

В.В. ПАНАСЕНКО, аспирант, НТУ «ХПИ», Харьков, Украина,
Г.И. ГРИНЬ, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ», Харьков, Украина,
В.А. ПАНАСЕНКО, докт. техн. наук, НИОХИМ, Харьков, Украина,
С.А. МАЗУНИН, докт. хим. наук, зав. кафедрой, ПГУ, Пермь, Россия,

**РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ В ОБЛАСТИ ИЗБЫТКА
N,N-ДИЭТИЛАММОНИЯ ГИДРОКАРБОНАТА ЧЕТВЕРНОЙ
ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+$ // HCO_3^- , Cl^- – H_2O
ПРИ 30 °С**

Експериментально визначено розчинність солей в потрійній системі $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ – $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$ – H_2O при 30 °С. Встановлено, що ізотерма має простий евтонічний тип з незначним ефектом всолювання $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ та незначним явищем висолювання $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$. Визначено склад подвійного евтонічного розчину, мас. %: 46,96 – $(C_2H_5)_2NH_2Cl$, 23,53 – $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$, 8,43 – $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CO_3$, 21,08 – H_2O . Показано, що система знаходиться в нестійкому стані через утворення в ній ді-N,N-діетиламмонію карбонату.

Експериментально определена растворимость солей в тройной системе $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ – $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$ – H_2O при 30 °С. Установлено, что изотерма имеет простой эвтонический тип с незначительным эффектом всаливания $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ и незначительным явлением высаливания $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$. Определен состав двойного эвтонического раствора, масс. %: 46,96 – $(C_2H_5)_2NH_2Cl$, 23,53 – $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$, 8,43 – $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CO_3$, 21,08 – H_2O . Показано, что система находится в неустойчивом состоянии из-за образования в ней ди-N,N-диетиламмоний карбоната.

Solubility of salts in ternary system $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ – $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$ – H_2O at 30 °С is determined experimentally. It is established that the isotherm has a simple ephtonical type with negligible effect of $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ solubility increase and marginal phenomena of $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$ solubility decrease. The composition of the double ephtonical solution is determined in wt. %: 46.96 – $(C_2H_5)_2NH_2Cl$, 23.53 – $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$, 8.43 – $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CO_3$, 21.08 – H_2O . It is shown that the system is in an unstable state because of di-N,N-diethylammonium carbonate formation in it.

Введение. Методам получения гидрокарбоната калия и карбоната калия (поташа) внимание уделяется исследователями на протяжении многих лет [1 – 10]. Поташ – незаменимое сырье для производства оптических и специальных стекол, моющих средств, керамики, фармацевтических препаратов. Он используется для очистки технических газов от диоксида углерода и H_2S [11, 12], является бесхлорным калийным удобрением, эффективность которого особенно высока для кислых почв.

Технология получения K_2CO_3 методом электролиза растворов хлорида калия с последующей переработкой гидроксида калия в карбонат калия характеризуется сложностью процесса из-за многостадийности, большим потреблением энергии [5, 7, 13 – 17], дорогостоящим сырьем и соответственно высокой стоимостью получаемого поташа. Так по данным Г.И. Микулина [13, 14] и С.В. Беньковского [16] удельный расход электроэнергии на 1 т КОН составляет более 2300 кВт/час (без учета затрат энергии теплоты в виде пара) и более 190 кВт/час на 1 т K_2CO_3 . При электролизе хлорида калия в КОН переходит только половина калия. Остальной калий остается в виде неразложившегося KCl , загрязняя получаемый при карбонизации щелоков поташ хлоридами. Метод электролиза наносит значительный вред окружающей среде в результате газовых выбросов хлора и его соединений, ртути, а также сточных вод содержащих токсичные соединения.

Обладая более высокой растворимостью, чем сода поташ не может быть получен методом аналогичным аммиачному способу Сольве [16 – 18]. Замена аммиака диэтиламино (ДЭА), N,N -диэтиламмония хлорид которого обладает большей растворимостью и высаливающей способностью чем хлорид аммония, позволяет получать кристаллический $KHCO_3$, а в дальнейшем при его кальцинации и K_2CO_3 [9, 3, 10, 19, 20].

Физико-химической и прикладной основой процесса получения поташа из хлорида калия, ДЭА и диоксида углерода является четверная взаимная система K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+ // HCO_3^-, Cl^- - H_2O$. Т. Васонг [9, 20] и М.П. Зубаревым [10] изучали растворимость солей в этой системе при различных температурах. Однако, результаты этих исследований, особенно для температур 20 и 25 °С существенно рознятся. Это обусловлено тем, что карбонатные соли калия и диэтиламмония подвергаются гидролизу и декарбонизации с образованием в насыщенном растворе при рН более 7 карбонат-ионов.

Данная работа посвящена исследованию растворимости солей в области избытка N,N -диэтиламмония гидрокарбоната четверной взаимной системы K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+ // HCO_3^-, Cl^- - H_2O$ при 30°C. Эта область представлена тройной системой $(C_2H_5)_2NH_2Cl - (C_2H_5)_2NH_2HCO_3 - H_2O$. Определение растворимости солей в этой системе позволяет установить физико-химические, технологические закономерности процесса образования гидрокарбоната калия сразу в кристаллическом виде из хлорида калия, ДЭА, диоксида углерода и является целью настоящих исследований.

Экспериментальная часть. При изучении водно-солевой системы про-

водили планирование эксперимента с целью уменьшения затрат времени на определение составов эвтонических растворов и линий моновариантного равновесия [21].

Поскольку в процессе насыщения гидрокарбонат калия и N,N-диэтиламмония гидрокарбонат в растворе подвергаются частичному гидролизу и декарбонизации, с целью их уменьшения опыты производили в токе диоксида углерода. Исходную навеску помещали в сосуд, снабженный термостатируемой рубашкой, механической мешалкой и приспособлением для барботирования CO₂. С целью наиболее быстрого установления равновесия (2 – 3 часа) компоненты исходной реакционной смеси смешивали в такой последовательности. Сначала в воду добавляли наименее растворимый компонент N,N-диэтиламмония гидрокарбонат, термостатировали при перемешивании в сосуде в течение 3 – 5 мин, затем добавляли более растворимую соль (N,N-диэтиламмония хлорид) и исходную смесь термостатировали до полного установления равновесия. Состав равновесной твердой фазы определяли видоизмененным методом остатков [22 – 24]. Состав жидкой фазы устанавливали аналитическим методом [25, 26]. Определение содержания хлорид-ионов проводили аргентометрическим титрованием. Содержание гидрокарбонат- и карбонат-ионов устанавливали прямым потенциометрическим ацидометрическим титрованием [23].

Для работы использовали реактивы: гидрокарбонат калия квалификации ч.д.а. (растворимость в воде 29,25 масс. % при температуре 30 °С); N,N-диэтиламмония хлорид – ч. (перекристаллизованный, растворимость в воде 70,05 масс. % при температуре 30 °С); ДЭА – ч. (перегнанный при температуре кипения 56,3 °С); соляная кислота из фиксанала; нитрат серебра – ч.д.а.; фосфорная кислота – ч.д.а. (81 масс. % плотность 1,67). N,N-диэтиламмония гидрокарбонат получали в реакторе из ДЭА и диоксида углерода. Растворимость его в воде при температуре 30 °С составляет 56,32 масс. % (содержит примесь 13,01 масс. % ди-N,N-диэтиламмония карбоната).

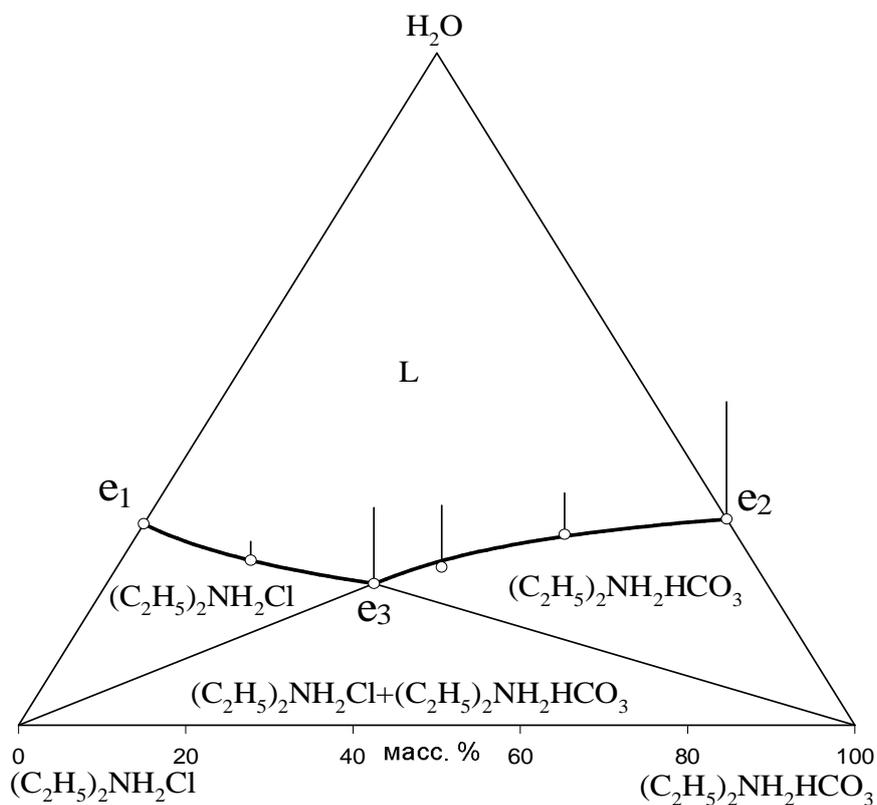
Степень гидролиза и декарбонизации раствора (R_0) определяли в процентах как отношение мольных концентраций карбонат-ионов к сумме содержаний карбонат- и гидрокарбонат-ионов.

Результаты и обсуждения. На основании полученных экспериментальных данных (таблица), построена комбинированная проекция изотермы растворимости тройной системы (C₂H₅)₂NH₂Cl – (C₂H₅)₂NH₂HCO₃ – H₂O при 30 °С (рис. 1).

Таблица

Изотерма растворимости системы $(C_2H_5)_2NH_2Cl - (C_2H_5)_2NH_2HCO_3 - H_2O$ при $30\text{ }^\circ C$

Точка на рис. 1	Состав насыщенного раствора, масс. %				Твердая фаза	R_0 , %	Отношение $[(C_2H_5)_2NH_2^+] / [Cl^-]$, моль/моль
	$(C_2H_5)_2NH_2Cl$	$(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$	$[(C_2H_5)_2NH_2]_2CO_3$	H_2O			
e_1	70,05	–	–	29,95	$(C_2H_5)_2NH_2Cl$		
	59,94	13,44	2,08	24,54	$(C_2H_5)_2NH_2Cl$	9,13	1,20
e_3	46,96	23,53	8,43	21,08	$(C_2H_5)_2NH_2Cl + (C_2H_5)_2NH_2HCO_3$	18,86	1,50
e_2	37,65	31,99	6,84	23,52	$(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$	12,18	1,78
	20,51	46,49	4,61	28,39	$(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$	6,04	2,95
	–	56,32	13,01	30,67	$(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$		

Рис. 1. Комбинированная проекция изотермы растворимости системы $(C_2H_5)_2NH_2Cl - (C_2H_5)_2NH_2HCO_3 - H_2O$ при $30\text{ }^\circ C$

На диаграмме растворимости, представленной на рис. 1, выявлены следующие поля: $H_2O - e_1 - e_3 - e_2 - H_2O$, отвечающее ненасыщенным растворам (L); $(C_2H_5)_2NH_2Cl - e_1 - e_3 - (C_2H_5)_2NH_2Cl$ и $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3 - e_2 - e_3$

– $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$, соответствующие двухфазным равновесиям насыщенных растворов и кристаллов хлорида и N,N-диэтиламмония гидрокарбоната соответственно; $(C_2H_5)_2NH_2Cl - e_3 - (C_2H_5)_2NH_2HCO_3 - (C_2H_5)_2NH_2Cl$, являющееся полем невариантного равновесия эвтонического раствора, состав которого изображен точкой e_3 , кристаллов хлорида и N,N-диэтиламмония гидрокарбоната.

На комбинированной проекции изотермы растворимости системы N,N-диэтиламмония гидрокарбонат является условным компонентом, содержание которого равно сумме содержаний $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$ и $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CO_3$ в насыщенном растворе; содержание $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CO_3$ отображено вертикальными штрихами, направленными вверх от точек проекции.

Изотерма имеет простой эвтонический тип с незначительным эффектом всаливания $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ и незначительным явлением высаливания $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$. Установлен состав двойного эвтонического раствора, масс. %: 46,96 – $(C_2H_5)_2NH_2Cl$, 23,53 – $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$, 8,43 – $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CO_3$, 21,08 – H_2O .

На R_0 влияет показатель смещения равновесия реакции карбонизации вправо – мольное отношение $[(C_2H_5)_2NH_2^+]$ к $[Cl^-]$. При возрастании этого отношения после точки e_1 (рис. 1) до состава двойного эвтонического раствора точка e_3 R_0 увеличивается от 9,13 до 18,86 % (рис. 2).

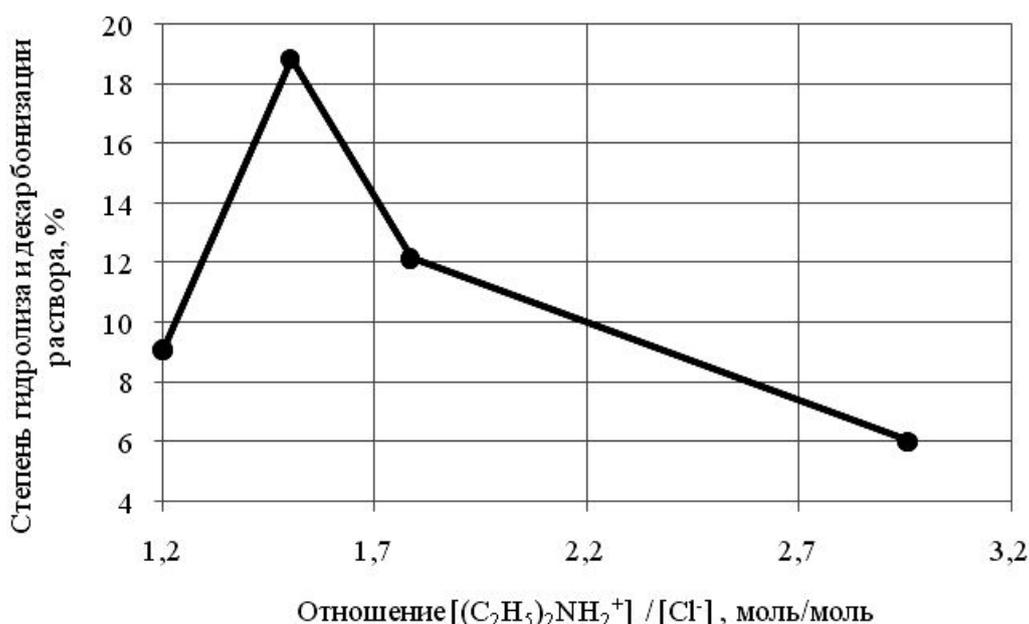


Рис. 2. Влияние мольного отношения $[(C_2H_5)_2NH_2^+]$ и $[Cl^-]$ в системе $(C_2H_5)_2NH_2Cl - (C_2H_5)_2NH_2HCO_3 - H_2O$ при 30 °C на степень гидролиза и декарбонизации

В дальнейшем по кривой насыщения от точки e_3 до e_2 уменьшается от 18,86 до 6,04 %. Это свидетельствует о нестабильности системы, так как во всех составах по кривой от $e_1 - e_3 - e_2$ присутствует ди-N,N-диэтиламмония карбонат. Даже донасыщение раствора диоксидом углерода не способствует образованию одного N,N-диэтиламмония гидрокарбоната.

Выводы.

Установлено, что изотерма тройной системы $(C_2H_5)_2NH_2Cl - (C_2H_5)_2NH_2HCO_3 - H_2O$ при 30 °С имеет простой эвтонический тип с незначительным эффектом всаливания $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ и незначительным явлением высаливания $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$.

Определен состав двойного эвтонического раствора, масс. %: 46,96 – $(C_2H_5)_2NH_2Cl$, 23,53 – $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$, 8,43 – $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CO_3$, 21,08 – H_2O .

Показано, что система находится в нестабильном состоянии из-за образования в ней ди-N,N-диэтиламмония карбоната.

Список литературы: 1. Пат. 702279 GB, МКИ C01D7/16; C01D7/00. Improvements in the preparation of Potassium Bicarbonate / assignors to Soc Etu Chimiques ind et Agri; Application 05.04.50; Published 13.06.54. 2. Пат. 2752222 US, МКИ C01D7/16. Preparation of potassium bicarbonate / *Antoine Birman*, assignors to Society d'Etudes Chimiques pour l'Industrie et l'Agriculture, Paris, France; Application 29.03.51; Published 26.06.56. 3. Пат. 2768060 US, МКИ C01D 23/64. Manufacture of potassium bicarbonate by use of strongly basic amines / *Alan G. F., Syracuse N. Y.*, assignor to Allied Chemical & Hye Corporation, New York; Application 30.11.53; Published 23.10.56. 4. Пат. 5449506 US, МКИ C01D 7/00. Process for producing potassium carbonate / *William W., Thomas E., James M.*, assignor to K-Technologies Inc., Mulberry, Fla; Application 06.06.1994; Published 12.09.95. 5. Пат. DE 19730573 B4, МКИ C01D 7/07. Verfahren zur vollautomatischen Regelung der Karbonisierung von Kalilauge zu Pottaschelauge / *Honigschmid-Grossich*, Niederkassel., Degussa AG, 40474 Dusseldorf; Anmeldetag 21.01.99; Offenlegungstag 06.10.05. 6. Пат. 1741673 (A2) EP, МКИ B01F11/00P; B01F3/12D; C01D7/00; C05D9/00. Process for the recuperation of potassium carbonate from ash from biogenic fuels / *Steindl Roman Dipling, Gumpinger Franzing*, assignor to SF Soepenber Compag GmbH; Application 04.07.05; Published 10.01.07. 7. Пат. 7514060 US, МКИ C01D 7/12. Porous potassium carbonate having special pore structure and method for its production / *Hachiro Hirano, Yasunori Yamaguchi, Minako Okamura*, assignor to Asahi Glass Company, Limited, Tokyo (JP); Application 30.12.04; Published 07.04.09. 8. Пат. 101538056 (A) CN, МКИ C01D7/12; C01D7/00. Technical method for producing potassium carbonate by ion exchange method / *Hongyan Liu, Bin Zhao, Baisong Hu, Jingli Zhao*, assignor to Univ Hebei Technology; Application 30.04.09; Published 23.09.09. 9. *Wasag T.* Otrzymywanie potazu metoda aminowa z zastosowaniem dwuetyloaminy / [T. Wasag, T. Wasag, U. Siewielec, G. Poleszczuk] // *Przemisl chemiczny*. – 1974. – № 2. – P. 94 – 97. 10. *Зубарев М.П.* Фазовые равновесия в системе $K^+, Na^+, (C_2H_5)_2NH_2^+ // Cl^-, HCO_3^- - H_2O$: дис. ... кандидата хим. наук: 02.00.01 / *Зубарев Михаил Павлович*. – Пермь, 2000. – 191 с. 11. *Kathryn S.* Recent developments in solvent absorption technologies at the CO_2 / [S. Kathryn, U.G. Ash Khana, Micheal Simionia at el.] // *Energy Procedia*. – 2009. – № 1. – P. 1549 – 1555. 12. *Eisa O.* Thermodynamic study of hot potassium carbonate solution using Aspen

Plus / O. Eisa, M. Shuhaimi // World Academy of Science, Engineering and Technology. – 2010. – № 8. – P. 704 – 708. **13.** Микулин Г.И. Исследование процесса получения поташа из хлористого калия с применением гексаметиленмина: заключительный отчет о НИР / Г.И. Микулин. – Х.: НИОХИМ, 1969. – 122 с. – Деп. в НИОХИМ 25.12.69, № 281-66. **14.** Пат. 3254946 US, МКИ C01D 23/63. Process for the manufacture of potash solutions including pre-carbonation / Karl W., assignor to Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Patent Abteilung Troisdorf, Germany, a corporation of Germany; Application 17.11.64; Published 07.06.66. **15.** Пат. 55089485 (A) JP, МКИ C01D7/07. Manufacture of potassium bicarbonate / Okazaki Toshimasa, Ito Atsuji, Matsubayashi Shigeyasu, assignor to Toa Gosei Chem IND; Application 26.12.78; Published 07.07.80. **16.** Беньковский С.В. Технология содопродуктов / С.В. Беньковский, С.М. Круглый, С.К. Секованов. – М.: Химия, 1972. – 352 с. **17.** Чернов В.Ф. Производство кальцинированной соды / В.Ф. Чернов. – М.: Госхимиздат, 1956. – 316 с. **18.** Ткач Г.А. Производство соды по малоотходной технологии / Г.А. Ткач, В.П. Шапоров, В.М. Туттов. – Харьков: ХГПУ, 1999. – 429 с. **19.** Пат. 1082436 GB, МКИ C01D5/02; C01D5/14; C01D7/16; C07C51/41. Improvements in or relating to the preparation of metal salts / assignor to Kaiser Aluminium Chem Corp; Application 17.08.64; Published 06.09.67. **20.** Wasag T. Zastosowanie amin do produkcji weglanow alkalicznych / T. Wasag, T. Wasag, G. Poleszczuk // Chemik. – 1976. – Vol. 29, № 9. – P. 293 – 297. **21.** Мазунин С.А. Основы физико-химического анализа. Многокомпонентные водно-солевые системы / С.А. Мазунин. – Пермь: ПГУ, 2000. – 212 с. **22.** Панасенко В.В. Фазовые равновесия в тройной системе KCl – (C₂H₅)₂NH₂Cl – H₂O при 30 °С / В.В. Панасенко, Г.И. Гринь, С.А. Мазунин // Вестник НТУ «ХПИ». – 2010. – № 11. – С. 103 – 107. **23.** Аносов В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. – М.: Наука, 1976. – 503 с. **24.** Панасенко В.А. Растворимость в системе NaCl – (C₂H₅)₂NH – H₂O при 50 °С / В.А. Панасенко, С.А. Мазунин // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77, № 11. – С. 1912 – 1913. **25.** Шарло Г. Методы аналитической химии / Г. Шарло. – М.: Химия, 1969. – 1204 с. **26.** Крешков А.П. Основы аналитической химии: учебник для студентов химико-технологических специальностей вузов: в 2-х т. / А.П. Крешков. – М.: Химия, 1976. – Т. 2: Количественный анализ. – 456 с.

Поступила в редколлегию 28.03.11