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  по изоконцентрате I масс.% мочевины при температурах 15, 25, 50°C показало, что добавка мочевины при 50°C не изменяет растворимость сульфата натрия, а при 25°C - снижает. При 15°C появляется в присутствии мочевины ветвь безводного сульфата натрия, а анализ кристаллов  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , полученных при этой температуре из растворов при перемешивании, показал, что добавки мочевины способствуют образованию более крупных кристаллов. А образование крупнозернистого продукта способствует увеличению выхода товарного сульфата натрия, позволяет значительно ускорить и удешевить проведение последующих технологических операций - центрифугирования, промывки и сушки.

В четвертой главе представлены результаты исследования фазовых равновесий и твердых фаз в системах на основе сульфата натрия и серной кислоты, содержащих сульфаты цинка и магния.

Система  $\text{MgSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при 25°C изучена в полном объеме, определены области кристаллизации одиннадцати твердых фаз:  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaHSO}_4$ ,  $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , а также область жидкой серной кислоты. Идентификацию твердых фаз проводили химическим, рентгенофазовым



и кристаллооптическим методами анализа.

В отличие от описанных в литературе твердых фаз, которые образуются в пограничных трехкомпонентных системах при 25°C, в четырехкомпонентной системе появляются дополнительно еще две твердые фазы  $MgSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 2H_2O$  /левеит/ и  $3Na_2SO_4 \cdot MgSO_4$  /вантгофит/, благодаря сильному дегидратирующему действию серной кислоты. Без серной кислоты нижний температурный предел существования левеита 43°C, а вантгофита 57°C. В данной системе их образование отмечается при 25°C.

Изучение растворимости в двух четырехкомпонентных системах  $MeSO_4 - Na_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ , где  $Me = Mg, Zn$ , в равных условиях по изоконцентраатам серной кислоты 5, 10, 15 масс.% при 15, 25 и 50°C и идентификация твердых фаз показали, что области кристаллизации  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  и  $Na_2SO_4$  в той и другой системах практически одинаковы. Присутствие сульфатов цинка или магния не изменяет растворимости  $Na_2SO_4$  при 50°C, а при 25 и 15°C - способствует увеличению растворимости как  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ , так и  $Na_2SO_4$ . Аналогия влияния сульфатов цинка и магния на растворимость сульфата натрия в изученных системах позволяет предположить возможность проведения кристаллизации сульфата натрия в процессе регенерации технологических растворов при замене цинка на магний на действующем оборудовании.

Пятая глава посвящена исследованию свойств водных растворов сульфатов магния, цинка и алюминия в широкой области концентраций при 25 и 50°C. Получены данные по плотности, вязкости и электропроводности этих растворов.

Плотность растворов сульфатов магния, цинка и алюминия увеличивается с ростом концентрации практически линейно, а вязкость этих растворов резко увеличивается в области концентрированных растворов, особенно при 25°C.

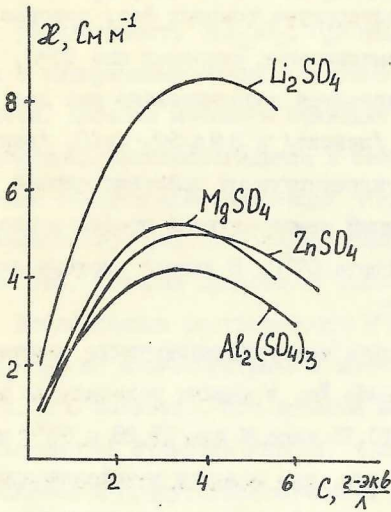


Рис.1 Изотермы удельной электропроводности водных растворов сульфатов при  $25^\circ\text{C}$ .

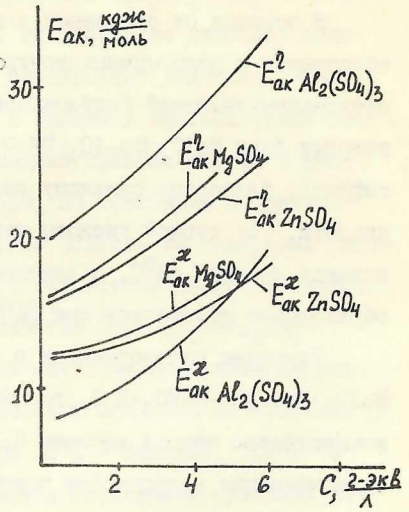


Рис.2 Энергии активации электропроводности и вязкости водных растворов сульфатов.

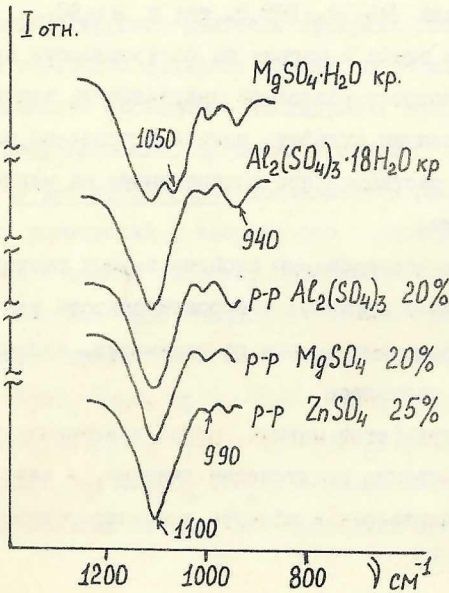


Рис.3 ИК-спектры растворов и кристаллов.



Изотермы удельной электропроводности характеризуются максимумами /рис. I, табл. I, данные для  $Li_2SO_4$  взяты из литературы/, причем, при переходе от  $Li$  к  $Al$  происходит сдвиг максимума в сторону меньших концентраций соли, величины  $\mathcal{E}$  при этом уменьшаются.

Таблица I

Параметры максимумов на изотермах удельной электропроводности растворов и гидратные числа катионов.

Соединение	25°C			50°C		
	Концентрация, мол. %	$\mathcal{E}_{max}$ , См м <sup>-1</sup>	$\eta$ , мо-ли H <sub>2</sub> O на катион	Концентрация, мол. %	$\mathcal{E}_{max}$ , См м <sup>-1</sup>	$\eta$ , мо-ли H <sub>2</sub> O на катион
$Li_2SO_4$	3,80	8,51	9,65	4,20	13,6	8,41
$Na_2SO_4$	4,50	12,8	7,61	5,30	22,0	5,93
$MgSO_4$	2,93	5,17	27,13	3,40	9,04	22,35
$ZnSO_4$	3,30	5,56	23,30	3,83	8,87	19,11
$Al_2(SO_4)_3$	1,05	4,23	38,12	1,05	6,34	38,12
$H_2SO_4$	7,50	82,5	6,33	8,50	III,0	4,76

Концентрациям максимума на изотермах удельной электропроводности соответствует переходная область, при которой происходит изменение структуры раствора от водоподобной к расплавоподобной. Этим концентрациям отвечает такое состояние раствора, когда вся вода в растворе связана ионами. Расчет гидратных чисел  $\eta$ , табл. I/ катионов по этой модели с учетом данных о координационном числе  $SO_4^{2-}$  равном 6 показывает, что гидратационные числа возрастают с увеличением заряда катиона.

Расчет энергий активации электропроводности  $E_{ак}^{\mathcal{E}}$  и вязкости  $E_{ак}^{\eta}$  по уравнению Аррениуса для интервала температур 25 -

50°C показал /рис.2/, что  $E_{ак}^x$  и  $E_{ак}^y$  растворов  $MgSO_4$  и  $ZnSO_4$  близки. Разбавленные растворы сульфата алюминия имеют аномально низкую  $E_{ак}^x$ , что можно объяснить гидролизом, в результате которого образуются протоны, обладающие аномально низкими энергиями активации.

Анализ спектральных характеристик водных растворов сульфатов позволил установить, что ион  $SO_4^{2-}$  не входит в ближнее окружение катиона в широкой области концентраций, т.к. не происходит расщепления полосы антисимметричных валентных колебаний  $\nu_3 \sim 1100 \text{ см}^{-1}$ , как это наблюдается для кристаллогидрата  $MgSO_4 \cdot H_2O$  /рис.3/.

Шестая глава посвящена исследованию электропроводности в трехкомпонентных системах вода-два электролита при 25° и 50°C в широкой области концентраций, обсуждается форма изотермической поверхности удельной электропроводности, отклонения удельной электропроводности от аддитивности, приводятся данные энергий активации электропроводности.

Анализ данных по электропроводности в различных сечениях систем вода-два электролита показал, что наиболее информативно определять электропроводность в сечениях с постоянным отношением электролитов, что позволяет непрерывно перейти от одной пограничной кривой вода-электролит I ко второй - вода-электролит II.

Получены экспериментальные данные по электропроводности в системах  $MgSO_4-Na_2SO_4-H_2O$ ,  $MgSO_4-H_2SO_4-H_2O$ ,  $ZnSO_4-H_2SO_4-H_2O$ ,  $Al_2(SO_4)_3-H_2SO_4-H_2O$  при 25 и 50°C, на основании которых построены поверхности удельной электропроводности этих систем, одна из которых представлена на рис.4.

Изотермы удельной электропроводности в сечениях с постоянным отношением электролитов изученных систем характеризуются максимумами, как и в бинарных системах /глава 5/, причем значения  $\mathcal{E}_{max}$



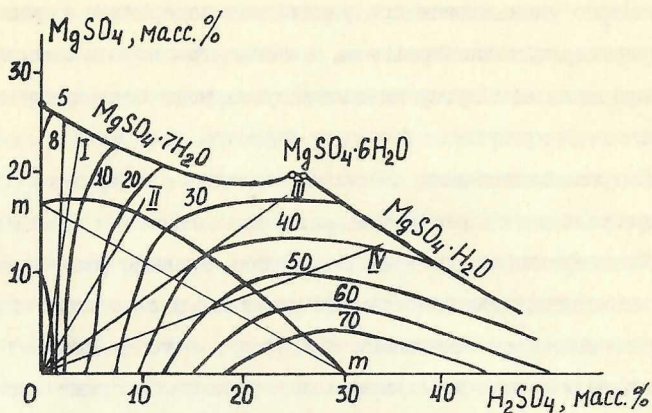


Рис.4 Изотермическая поверхность удельной электропроводности растворов системы  $MgSO_4-H_2SO_4-H_2O$  при  $25^\circ C$ . Цифрами у изолиний обозначены значения удельной электропроводности в  $См\ м^{-1}$ .  $m - m$  - линия максимумов.

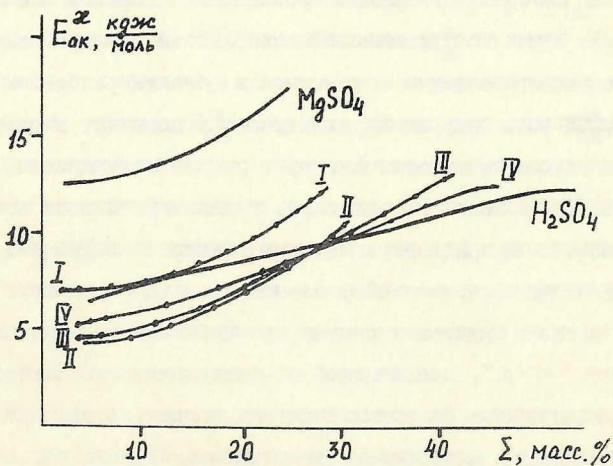


Рис.5 Энергии активации электропроводности растворов I-IV системы  $MgSO_4-H_2SO_4-H_2O$ , рассчитанные в интервале температур  $25-50^\circ C$ .

закономерно уменьшаются при увеличении содержания в растворах менее проводящих электролитов, а концентрации максимумов сдвигаются при этом в сторону меньшего суммарного содержания электролитов.

В трехкомпонентных системах вода-два электролита удельную электропроводность растворов можно представить в виде изотермической поверхности, которая ограничена кривыми растворимости. Удельная электропроводность изображается в виде изокодукт (линий с постоянными значениями  $\kappa$ ), форма которых зависит от различия в величинах проводимости пограничных бинарных систем (это различие удобно выразить отношением  $\kappa_{1\max} / \kappa_{2\max}$ , где  $\kappa_{1\max}$  и  $\kappa_{2\max}$  - значения удельной электропроводности в максимумах). Отношение  $\kappa_{1\max} / \kappa_{2\max}$  определяет наклон поверхности удельной электропроводности от более проводящей бинарной системы (на рис. 4 от системы  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ) к менее проводящей (на рис. 4 к системе  $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ). Форма изотермической поверхности удельной электропроводности свидетельствует о том, что в области разбавленных растворов увеличение содержания электролитов повышает электропроводность системы, чему свидетельствует подъем поверхности, затем достигаются максимальные значения, и дальнейший рост концентраций электролитов приводит к падению электропроводности. Формы изотермических поверхностей удельной электропроводности при 25 и 50°C для всех изученных систем принципиально одинаковы.

Линии "m - m", соединяющей концентрации, соответствующие  $\kappa_{\max}$  в пограничных бинарных системах, и проходящей через максимумы в сечениях с постоянным отношением электролитов, соответствует переходная область концентраций, разделяющая всю область жидких растворов в трехкомпонентных системах на две структурные зоны. Линия "m - m", полученная экспериментально, сильно смещена в область более концентрированных растворов от линии, соединяю-



щей максимумы в пограничных бинарных системах.

Дополнительную информацию о взаимодействиях в растворах можно получить, рассматривая сечения с постоянным содержанием воды, т.е. отклонения значений удельной электропроводности смешанных растворов от аддитивной прямой, соединяющей эти значения в пограничных системах. В изученных сернокислотных системах отклонения от аддитивности отрицательные, что можно объяснить, во-первых, влиянием добавок сульфатов на снижение степени диссоциации серной кислоты, во-вторых, влиянием гидратации катионов на подвижность протонов в растворе. Положительно гидратированные  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  уменьшают подвижность ближайших молекул воды и возможность их ориентации, способствующей перескоку протонов, что приводит к снижению проводимости по сравнению с аддитивной.

Расчет энергий активации электропроводности  $/E_{ак}^{\mathcal{E}}/$  для интервала температур 25-50°C показал, что  $E_{ак}^{\mathcal{E}}$  во всех изученных сернокислотных системах в области разбавленных растворов аномально низки, причем,  $E_{ак}^{\mathcal{E}}$  смешанных растворов ниже  $E_{ак}^{\mathcal{E}}$ , вычисленной для серной кислоты / на рис.5 показаны энергии активации электропроводности растворов изученных сечений I, II, III, IV системы  $MgSO_4-H_2SO_4-H_2O/$ . В области концентрированных растворов аномальный характер  $E_{ак}^{\mathcal{E}}$  исчезает и намечается нормальный вид зависимости  $E_{ак}^{\mathcal{E}}$  при переходе от растворов серной кислоты к растворам сульфатов магния, цинка и алюминия.

В отличие от сернокислотных растворов, в растворах системы  $MgSO_4-Na_2SO_4-H_2O$ , наблюдаются минимальные отклонения от аддитивности значений удельной электропроводности и нет аномалий в зависимости  $E_{ак}^{\mathcal{E}}$  от состава смешанных растворов.

Седьмая глава посвящена изучению электропроводности в четырехкомпонентных системах вода-три электролита, приведены экспе-

риментальные данные по электропроводности в системе  $MgSO_4$ - $Na_2SO_4$ - $H_2SO_4$ - $H_2O$  при 25 и 50°C, построены изотермические поверхности с равными и максимальными значениями удельной электропроводности в этой системе.

В четырехкомпонентных системах вода-три электролита электропроводность определяется в сечениях с постоянным отношением двух каких-либо электролитов, что позволяет непрерывно перейти от одной пограничной тройной системы к другой.

В тетраэдре составов четырехкомпонентной системы можно изобразить поверхности с равными значениями электропроводности /изокондукты/ и поверхности, в которых удельная электропроводность по разрезам имеет максимальные значения при постоянной температуре. В зависимости от соотношения величин  $\chi$  в бинарных системах вода-электролит может наблюдаться различный вид этих поверхностей. Рассматриваются возможные варианты изменения вида поверхностей с одинаковыми значениями удельной электропроводности в системах А-В-С- $H_2O$ :

- 1)  $\chi_{\max}^A = \chi_{\max}^B = \chi_{\max}^C$ ;
- 2)  $\chi_{\max}^A = \chi_{\max}^B < \chi_{\max}^C$ ;
- 3)  $\chi_{\max}^A < \chi_{\max}^B \ll \chi_{\max}^C$

Электропроводность в системе  $MgSO_4$ - $Na_2SO_4$ - $H_2SO_4$ - $H_2O$  определена при 25 и 50°C. Анализ данных по трехкомпонентным системам показал, что для характеристики изменений электропроводности от состава в четырехкомпонентной системе, в которой  $\chi_{\max}^{MgSO_4} < \chi_{\max}^{Na_2SO_4} \ll \chi_{\max}^{H_2SO_4}$ , необходимо экспериментально определить электропроводность в сечении с постоянным отношением  $Na_2SO_4 : MgSO_4$ , что позволяет непрерывно перейти от системы  $MgSO_4$ - $H_2SO_4$ - $H_2O$  к  $Na_2SO_4$ - $H_2SO_4$ - $H_2O$ . Было выбрано сечение с мольным соотношением  $Na_2SO_4 : MgSO_4 = 0,9$ , как наиболее информативное с учетом данных по растворимости /глава 4/. Изучение электропроводности в этом сечении



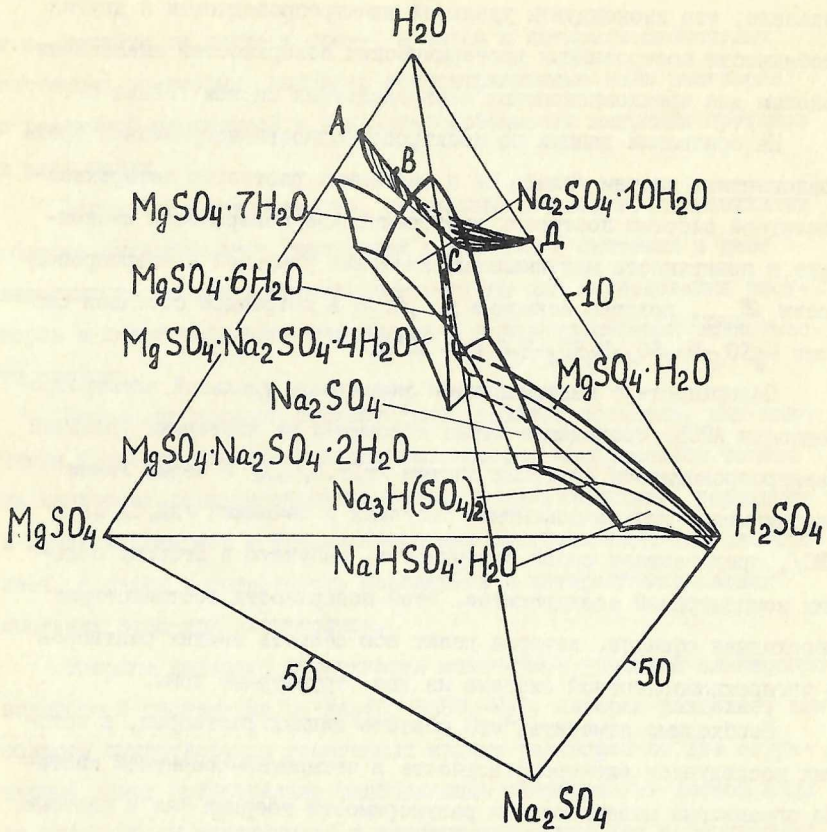


Рис.6 Пространственная диаграмма растворимости и поверхность ABCD, соответствующая максимальным значениям удельной электропроводности  $\kappa_{\max}$ , системы  $\text{MgSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ .

показало, что изопродукты удельной электропроводности и другие особенности построенных изотермических поверхностей аналогичны таковым для трехкомпонентных сернокислотных систем /глава 6/.

На основании данных по электропроводности пограничных трехкомпонентных систем /глава 6/ и смешанных растворов четырехкомпонентной системы построены изотермические поверхности изопродукт и поверхность максимальных значений удельной электропроводности  $\mathcal{K}_{\max}$ , которая показана на рис.6 в тетраэдре составов системы  $MgSO_4-Na_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$  при  $25^\circ C$ .

Поверхность с максимальными значениями удельной электропроводности ABCD, проходящая через максимумы на изотермах удельной электропроводности бинарных систем /т.т.А,С,Д/ и через линии максимумов в трехкомпонентных системах и сечениях /АД,СД,ВД и АВС/, представляет собой поверхность, выпуклую в сторону больших концентраций электролитов. Этой поверхности соответствует переходная область, которая делит всю область жидких растворов в четырехкомпонентной системе на две структурные зоны.

Необходимо отметить, что область жидких растворов, в которых исследуется электропроводность в четырехкомпонентной системе, ограничена поверхностями растворимости твердых фаз в системе.

Проведенный анализ изменения электропроводности в различных сечениях четырехкомпонентной системы и данные по отклонению удельной электропроводности в этой системе от аддитивности, как и в трехкомпонентных, позволяют надежно оценить значения удельной электропроводности в любой точке гомогенных растворов в системе по аддитивной схеме.

Восьмая глава посвящена обсуждению результатов.

Применение метода физико-химического анализа при исследовании многокомпонентных растворов позволило, во-первых, проследить влияние компонентности системы на электропроводность растворов,



т.е. перейти от двух- к трех-, а затем к четырехкомпонентным системам; во-вторых, выделить концентрационные зоны растворов с различной структурой и показать особенности миграции протонов в этих зонах.

Данные по растворимости, полученные в работе, ограничивают область существования гомогенных растворов в системах и дают возможность выбирать оптимальные составы для исследования растворов в целях получения максимальной концентрационной зависимости свойств.

Используя принцип соответствия, удалось показать, как максимум удельной электропроводности, который изображается точкой на изотермах двухкомпонентных систем вода-электролит, переходит в линию максимумов в трехкомпонентных системах вода-два электролита, а затем в поверхность максимумов в четырехкомпонентных системах вода-три электролита.

Впервые выделена поверхность максимумов удельной электропроводности в системе  $MgSO_4-Na_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ , которая разделяет всю область существования гомогенных жидких растворов на две структурные зоны: относительно разбавленные растворы /от чистой воды до поверхности максимумов/ и концентрированные /от поверхности максимумов до поверхностей растворимости/.

Структурные особенности разбавленных растворов определяются структурой воды. Сетка водородных связей воды является как бы матрицей, наличие которой определяет взаимодействия и подвижность частиц в растворах. При концентрациях максимума на изотермах удельной электропроводности происходит разрушение структуры воды в растворе и при более высоких концентрациях возникают структуры на основе ионных связей. Для исследований растворов сульфатов эта структура приближается к структуре расплава кристаллогидратов, для серной кислоты - к ее кристаллогидратам или безводным

формам. В этой области концентраций часто образуются ионные полимерные формы, связанные молекулами воды и без молекул воды.

Данные, полученные для исследованных растворов сульфатов, и их спектральные характеристики показывают, что во всей области концентраций  $Mg$ ,  $Zn$ ,  $Al$  существуют в виде  $Me(H_2O)_6^{n+}$ . Добавки серной кислоты в эти растворы не изменяют состояние этих ионов в растворе.

Наиболее важной как с теоретической, так и с практической стороны, является информация о подвижности протонов в изученных системах. Данные по энергиям активации электропроводности  $/E_{ак}^э/$  в системах  $Me_n(SO_4)_m-H_2SO_4-H_2O$ , где  $Me=Mg, Zn, Al$ , и  $MgSO_4-Na_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$  свидетельствуют об аномально низких значениях  $E_{ак}^э$  в неконцентрированных растворах, чего не наблюдается в трехкомпонентных системах вода-две соли и системах с соляной кислотой. Для энергий активации вязкости  $/E_{ак}^л/$  в изученных системах такой аномалии не наблюдается.

В сернокислотных системах основными переносчиками тока являются протоны, которые кроме "нормального" гидродинамического механизма обладают аномальным эстафетным механизмом подвижности протонов с минимальной /нулевой/  $E_{ак}$ . Для аномального механизма подвижности протона необходимы определенные конфигурации из свободных /не связанных с ионами/ молекул воды, которые возможны лишь в неконцентрированных растворах до концентраций переходной области.

Добавки сульфатов натрия, магния, цинка и алюминия снижают  $E_{ак}^э$  серной кислоты, причем это снижение не зависит от заряда и электронного строения катиона. Снижение  $E_{ак}^э$  можно объяснить тем, что присутствие  $SO_4^{2-}$  в сернокислотных растворах способствует созданию оптимальных структур в растворе для миграции протонов. Кроме этого возможен дополнительный механизм миграции, связанный с



с переносом протонов в процессе реакции диссоциации ионов  $\text{HSO}_4^-$ .

В концентрированных растворах /за переходной областью/, где структура воды разрушена ионами, аномальный механизм миграции протонов не реализуется, что приводит к существенному снижению подвижности протонов, а  $E_{ак}^{\infty}$  при этом имеет нормальный вид концентрационной зависимости.

Полученные данные по состоянию протонов в сложных растворах, моделирующих осадительные ванны вискозного производства, позволили по-иному рассмотреть подходы к выбору составов этих растворов, т.к. протоны являются главными реагентами в процессе формирования нитей.

Система  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  является основополагающей при моделировании растворов осадительных ванн вискозного производства. Поэтому интересно проследить влияние добавок магния, цинка и алюминия на растворимость и свойства растворов этой системы. Это можно сделать, используя полученные экспериментальные данные в каком-либо из сечений изученных четырехкомпонентных систем. Одно из таких сечений с постоянной концентрацией серной кислоты 10 масс.%, близкое к растворам осадительных ванн представлено на рис.7 /заштрихованная область соответствует составам растворов при получении ВЕМ волокна /.

Анализ данных по составам растворов осадительных ванн, используемых или использовавшихся в различных вискозных производствах, показал, что они соответствуют концентрационным зонам с разрушенной структурой воды. Установлено, что добавки сульфатов цинка или магния позволяют расширить зону с разрушенной структурой воды, дают возможность значительно продвигаться во вторую структурную зону путем увеличения концентрации как  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , так и  $\text{ZnSO}_4$  или  $\text{MgSO}_4$ .

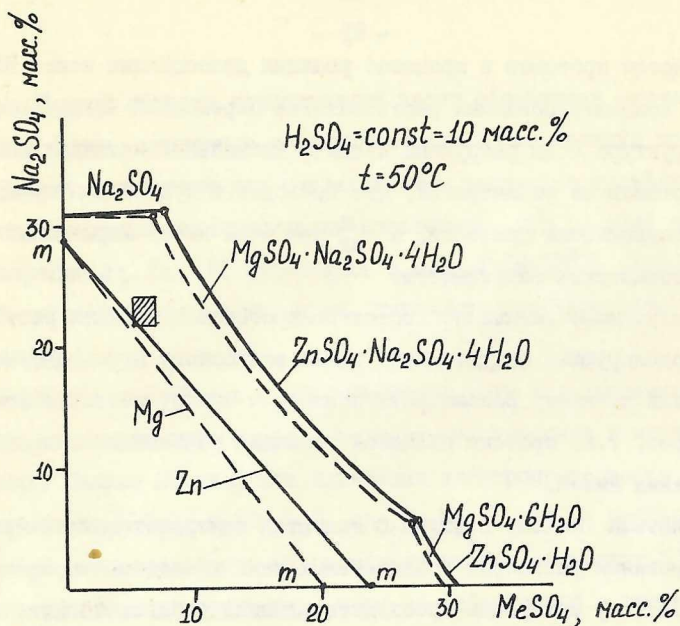


Рис. 7 Изотермы растворимости и линии максимумов удельной электропроводности растворов систем:  
 $ZnSO_4 - Na_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$  /сплошная/,  
 $MgSO_4 - Na_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$  /пунктир /.

Добавки сильногидратированных ионов  $Zn^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ , в отличие от слабогидратированного  $Na^+$ , способствует более сильному разрушению структуры воды в растворе и дегидратации формирующейся нити. Поэтому эффективнее увеличивать концентрацию в ванне сульфатов цинка или магния, а не сульфата натрия.

Проведенные исследования выявили аналогию свойств растворов сульфатов цинка и магния /плотность, вязкость, электропроводность, энергии активации электропроводности, параметры переходной области/ как водных /глава 5/, так и сернокислотных /глава 6/, а исследования фазовых равновесий в системах  $MeSO_4 - Na_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ , где  $Me = Mg, Zn$ , при 15, 25 и  $50^\circ C$  показали, что сульфаты цинка и магния влияют на кристаллизацию сульфата натрия одинаково.



Следовательно, можно предложить для замены цинка в технологических растворах при формировании вискозного волокна использовать магний.

На основании данных по концентрационной области растворов с разрушенной структурой воды и сниженной подвижностью протонов в системе  $MgSO_4-Na_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$  были выбраны составы растворов для получения вискозной текстильной нити по центрифугальному способу производства. При проведении опытно-промышленных испытаний магнийсодержащих осадительных ванн показана принципиальная возможность использования магния для замены цинка и получены вискозные текстильные нити с физико-механическими показателями по прочности и удлинению соответствующие ГОСТ 8871-84.

#### Выводы

1. Изучена растворимость в системах  $CO(NH_2)_2-Na_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ ,  $MgSO_4-Na_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ ,  $ZnSO_4-Na_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$  при 15, 25 и 50°C; выделены области кристаллизации и идентифицированы твердые фазы.

2. Определены электропроводность, вязкость и плотность водных растворов сульфатов магния, цинка и алюминия, электропроводность растворов в трехкомпонентных системах  $Me_n(SO_4)_m-H_2SO_4-H_2O$ , где  $Me=Mg, Zn, Al$ , и  $MgSO_4-Na_2SO_4-H_2O$ , а также в четырехкомпонентной системе  $MgSO_4-Na_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ , при 25 и 50°C.

3. Впервые выявлены общие закономерности изменения электропроводности в четырехкомпонентных системах вода-три электролита; определен вид поверхностей с равными и максимальными значениями удельной электропроводности и отклонения этих значений от аддитивности.

4. Энергии активации электропроводности в неконцентрированных сернокислотных растворах сульфатов натрия, магния, цинка и алюминия аномально низки и ниже энергий активации растворов

серной кислоты, что объясняется особенностями аномальной подвижности протонов в этих растворах.

5. Показано, что добавки мочевины в технологические растворы способствуют кристаллизации сульфата натрия в виде безводного продукта, а при замене цинка на магний в растворах осадительных ванн можно проводить кристаллизацию сульфата натрия в процессе регенерации на действующем оборудовании.

6. Предлагается для рационального выбора составов осадительных ванн вискозного производства область растворов с разрушенной структурой воды и пониженной подвижностью протонов.

7. Для разработки экологически более чистой технологии, учитывая аналогию физико-химических свойств растворов сульфатов цинка и магния, рекомендуется использование  $MgSO_4$  для частичной или полной замены токсичного и дорогостоящего  $ZnSO_4$  в осадительных ваннах при получении вискозных нитей.

Основные положения диссертации опубликованы в работах:

1. Иванов А.А., Ким В.П., Зайцева Л.А. Свойства и структура растворов осадительных ванн вискозного производства. // Химические волокна. 1986. №4. С.10.

2. Зайцева Л.А., Иванов А.А., Лепешков И.Н. Система  $CO(NH_2)_2 - Na_2SO_4 - H_2O$  при  $25^\circ C$ . // Журн. неорганической химии. 1987. Т.32. №3. С.823.

3. Иванов А.А., Кириленко И.А., Селин А.Н., Зайцева Л.А. Свойства концентрированных водных растворов сульфата алюминия. // Журн. неорганической химии. 1987. Т.32. №4. С.1052.

4. Зайцева Л.А., Иванов А.А., Лепешков И.Н. Система  $CO(NH_2)_2 - Na_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$  при  $25^\circ C$ . // Журн. неорганической химии. 1987. Т.32. №6. С.1502.

5. Зайцева Л.А., Иванов А.А. Свойства и строение концентрированных водных растворов сульфатов магния и цинка. // Журн. неорганической химии.



химии. 1988. Т.33. №7. С.1840.

6. Зайцева Л.А., Иванов А.А., Лепешков И.Н. Электропроводность растворов систем  $ZnSO_4-H_2SO_4-H_2O$  и  $MgSO_4-H_2SO_4-H_2O$ . //Журн. неорган.химии. 1988. Т.33. №8. С.2127.

7. Зайцева Л.А., Иванов А.А., Лепешков И.Н. Система  $MgSO_4-Na_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$  при 25°C. //Журн.неорган.химии. 1988. Т.33. №12. С.3196.

8. Зайцева Л.А., Иванов А.А., Лепешков И.Н. Растворимость в системе  $CO(NH_2)_2-Na_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ . //УП Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу. Тезисы докладов. Фрунзе. 1988. С.214.

9. Зайцева Л.А., Иванов А.А., Лепешков И.Н. Растворимость в системе  $MgSO_4-Na_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ . //УП Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу. Тезисы докладов. Фрунзе. 1988. С.213.

10. Иванов А.А., Зайцева Л.А., Лепешков И.Н. Электропроводность растворов в системах  $Me_n(SO_4)_m-H_2SO_4-H_2O$ , где  $Me=Na, Mg, Zn, Al$ . //УП Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу. Тезисы докладов. Фрунзе. 1988. С.215.

11. Зайцева Л.А. Физико-химическое исследование растворов осадительных ванн, содержащих  $ZnSO_4$  или  $MgSO_4$ . //Отраслевая научно-техническая конференция. Тезисы докладов. Мытищи. 1988. С.9.

*Зайцев*

Л29531 от 9.І.1989г. Зак.161. Тир.120.

Ротапринт ВНИИВПРОЕКТа