

МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

УДК 542.936:546.46

А.И. Орехова, Р.П. Лелекова

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ ДЕГИДРАТАЦИИ ПРИ ОБЕЗВОЖИВАНИИ КАРНАЛЛИТОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

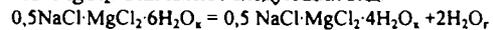
Уральская государственная медицинская академия

В последнее десятилетие заметны серьезные успехи в технике извлечения магния из природного сырья и качественные перемены в способах его производства [1]. Основными видами сырья в настоящее время в мире являются: магнезит, доломит, карналлит, отходы асбестового производства, хлорид магния из морской воды и озерной рапы; а основными технологиями производства: электролиз хлорида магния и термическое восстановление оксида магния кремнием. В последние годы наблюдается тенденция к преобладанию второй технологии, но электролизный метод себя не исчерпал и может конкурировать с силикотермическим. При этом более перспективной для совершенствования является карналлитовая схема переработки хлормagneвского сырья для последующего электролиза. Причем, по карналлитовой схеме предполагается перерабатывать не только искусственный карналлит, получаемый перекристаллизацией природного, но и другие виды сырья, содержащего магний. Преимущество карналлитовой схемы переработки состоит еще и в том, что она является экологически более привлекательной, так как процесс обезвоживания карналлита протекает легче, с меньшим гидролизом и, следовательно, меньшими выбросами хлорида водорода в окружающую среду. Поэтому представляет интерес термодинамический анализ процессов дегидратации карналлита, его гидролиза и термического распада гидролизованых соединений. Данные были бы полезны для оценки тепловых затрат на стадии обезвоживания карналлита. До сих пор этого не удалось сделать из-за отсутствия необходимых термодинамических характеристик соединений рассматриваемой системы. Так, отсутствовали данные по энтальпиям образования, энтропиям некоторых соединений и коэффициенты в уравнениях температурной зависимости теплоемкости. Поэтому выполнялись лишь приближенный анализ с использованием термодинамических характеристик двойных солей и их кристаллогидратов, рассчитанных по аддитивности, и коэффициентов в уравнениях $C_p = f(T)$, найденных приближенными расчетами [2].

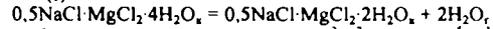
В данной работе использованы стандартные энтальпии образования соединений $0,5\text{NaCl}\cdot\text{MgCl}_2$ и $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2$ и их кристаллогидратов $0,5\text{NaCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6; 4; 2$), $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, рассчитанные по экспериментально определенным нами интегральным энтальпиям растворения, а также значения теплоемкостей соединений исследуемой системы, полученные методом вы-

сокотемпературной калориметрии на калориметре ИТ-С-400 [3-4].

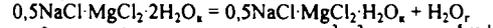
На основании указанных термодинамических величин выведены уравнения температурной зависимости изменения энтальпий реакций дегидратации и гидролиза кристаллогидратов соединений $0,5\text{NaCl}\cdot\text{MgCl}_2$, $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2$. Они имеют следующий вид:



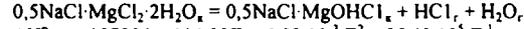
$$\Delta H^\circ_{(T)} = 293758 - 100,43T + 3,87 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 64,48 \cdot 10^{-5} \cdot T^3$$



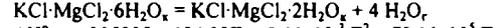
$$\Delta H^\circ_{(T)} = 254839 - 112,57T + 2,96 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 75,49 \cdot 10^{-5} \cdot T^3$$



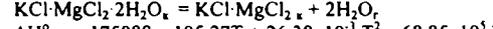
$$\Delta H^\circ_{(T)} = 210879 - 118,36T + 6,75 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 73,35 \cdot 10^{-5} \cdot T^3$$



$$\Delta H^\circ_{(T)} = 197806 - 114,29T + 6,98 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 85,49 \cdot 10^{-5} \cdot T^3$$



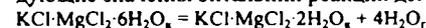
$$\Delta H^\circ_{(T)} = 305805 - 126,32T + 5,64 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 78,16 \cdot 10^{-5} \cdot T^3$$



$$\Delta H^\circ_{(T)} = 175088 - 105,27T + 26,38 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 68,85 \cdot 10^{-5} \cdot T^3$$

Зная фазовый состав и располагая данными термического анализа, можно с использованием выведенных уравнений $\Delta H = f(T)$ рассчитать энтальпии реакций дегидратации, лежащих в основе обезвоживания различных видов хлормagneвского сырья.

Так, с учетом мольной доли каждой фазы были рассчитаны энтальпии реакций дегидратации карналлита различного состава. Для карналлита стехиометрического состава $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ получены следующие значения энтальпий реакций дегидратации:



$$\Delta H^\circ_{(451\text{K})} = 232,65 \text{ кДж/моль}^{-1}$$



$$\Delta H^\circ_{(497\text{K})} = 115,41 \text{ кДж/моль}^{-1}$$

В.А.Ильичев дает следующие значения энтальпий: 178,07 и 141,70 кДж/моль⁻¹, но температуры фазовых превращений указывает 90°C (363K) и 240°C (513K). Если даже для этих температур пересчитать ΔH° по выведенным нами уравнениям, то все равно получаются несколько отличающиеся значения энтальпий: 239,16 и 114,61 кДж/моль⁻¹ соответственно. Отличаются полученные нами данные от данных И.Л.Резникова и др. [6].

Нами рассчитаны также энтальпии процессов дегидратации карналлита с различными добавками бишофита и хлоридов калия и натрия, соответствующего по составу синтетическому карналлиту, получаемому из отбросных хлормagneвских щелоков и отработанного электролита. Составы образцов представлены в таблице 1, температуры фазовых переходов – по данным [7], рассчитанные значения ΔH° дегидратации (в кДж на 1 моль карналлита) – в таблице 2.

Как видно, присутствие бишофита не оказывает влияния на ΔH° дегидратации карналлита до безводной двойной соли, так как не меняется температура данного перехода. А дегидратация до безводной двойной соли протекает при несколько более высокой температуре, что незначительно изменяет ΔH° . Это можно объяснить влиянием термического эффекта разложения $\text{MgCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}_x = \text{MgCl}_x\cdot \text{H}_2\text{O}_x + \text{H}_2\text{O}_r$.

Таблица 1

Фазовый состав образцов карналлита

№ образца	Состав образцов, масс. %			
	KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O	MgCl ₂ ·6H ₂ O	NaCl	KCl
1	100	-	-	-
2	90	10	-	-
3	81	10	9	-
4	78	10	9	3
5	85	15	-	-

Таблица 2

Энтальпии дегидратации образцов карналлита различного состава

№№ образца	KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O _x = KCl·MgCl ₂ ·2H ₂ O _x		KCl·MgCl ₂ ·2H ₂ O _x = KCl·MgCl ₂ ·x	
	T, K	ΔH°	T, K	ΔH°
1	451	232,65	497	115,41
2	451	232,65	513	114,61
3	448	232,90	508	114,86
4	448	232,90	503	115,12
5	451	232,65	513	114,61

Таблица 3

Энтальпии дегидратации карналлита, содержащего бишофит и хлорид натрия

№ п/п	Фазовый состав, мол. %				ΔH°, кДж/моль	
	KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O _x	0,5NaCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O	MgCl ₂ ·6H ₂ O	NaCl	6→2	2→0
1	100,00	-	-	-	232,65	115,41
2	86,82	-	13,18	-	219,49	108,53
3	62,04	10,47	-	27,49	226,44 (164,19)	118,20 (85,71)
4	66,99	1,86	-	31,15	231,69 (159,52)	115,76 (79,70)
5	80,57	-	19,43	-	213,24	105,65

Рассчитаны также ΔH° процессов дегидратации карналлита (в кДж/моль образца) с учетом мольной доли каждой фазы в образцах. При этом полагали, что при нагревании хлориды калия и натрия образуют с бишофитом карналлит и соединение 0,5NaCl·MgCl₂·6H₂O соответственно. Рассчитанные из таких соображений фазовые составы образцов и значения ΔH° их дегидратации представлены в таблице 3.

Таким образом, выведенные уравнения для расчета энтальпий процессов дегидратации кристаллогидратов соединений KCl MgCl₂ nH₂O и MgCl₂ nH₂O могут быть использованы для расчетов тепловых балансов процессов обезвоживания различных видов MgCl₂ – содержащего сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. М.З.Локшин, Г.С.Макаров. Актуальные проблемы производства и переработки магния // Цветные металлы. – 2006. - № 5. - С.46-54.
2. Н.А.Ландия. Расчет высокотемпературной теплоемкости твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. – Тбилиси: Изд-во АН ГрССР, 1962.
3. А.И.Орехова, Б.С.Коган, Т.Я.Штейнброх, Р.П.Лелекова. // Изв. ВУЗов «Цветная металлургия». – 1984. - № 2. - С.29-33.

4. Г.Н.Моисеева, А.И.Орехова. // Известия ВУЗов «Химия и хим. технология». – 2004. - Т.47, Вып. 1. С.115-119.
5. Х.Л.Стрелец. Электролитическое получение магния. – М.: Металлургия, 1972.
6. К.П.Мищенко, И.Л.Резников, М.Л.Клюева, В.В.Соколов, Ю.А.Поляков. Термохимия обезвоживания карналлита // ЖПХ. – 1965. - Т. 38, № 9. – С.1939-1944.
7. А.И.Орехова. Автореферат д.т.н. – Л., 1984. - 45с.

Е.В.Власова, В.В.Кондря

ТЕЛЕСНОСТЬ КАК ИСТОЧНИК ДИАГНОСТИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ

Уральская государственная медицинская академия

Изучение человеческого тела и его проявлений испокон веков было прерогативой биологии и медицины. Сегодня в этот процесс включаются психология и философия, что позволяет рассматривать тело и телесность более многосторонне. Есть надежда, что объединение усилий даст более успешные плоды в изучении этой междисциплинарной проблемы.

В своей повседневной жизни человек часто не замечает своего тела, но время от времени оно застав-