

М. Н. Якимов, А. А. Григорьева, Е. И. Куминова.

## Изотермическое испарение воды из рапы озер Эбейты и Кулундинское.

Настоящее исследование является продолжением изучения минерального сырья Кулундинской степи.

В предыдущей работе „Изотермическое испарение воды из рапы озера Б. Ярового“ нами приведены исчерпывающие данные в отношении оз. Б. Ярового.

Подобно тому же исследованию озер Эбейты и Кулундинское имело своей главной целью проследить изменение солевого состава естественной рапы этих озер при испарении из них воды, при температуре 25° С.

В основу своих исследований мы положили теоретическую равновесную диаграмму взаимной системы  $2 \text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$ , неоднократно изученную многими исследователями и дающую возможность проследить ход луча кристаллизации при испарении морской и озерной рапы, пользуясь также методом графических расчетов, дать приближенно точки, в которых начинается та или иная фаза.

### I. Описательная часть.

Озеро Эбейты находится в восточной части при Иртышской степи, в 140 километрах на юго-запад от гор. Омска, в 20-ти километрах от Южной магистрали Сибирской жел. дор. Озеро имеет в длину 10 км., в ширину 8,25 км и глубину 0,70 метра. Климат жаркий, сухой. Средняя годовая температура +10°, максимальная летняя +35°. Озеро принадлежит к группе соляно-сульфатных, рапа имеет высокую концентрацию, достигающую до 31° Бомэ в летнее время.

Запасы сульфата, по данным Зап. СибГРУ, около 1.650.000 тонн; кроме того, запасы поваренной соли около 3 миллионов тонн.

Озеро Кулундинское расположено вблизи известного озера Кучук, в центральной части междуречного пространства Оби и Иртыша. Озеро огромно по своим размерам: имеет 40 км в длину и 25 км в ширину.

Концентрация рапы весьма незначительная, в среднем 4—5° Бомэ. Первоочередного промышленного значения озеро, как таковое, не имеет и может рассматриваться как запасной бассейн для регулирования режима сульфатного озера Кучук, обладающего огромными сырьевыми ресурсами сульфата, поваренной соли и солей магния.

Для проведения опытов по испарению рапы вышеуказанных озер в лабораторных условиях, нами была применена та же аппаратура и методика, что и при изучении озера Б. Ярового<sup>1)</sup>.

При расчетах принимались во внимание только ионы:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{Cl}^-$ , которые комбинировались в соли. Ионы  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{--}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{K}^+$  из расчетов опускались, так как их незначительное присутствие не оказывает заметного влияния на равновесие системы. Таким образом система была сведена к 4-компонентной.

## II. Результаты.

В нашем распоряжении находилась проба, взятая с оз. Эбейты в июле м-це 1931 года. На дне склянки имелся осадок кристаллического сульфата. По растворению последнего рапа показывала удельный вес, равный 1,222 или 26,2° Бомэ, со следующим химическим составом в весовых процентах на 100 грамм рапы.

В ионах	В солях	Остальные ионы
$\text{Cl}^-$ — 10,05	$\text{NaCl}$ — 16,58	$\text{K}^+$ — следы
$\text{SO}_4^{--}$ — 6,67	$\text{Mg SO}_4$ — 3,47	$\text{Br}^-$ — не опред.
$\text{Mg}^{++}$ — 0,70	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ — 5,77	$\text{CO}_3^{--}$ — 0,01
$\text{Na}^+$ — 8,38	—	$\text{HCO}_3^-$ — 0,09
25,80	25,82	$\text{Ca}^{++}$ — 0,04
		$\text{Si O}_2$ — 0,004
		$\Sigma\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ — 0,004

Приведенные ниже таблицы (1 и 2) показывают ход испарения рапы и изменение ее солевого состава.

Данные, после соответствующего расчета, в число молей на 1000 молекул воды наносились на горизонтальную проекцию равновесной диаграммы Н. С. Курнакова, с дополнением к ней последней работы В. И. Николаева<sup>2)</sup>, установившего лабильные поля кристаллизации эпсомита и поваренной соли, что является чрезвычайно существенным для изучения природных рассолов, характеризующихся лабильными равновесиями; кроме того, дается состав тройной астраханитовой точки, полученной им из синтетических растворов. Нахождение и состав последней в природных рассолах представляет весьма глубокий научный и практический интерес, дающий возможность подойти к разрешению вопроса получения и состава астраханита в природных условиях, что для озер Кулундинской степи еще ни кем не было изучено.

Кроме того „уточнить самое понятие о лабильности и лабильных состояниях, их взаимоотношении к так называемым стабильным состояниям, что может быть достигнуто лишь на основе изучения

<sup>1)</sup> См. работу „Испарение рапы оз. Б. Ярового“.

<sup>2)</sup> К вопросу о происхождении и составе астраханита. Лабильные поля, кристаллизация, эпсомита и поваренной соли. Ж. Прикладной химии, т. 5 № 6—7.

лабильных равновесий, столь распространенных в самой природе". (Николаев В. И.), см. таблицу 1, чертеж 1.

### Выводы.

При испарении воды из рапы оз. Эбейты при 25° С имеем:

1. При 30,4° Бомэ начинается садка двух солей  $\text{NaCl}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Совместная садка этих солей продолжается до 31,4° Бомэ (точка 1, 2, 3, 4, черт. 1).

2. В 32° Бомэ мы имеем садку поваренной соли и астраханита (чертеж 1, точка 5). Луч кристаллизации пересекает лабильный участок в поле астраханита. В точке 5 можно наблюдать образование астраханита из компонентов  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  одновременно с выделяющимся  $\text{NaCl}$ .

3. В 32,4° Бомэ луч кристаллизации пересекает наиболее интересную тройную точку (точка 6, черт. 1) одновременной садки трех солей  $\text{NaCl}$ , астраханита и  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Полученная тройная точка и ее состав дают нам возможность установить лабильные поля кристаллизации поваренной соли и эпсомита для оз. Эбейты—и до некоторой степени, предрешить вопрос о возможности получения и составе астраханита из рапы озера. Состав полученной точки близок к составу аналогичной тройной точки, полученной В. И. Николаевым из синтетических рассолов<sup>1)</sup>.

Границы лабильных полей кристаллизации поваренной соли и эпсомита, намечаются примерно по тем же линиям.

4. Садка трех солей сменяется кристаллизацией 2-х солей  $\text{NaCl}$  и  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (точки 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13). Луч кристаллизации следует по границе, разделяющей лабильные поля  $\text{NaCl}$  и эпсомита, переходя далее в границу, разделяющую стабильные поля тех же солей. Садки астраханита мы здесь не имеем, что еще раз подтверждает, что  $\text{NaCl}$  за его пределами в поле астраханита характеризуется метастабильными растворами и, очевидно, всегда имеет место, во всех случаях при наличии рассолов с высоким коэффициентом метаморфизации. Упругость пара раствора выше упругости пара истинной, стабильной, отвечающей кристаллизации астраханита.

5. Садка этих двух солей:  $\text{NaCl}$  и  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  продолжается примерно до 35° Бомэ и сменяется садкой  $\text{NaCl}$  и  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (точки 14, 15, черт. 1). Жидкая фаза к этому моменту весьма обогащается хлористым магнием, который действует обезвлагообразующим образом на кристаллизующийся серно-кислый магний. Последний в свою очередь увлекает значительное количество маточного рассола, чем объясняется загрязнение хлористым магнием твердой фазы.

### III. Озеро Кулундинское.

Проба рапы взята 2/V—1932 г. на южном берегу, в 15 метрах от берега, с глубины 0,3 мт., Бомэ 4°, с нижеследующим химическим составом в весовых процентах на 100 грамм рапы.

<sup>1)</sup> К вопросу о составе астраханита. Лабильные поля кристаллизации поваренной соли и эпсомита. Ж. Прикл. Хим. т. 5, № 6—7.

В ионах	В солях	Остальн. ионы	
Cl' — 1,41	NaCl — 2,33	CO <sub>3</sub> ' — следы	SiO <sub>2</sub> — 0,004
SO <sub>4</sub> ' — 0,73	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> — 0,33	Ca' — 0,004	Σ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 0,004
Mg' — 0,135	MgSO <sub>4</sub> — 0,63	HCO <sub>3</sub> ' — 0,06	—
Na' — 1,027	—	—	—

Данные, полученные в результате изотермического испарения, изложены в таблице 2, графический чертеж 2.

#### IV. Результаты.

Озеро Кулундинское по своему химическому составу аналогично озеру Эбейты, отличается от него только своей первоначальной концентрацией и в результате изотермического испарения при 25° С достигло весьма сходных результатов в отношении характера и последовательности в кристаллизации солей, что и озеро Эбейты. Это дало нам возможность сравнивать полученные результаты, почти полностью перенося наши рассуждения относительно оз. Эбейты на озеро Кулундинское (см. черт. 2, табл. 2).

#### Выводы.

1. После удаления, в первую очередь, из рапы оз. Кулундинского при изотермическом испарении при 25° С основных углекислых солей магния и сернокислой соли кальция, мы имеем в основном садку двух солей NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O садка этих солей начинается при 29° Бомэ и продолжается примерно до 32° Бомэ (чертеж 2, точка 1).

2. В 32,4° Бомэ мы имеем садку поваренной соли и астраханита. Луч кристаллизации вступает в лабильный участок астраханитового поля. (Чертеж 2, точка 2).

3. В 32,6° Бомэ садку поваренной соли и астраханита сменяет кристаллизация трех солей NaCl, астраханита, MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O (черт. 2, точка 3), т. е. подобно озеру Эбейты мы здесь также наблюдаем тройную астраханитовую точку, устанавливающую лабильные поля кристаллизации поваренной соли и эпсонита для Кулундинского озера. Состав жидкой фазы, отвечающей этой точке, почти одинаков с составом подобной точки, приведенной Николаевым в своей работе, а именно:

Состав астраханитовой тройной точки.

А в т о р	Наименование озера	NaCl	MgSO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
В. И. Николаев	Искусств. раствор . . .	18,32	13,19	0,69	—
Е. И. Куминова	Эбейты . . . . .	18,49	11,39	1,03	—
А. А. Григорьева	Кулундинское . . . . .	18,59	12,91	0,32	—

4. Начиная с  $32,6^{\circ}$  Бомэ кристаллизуется совместно поваренная соль и  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (точки 4, 5, 6, черт. 2). Садки астраханита не наблюдается. Луч кристаллизации, подобно озеру Эбейты, следует по границе, разделяющей лабильные и стабильные поля  $\text{NaCl}$  и эпсомита.

5. Раствор высыхает при  $33^{\circ}$  Бомэ, имея в жидкой фазе  $\text{NaCl}$  и сернокислый магний (т. 7), в твердой фазе также поваренную соль  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и в очень незначительном количестве увлеченный кристаллами гексагидрата хлористый магний.

Примечание: Сведения о нахождении, размерах и запасах солей в озерах взяты из доклада инженера М. И. Кучина „Сырьевые ресурсы солей Кулундинской степи и пути их промышленного использования“.

Труды 1-го расширенного пленума Краевого Комитета по Химизации Нархоззапсибкрая.



Таблица № 2

## Жидкие фазы озера Кулундинского при изотермическом испарении при 25° С.

№ точки	Удел. вес	Весовые % на 100 гр. рапы				Молек. солей на 1000 мол. воды				Сумма солей		Вес % солей на 100 гр.				Твердые фазы
		Mg <sup>++</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>''</sup>	Na	Cl	Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Mg SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Mg Cl <sub>2</sub>	Молек.	Вес %	Na Cl	Mg SO <sub>4</sub>	Mg Cl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO	
1-ходн. состав	1,029	0,135	0,73	1,02	1,41	—	—	—	—	—	3,30	2,33	0,63	—	0,33	Первоначальный состав.
1	1,259	1,28	6,50	8,97	12,78	45,99	13,30	4,05	—	63,31	29,53	21,02	6,26	—	2,25	NaCl + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10 H <sub>2</sub> O
2	1,290	1,88	9,59	9,05	12,37	46,81	20,81	5,89	—	73,51	32,89	20,41	9,36	—	3,12	NaCl + Астраханит
3	1,292	2,68	10,31	7,32	11,51	42,07	28,37	—	0,88	71,32	31,82	18,59	12,91	0,32	—	NaCl + Астраханит + Mg SO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O
4	1,291	3,27	9,05	5,51	11,36	30,70	24,55	—	10,56	65,81	29,20	14,00	11,35	3,85	—	NaCl + Mg SO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O
5	1,297	4,86	8,29	3,80	14,01	21,50	22,17	—	29,97	73,94	30,96	9,61	10,37	10,95	—	"
6	1,296	7,10	3,88	0,35	18,46	1,99	10,30	—	66,17	78,47	29,73	0,89	4,82	24,02	—	"
7	—	8,17	3,80	0,05	21,10	0,30	10,70	—	82,45	93,45	33,12	0,13	4,80	28,27	—	NaCl + Mg SO <sub>4</sub> · 6 H <sub>2</sub> O

Таблица № 3

Удельных весов, полученных в результате испарения рапы озера Эбейты.

Дата	Удел. в.	Градус Бомэ	Дата	Удел. в.	Градус Бомэ	Дата	Удел. в.	Градус Бомэ	Дата	Удел. в.	Градус Бомэ
27 июля	1,267	30,4	15 сент.	1,277	31,3	3 октября.	1,289	32,4	19 октяб.	1,292	32,6
30 "	1,269	30,5	16 "	1,277	31,3	4 "	1,291	32,5	20 "	1,290	32,4
31 "	1,265	30,2	18 "	1,280	31,5	5 "	1,295	32,8	21 "	1,299	32,5
1 сент.	1,264	30,1	19 "	1,278	31,4	7 "	1,288	32,3	22 "	1,285	32,0
3 "	1,259	29,6	20 "	1,280	31,5	8 "	1,287	32,2	23 "	1,286	31,1
4 "	1,260	29,7	21 "	1,281	31,6	9 "	1,287	32,2	25 "	1,297	33,0
5 "	1,262	29,9	22 "	1,281	31,9	10 "	1,287	32,2	26 "	1,316	34,7
6 "	1,264	30,1	23 "	1,285	32,0	11 "	1,288	32,3	27 "	1,308	34,0
7 "	1,263	30,0	24 "	1,286	32,1	13 "	1,285	32,0	28 "	1,308	34,0
8 "	1,269	30,6	25 "	1,286	32,1	14 "	1,285	32,0	29 "	1,308	34,0
10 "	1,267	30,4	26 "	1,287	32,2	15 "	1,285	32,0	31 "	1,316	34,7
11 "	1,268	30,45	28 "	1,287	32,2	16 "	1,287	32,2	с 1—4	1,314	34,5
13 "	1,267	30,1	29 "	1,287	32,2	17 "	1,288	32,3	4	1,323	35,2
14 "	1,277	31,3	1 октября.	1,287	32,2	—	—	—	5	1,326	35,5
									9	1,332	36,0