

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

**Панасенко Володимир Володимирович**



УДК 661.332.3

**ТЕХНОЛОГІЯ КАРБОНАТНИХ СОЛЕЙ КАЛІЮ З ХЛОРИДУ КАЛІЮ  
І ДІЕТИЛАМІНУ**

Спеціальність 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків – 2014

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України

**Науковий керівник:** доктор технічних наук, професор  
**Гринь Григорій Іванович,**  
Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»,  
м. Харків, проректор з науково-педагогічної роботи

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, доцент  
**Суворін Олександр Вікторович,**  
Технологічний інститут Східноукраїнського  
Національного університету ім. В. Даля,  
м. Сєвєродонецьк, завідувач кафедри технології  
неорганічних речовин та екології

кандидат технічних наук, доцент  
**Михайлова Євгенія Олександрівна,**  
Харківський національний  
економічний університет, м. Харків,  
доцент кафедри технології, екології та безпеки  
життєдіяльності

Захист відбудеться 5 червня 2014 р. о 15<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий: «26» квітня 2014 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Неорганічні сполуки калію відіграють велику і все зростаючу роль в багатьох галузях промисловості. Попит у світі на калійні солі залишається стабільно високим. В Україні потреба на них становить 1,5 млн. тон  $K_2O$  за рік. Карбонатні солі калію використовують для виробництва оптичного, художнього скла та кришталю, волоконної оптики, фармацевтичних препаратів, вибухових речовин, рідких миючих засобів, вогнегасних порошків, друкарських фарб, а також як абсорбент при очищенні технологічних газів від діоксиду вуглецю, сірководню та інш. В агропромисловому комплексі карбонатні солі калію за своїми властивостями – розчинність, виділення діоксиду вуглецю є різновидом безхлорних калійних добрив із значною масовою часткою  $K_2O$  від 47 до 68 %, ефективність яких особливо значна для кислих ґрунтів.  $KHCO_3$  має переваги перед  $K_2CO_3$  в частині зберігання та застосування за призначенням, належить до мало гігроскопічних речовин і зберігає свою сипучість на протязі всього терміну зберігання, що є важливим фактором використання як безхлорного калійного добрива. На теперішній час Україна стала в залежності від імпорту солей калію і мінеральних добрив на їхній основі з інших країн, через падіння виробництва в калійної галузі. Сировинні запаси для виробництва калійних солей в Україні оцінюються мільярдами тон (калійні руди Прикарпаття, родовища сильвініту Дніпровсько-Донецької западини та Північно-Західного Донбасу, ропа заливів Сиваш) і достатні для створення потужного виробництва калійних солей не тільки для задоволення потреб вітчизняних підприємств, а й для експортних поставок.

Існуючі технології карбонатних солей калію мають певні недоліки – складність процесів через їх багатостадійність, низький вихід, недостатня їх чистота, значні енергетичні та виробничі витрати, особливо на процес випаровування та кристалізації, великі витрати електроенергії, що в результаті визначає високу їх вартість. Тому для обґрунтування раціональних параметрів процесів конкурентоспроможної технології, розробки технологічної схеми актуальність набувають експериментальні дані щодо ізотерм розчинності, фазових перетворень і утворення з високим виходом цих солей відразу в кристалічному вигляді, що є науково-практичним завданням, яке визначило напрямок дисертаційних досліджень.

**Зв'язок з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ «ХП» в рамках науково-дослідної роботи МОН України «Розробка енергозберігаючих способів одержання карбонатних солей калію із вітчизняної галургічної сировини» (№ ДР. 0113U000438); договором № 15.2012 наукового співробітництва між кафедрою ХТНР, К та Е НТУ «ХП» та ПАТ «Кримський содовий завод» (м. Красноперекіпськ), де здобувач був відповідальним виконавцем.

**Мета і задачі дослідження.** Метою дослідження є розробка фізико-хімічних основ технології карбонатних солей калію з хлориду калію, діетиламіну і діоксиду вуглецю з визначенням параметрів технологічних процесів, які забезпечують одержання з високим виходом високоякісного конкурентоспроможного продукту.

Для досягнення поставленої мети визначені такі задачі досліджень:

– встановити методами термодинамічних досліджень залежності енергії Гіббса та константи рівноваги від температури для процесів утворення кристалічного гідрокарбонату і карбонату калію та температурних умов їх проходження;

– здійснити експериментальне дослідження ізотерми розчинності четверної взаємної системи  $K^+$ ,  $(C_2H_5)_2NH_2^+ // HCO_3^- - H_2O$  з встановленням рівноваги в оконтурювальних системах та на лініях моноваріантної рівноваги і діагональних розрізах системи при температурах 30 і 40 °С з визначенням областей кристалізації та положення нонваріантних точок на діаграмі;

– визначити температурні та концентраційні закономірності процесу утворення кристалічного  $KHCO_3$  із  $KCl$ ,  $(C_2H_5)_2NH$  і діоксиду вуглецю та вплив надлишку  $(C_2H_5)_2NH_2^+ / Cl^-$  в початковій реакційній суміші на його вихід;

– установити закономірності утворення крупнокристалічного осаду монокристалів  $KHCO_3$ ;

– установити закономірності процесу регенерації  $(C_2H_5)_2NH$ ;

– розробити принципову технологічну схему виробництва карбонатних солей калію та надати техніко-економічне оцінювання технології.

*Об'єкт дослідження* – технологія отримання карбонатних солей калію.

*Предмет дослідження* – фізико-хімічні закономірності та параметри технологічних процесів.

**Методи дослідження** – термодинамічний метод з використанням даних КОДАТА; експериментальний метод визначення складу рівноважних рідких фаз в багатокомпонентних водно-сольових системах; видозмінений метод залишків для визначення складу рівноважної твердої фази; рефрактометричний метод встановлення факту рівноваги; методи геометричної і топологічної побудови в системах «склад-властивість»; аналітичні методи визначення складу рідкої фази; метод прямого потенціометричного ацидометричного та аргентометричного титрування для знаходження вмісту карбонат-, гідрокарбонат-іонів і хлорид-іонів; полум'яно-фотометричний метод визначення вмісту іонів калію; метод іонного балансу; методи рентгенофазового, комплексного термогравіметричного і диференціально-термічного аналізів твердої фази; метод просіювання для встановлення гранулометричного складу кристалів; методи математичної статистики з використанням пакету прикладних програм. Експериментальні дослідження здійснювали на дослідній установці створеній на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ «ХП».

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає в тому, що експериментальним шляхом вперше:

– установлено явище висолювання в сольових системах  $KCl - [(C_2H_5)_2NH_2]Cl - H_2O$ ,  $[(C_2H_5)_2NH_2]Cl - [(C_2H_5)_2NH_2]HCO_3 - H_2O$ ,  $KHCO_3 - KCl - H_2O$  та  $KHCO_3 - [(C_2H_5)_2NH_2]HCO_3 - H_2O$ , які належать до простого евтонічного типу. Визначено, що внаслідок інконгруентної фазової реакції гідролізу і декарбонізації в четверній взаємній системі  $K^+$ ,  $(C_2H_5)_2NH_2^+ // HCO_3^- - H_2O$  при 30 °С містяться карбонат-іони, а найбільшу частину на діаграмі займають поля кристалізації  $KHCO_3$  і  $KCl$ . Виявлено значну висолюючу дію солей  $N,N$ -діетиламонію на  $KHCO_3$ , яка визначена тим, що область кристалізації  $[(C_2H_5)_2NH_2]Cl$  і  $[(C_2H_5)_2NH_2]HCO_3$  практично перетворюється в лінію. Доведено, що процес прямого

синтезу кристалічного карбонату калію безпосередньо з розчинів  $\text{KCl}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  і діоксиду вуглецю є неможливим;

– встановлено вплив температури на процес кристалізації  $\text{KHCO}_3$  та його максимальний вихід в трьохкомпонентній системі  $\text{KHCO}_3 - [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  при 30 і 40 °С і виявлено сторонні фазові області кристалізації, які виникли внаслідок інконгруентних фазових процесів дисоціації, що дозволяє віднести систему до перехідного типу;

– за результатами термодинамічних розрахунків, теоретичних і експериментальних досліджень розчинності солей в четвертій взаємній системі  $\text{K}^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ // \text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  при 30 °С виявлено значний ефект висолювання і кристалізації солей внаслідок хімічної реакції з виходом  $\text{KHCO}_3 - 99,6 \%$ ;

– встановлено механізм утворення аномальної ділянки на кінетичній кривій процесу висолювання  $\text{KHCO}_3$  і його кристалізації, який пояснюється різною швидкістю процесів гідролізу та декарбонізації карбонатних солей  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ , утворення і гідролізу карбамату  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCOONH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ;

– визначено кінетичні закономірності регенерації  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  відгонкою із розчинів  $\text{CaCl}_2$ . Показано, що для технологічних розрахунків залежність концентрації  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  від часу може бути обчислена без урахування впливу тиску за рівнянням, що відповідає кінетиці першого порядку.

**Практичне значення одержаних результатів** для хімічної промисловості полягає в розробці конкурентоспроможної технології високоякісних карбонатних солей калію із  $\text{KCl}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  та діоксиду вуглецю (патент № 75894 України на корисну модель) для забезпечення потреб скляної, хімічної промисловості, фармацевтичних препаратів, рідких мийних засобів, вогнегасних порошків, друкарських фарб, потреб агропромислового комплексу у висококонцентрованому безхлорному калійному добриві з високим вмістом  $\text{K}_2\text{O}$ . Розроблена принципова технологічна схема виробництва характеризується високим виходом  $\text{KHCO}_3 - 99,6 \%$ , не значним споживанням електроенергії, пари та низькою вартістю одержуваного високоякісного продукту. Ефективність запропонованої технології доведена результатами випробувань на дослідній установці. У процесі реалізації розробленої інноваційної технології промисловість може отримати подвійний ефект: організувати випуск продукції, яка в цей час імпортується, а також комплексно розв'язати питання повного використання сировини, що визначає її важливе економічне значення в теперішній час і надалі.

За результатами досліджень розроблено вихідні дані та рекомендації для техніко-економічного обґрунтування інвестицій, проектування і організації виробництва карбонатних солей калію, які передано для впровадження та використання в державну установу «Державний науково-дослідний і проектний інститут основної хімії» (м. Харків) і ПАТ «Кримський содовий завод» (м. Красноперекопськ).

Результати досліджень впроваджено в навчальний процес кафедри хімічної технології неорганічних речовин каталізу та екології НТУ «ХП» під час підготовки спеціалістів і магістрів за спеціальністю 7.05130101 і 8.05130101 – хімічна технологія неорганічних речовин.

**Особистий внесок здобувача.** Усі наукові положення і результати дисертаційної роботи отримані особисто здобувачем, який на всіх етапах досліджень брав безпосередню участь в обґрунтуванні плану постановки експерименту, термодинаміч-

них розрахунках, експериментальних дослідженнях розчинності солей, в обробленні результатів експерименту та їх інтерпретацію, обґрунтуванні раціональних режимів процесу отримання карбонатних солей калію, визначенні кінетичних параметрів, формулюванні висновків, розробленні технологічної схеми з максимальним залученням існуючого обладнання з техніко-економічним оцінюванням технології. Постановка мети, завдань та обговорення результатів дослідження здійснювалося спільно з науковим керівником.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на: IV Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Донецьк, Україна, 2010 р.); VI Університетській науково-практичній студентській конференції магістрантів Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» (м. Харків, Україна, 2010 р.); VIII Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій» (м. Харків, Україна, 2010 р.); IX Міжнародній Курнаковській нараді з фізико-хімічного аналізу (м. Перм, Росія, 2010 р.); XIX, XX, XXI Міжнародній науково-практичній конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (м. Харків, Україна, 2011, 2012, 2013 рр.); XVIII Українській конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених (м. Харків, Україна, 2011 р.); IV Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, Україна, 2012 р.); VIII Міжнародній науково-практичній конференції «Перспективні дослідження науки і техніки, хімії та хімічної технології (м. Перемишль, Польща, 2012 р.); Матеріали за 9-а Международно научна практична конференции, «Новината за напреднали наука», Химия и химически технологии (г. София, България, 2013 г.); VI Міжнародній науково-технічній конференції «Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології та екологічні проблеми» (м. Одеса, Україна, 2013 р.).

**Публікації.** Основний зміст дисертації відображено у 24 наукових публікаціях, серед них 8 статей у наукових фахових виданнях України, 2 статті у періодичних фахових виданнях інших держав, 1 патент України на корисну модель, 13 – у матеріалах конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається із вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 157 сторінок, з них: 29 рисунків за текстом; 30 таблиць за текстом; список використаних джерел із 140 найменувань на 17 сторінках; 6 додатків на 21 сторінці.

## **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

**У вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, визначено об'єкт, предмет і методи досліджень, надано наукову новизну і практичну значущість отриманих результатів.

**Перший розділ** присвячено аналізу науково-технічної інформації щодо досягнутого сучасного стану наукових досліджень та розробок процесів отримання карбонатних солей калію провідними університетами, науковими лабораторіями компаній і фірм світу. Показано переваги та недоліки існуючих технологій, визначено

коло проблемних питань і зроблено висновок в необхідності отримання експериментальних даних щодо ізотерм розчинності, фазових перетворень і утворення з високим виходом цих солей відразу в кристалічному вигляді, а також встановлення параметрів процесів, які забезпечують одержання високоякісного конкурентоспроможного продукту.

У другому розділі наведено методи досліджень розчинності солей в багатокомпонентних водно-солевих системах, планування досліджень, математична обробка їх результатів, методи визначення складу розчинів і виконання аналізів, методи термодинамічних досліджень, характеристика сировини та реагентів.

Склад рідкої фази встановлювали аналітичним методом. Визначення вмісту хлорид-іонів здійснювали аргентометричним титруванням на іоновимірювачі EB-74. Визначення вмісту карбонат- і гідрокарбонат-іонів здійснювали прямим потенціометричним ацидометричним титруванням. Визначення іонів калію виконували полум'яно-фотометричним методом на фотометрі фірми Zeiss.

Для дослідження розчинності солей застосовували реактиви: гідрокарбонат калію кваліфікації ч.д.а. (розчинність у воді 29,25 мас. % при температурі 30 °С); хлорид калію – ч.д.а. (перекристалізований, розчинність у воді 27,31 мас. % при температурі 30 °С); N,N-діетиламонію хлориду – ч. (перекристалізований, розчинність у воді 70,05 мас. % при температурі 30 °С);  $(C_2H_5)_2NH$  – ч. (перегнаний при температурі кипіння 56,3 °С); соляна кислота з фіксаналу; аргентум нітрат – ч.д.а.; фосфорна кислота – ч.д.а. (85 мас. %, густина 1,67). N,N-діетиламонію гідрокарбонату отримували в реакторі з  $(C_2H_5)_2NH$  і діоксиду вуглецю. Визначена розчинність його у воді при температурі 30 °С становить 56,32 мас. % (вміщує домішку 13,01 мас. % ді-N,N-діетиламонію карбонату).

Розрахунок термодинаміки реакцій здійснювали з використанням програмного комплексу «Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics». Вихідними даними для розрахунків були термодинамічні величини, рекомендовані КОДАТА.

Для досліджень застосовували КС1, отриманий за лабораторних умов із силвінітової руди. За даними хімічного складу руди розраховували мінералогічний склад, % мас.: КС1 – 27,1; NaCl – 66,1;  $CaSO_4$  – 2,1;  $MgCl_2$  – 0,25; нерозчинний залишок – 4,2; вологість – 0,25. Після вилуговування очищений від домішок іонів  $Ca^{2+}$  та  $Mg^{2+}$  розсіл містив 2,03 моль /  $дм^3$  КС1 і 3,79 моль /  $дм^3$  NaCl. Із очищеного розсолу за галургійною технологією кристалізації отримували КС1 і NaCl. Одержаний на дослідній установці осад кристалів  $KHCO_3$  піддавали комплексному термогравіметричному і диференційно-термічному, рентгенофазовому методам аналізу. Термічні дослідження виконували на дериватографі Паулік-Паулік-Ердеі QD – 1500. Рентгенографічні дослідження виконували за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3М. Процес відгонки  $(C_2H_5)_2NH$  здійснювали методом одноразового випаровування. У відібраній пробі визначали вміст  $(C_2H_5)_2NH$  методом відгонки по К'ельдалю, вміст іону кальцію – трилонометричним методом, іон хлору – аргентометричним. Обробку результатів хімічного аналізу і експерименту здійснювали методами математичної статистики, регресійного аналізу за допомогою стандартних пакетів прикладних програм.

У третьому розділі наведено результати термодинамічних досліджень процесів отримання карбонатних солей калію і обґрунтування параметрів технології (таблиця).

Реакції отримання кристалоутворюючих іонів і сольових компонентів (1 – 6, 10, 11, 14, 15) відбуваються за стандартних умов. З підвищенням температури можливе проходження реакцій кальцинації  $\text{KHCO}_3$  (12, 13). Величина енергії Гіббса та константа рівноваги реакції (9) прямого синтезу кристалічного  $\text{K}_2\text{CO}_3$  із  $\text{KCl}$  та  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2\text{CO}_3$  свідчать про термодинамічну неможливість її здійснення за даних умов.

Таблиця

**Енергія Гіббса та константа рівноваги хімічних реакцій технології карбонатних солей калію**

№ п/п	Реакції	$\Delta_r G_{298,15\text{K}}$ , кДж/моль	$K_p$
1	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_{(p)} + \text{H}_2\text{O} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+_{(p)} + \text{OH}^-_{(p)}$	-52,49	$1,57 \cdot 10^9$
2	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_{(p)} + \text{CO}_{2(p)} + \text{OH}^- = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCOO}^-_{(p)} + \text{H}_2\text{O}$	-203,79	$5,06 \cdot 10^{35}$
3	$2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_{(p)} + \text{CO}_{2(p)} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCOONH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2_{(p)}$	-29,54	$1,49 \cdot 10^5$
4	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_{2(p)} + \text{CO}_{2(r)} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCOONH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2_{(p)}$	-21,17	$5,11 \cdot 10^3$
5	$2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_{(p)} + \text{CO}_{2(p)} + \text{H}_2\text{O} = [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2\text{CO}_{3(p)}$	-30,05	$1,84 \cdot 10^5$
6	$2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{OH}_{(p)} + \text{CO}_{2(p)} = [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2\text{CO}_{3(p)} + \text{H}_2\text{O}$	-63,43	$1,29 \cdot 10^{11}$
7	$2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+_{(p)} + \text{CO}_3^{2-}_{(p)} = [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2\text{CO}_{3(p)}$	1,05	0,65
8	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+_{(p)} + \text{HCO}_3^-_{(p)} = [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{HCO}_3_{(p)}$	-0,03	1,01
9	$2\text{KCl}_{(p)} + [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2\text{CO}_{3(p)} = \text{K}_2\text{CO}_{3(r)} + 2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{Cl}_{(p)}$	13,1	$5,06 \cdot 10^{-3}$
10	$\text{KCl}_{(p)} + [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{HCO}_3_{(p)} = \text{KHCO}_3_{(r)} + [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{Cl}_{(p)}$	-135,38	$5,23 \cdot 10^{23}$
11	$\text{KCl}_{(p)} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_{(p)} + \text{CO}_{2(r)} + \text{H}_2\text{O} = \text{KHCO}_3_{(r)} + [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{Cl}_{(p)}$	-148,94	$1,24 \cdot 10^{26}$
12	$2\text{KHCO}_3_{(r)} = \text{K}_2\text{CO}_3_{(r)} + \text{CO}_{2(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$	305,55	$2,93 \cdot 10^{-54}$
13	$\text{KHCO}_3_{(r)} + [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{Cl}_{(p)} = \text{KCl}_{(p)} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_{(p)} + \text{CO}_{2(r)} + \text{H}_2\text{O}$	21,28	$1,87 \cdot 10^{-4}$
14	$\text{K}_2\text{CO}_3_{(p)} + 2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{Cl}_{(p)} = 2\text{KCl}_{(p)} + 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_{(p)} + \text{CO}_{2(r)} + \text{H}_2\text{O}$	-3,83	4,68
15	$2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{Cl}_{(p)} + \text{Ca}(\text{OH})_{2(p)} = \text{CaCl}_2_{(p)} + 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_{(p)} + 2\text{H}_2\text{O}$	-43,63	$4,4 \cdot 10^7$

З величин енергії Гіббса та константи їх рівноваги можливих реакцій при  $\Delta_r G_{298,15\text{K}} < 0$  процес висолювання і кристалізації  $\text{KHCO}_3$  проходить за наступною найбільш імовірною схемою, яка включає утворення  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{OH}_{(p)}$  та  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCOONH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  за реакціями (1 – 4), гідролізу  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCOONH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2_{(p)}$  з отриманням гідрокарбонат- і карбонат-іонів. При накопиченні в розчині гідрокарбонат-іонів здійснюється реакція (10) утворення  $\text{KHCO}_3$  відразу в кристалічному вигляді. Вірогідно можливе проходження реакції (11) прямої взаємодії рідкого  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  з діоксидом вуглецю.

Обробка термодинамічних даних математичними методами дозволила отримати емпіричні залежності зміни  $\Delta_r G_{T,K}$  реакцій кальцинації (12 – 14)  $\text{KHCO}_3$  від температури відповідно:  $\Delta_r G_{T,K} = -0,327 \cdot T + 145,560$ ;  $\Delta_r G_{T,K} = -0,531 \cdot T + 179,640$ ;  $\Delta_r G_{T,K} = -0,735 \cdot T + 215,350$ . Рішенням знайдених залежностей визначено температуру початку реакцій. Розрахункова температура утворення  $\text{K}_2\text{CO}_3$  для реакції (12) дорівнює 445,15 К (172 °С), для реакцій (13 і 14) – відповідно 339,15 К (66 °С) і 293,15 К (20 °С). Реакція (15) регенерації гідроксидом кальцію  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  із  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$  зворотна і відбувається при стандартній температурі 298,15 К.



Таким чином, за результатами термодинамічних досліджень запропоновано найбільш імовірну схему реакцій утворення  $\text{KHCO}_3$  з  $\text{KCl}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  і діоксиду вуглецю та отримано емпіричні залежності енергії Гіббса від температури для процесу кальцинації  $\text{KHCO}_3$ , визначено температуру початку реакції регенерації  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ .

У четвертому розділі наведено результати експериментальних досліджень розчинності і взаємних перетворень у четверній взаємній системі  $\text{K}^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ // \text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  при  $30^\circ\text{C}$ , яка є науковою основою технології карбонатних солей калію та моделлю процесів висолювання і кристалізації внаслідок хімічної реакції. Експериментальні дані в системі дають можливість встановити закономірності реакції рідинно-газо-твердофазного осадження  $\text{KHCO}_3$  (реакція 10, 11) і визначити вплив молярного співвідношення  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ / \text{Cl}^-$  на сольовий склад твердої фази

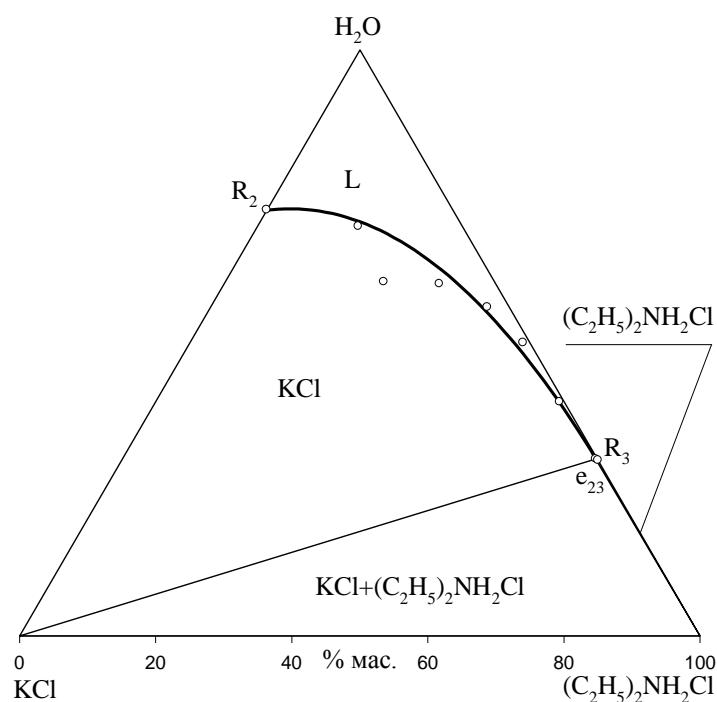


Рисунок 1 – Ізотерма розчинності системи  $\text{KCl} - [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  при  $30^\circ\text{C}$

та насиченого розчину. Потрійна система  $\text{KHCO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$  є оконтурювальною четверної взаємної системи  $\text{K}^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ // \text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ , що лежить в основі процесу утворення  $\text{KHCO}_3$  відразу в кристалічному вигляді. Найбільшу область на діаграмі займає поле спільної кристалізації  $\text{KHCO}_3$  і  $\text{KCl}$ . Установлено, що система містить  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , який утворився внаслідок інконгруентної фазової реакції гідролізу та декарбонізації.

В потрійній системі  $\text{KCl} - [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  (рис. 1), поле кристалізації  $\text{KCl}$  займає основну частину діаграми, а поле кристалізації  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$  практично перетворюється в лінію. Ізотерма має простий евтонічний тип з явищем значного висолювання  $\text{KCl}$  кінцевим продуктом

реакції (10, 11)  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ ; робити висновки щодо впливу  $\text{KCl}$  на розчинність  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$  не представляється можливим через надзвичайно малу площу поля кристалізації останнього.

Потрійна система  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{Cl} - [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  визначає розчинність в області надлишку  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{HCO}_3$ . Встановлено, що ізотерма належить до простого евтонічного типу з незначним ефектом всолювання  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$  і незначним явищем висолювання  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{HCO}_3$ . Установлено склад подвійного евтонічного розчину, % мас.: 46,96 –  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ ; 23,53 –  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{HCO}_3$ ; 8,43 –  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2\text{CO}_3$ ; 21,08 –  $\text{H}_2\text{O}$ .

В потрійній системі  $\text{KHCO}_3 - [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  поле кристалізації  $\text{KHCO}_3$  займає більшу частину діаграми; поле кристалізації  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{HCO}_3$  практично перетворюється в лінію. Ізотерма має простий евтонічний тип з явищем висолювання  $\text{KHCO}_3$  і утворенням карбонат-іонів в наслідок інконгруентної реакції гідролізу і декарбонізації.

Система  $\text{KHCO}_3 - [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  при 30 і 40 °С є діагональним розрізом четверної взаємної системи, визначає вплив температури на вихід  $\text{KHCO}_3$  з вихідних розчинів різного складу. Виявлено,

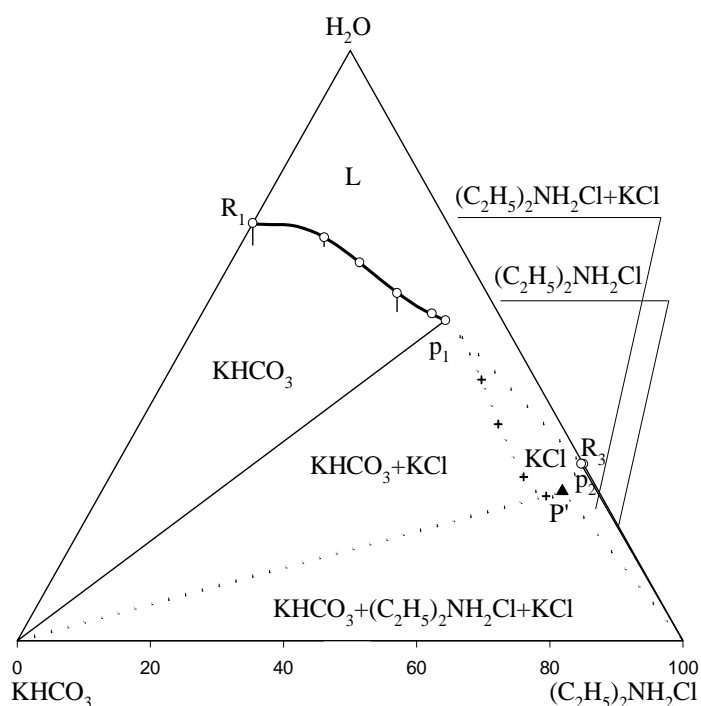


Рисунок 2 – Ізотерма розчинності системи  $\text{KHCO}_3 - [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  при 30 °С

що при 30 °С (рис. 2) система містить сторонні області, що виникли в результаті інконгруентних фазових процесів дисоціації. Це дозволяє віднести систему до перехідного типу. Інтерполяцією за методом найменших квадратів в точках на лінії подвійного насичення відносно  $\text{KHCO}_3$  і  $\text{KCl}$  в системі  $\text{KHCO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$  обчислювали склад неваріантного перехідного розчину (точка  $p_1$ , рис. 2), насиченого щодо цих солей, % мас.: 8,51 –  $\text{KHCO}_3$ ; 37,18 –  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ ; 54,31 –  $\text{H}_2\text{O}$ , цим же методом розраховували склад неваріантного перехідного розчину (точка  $P_2$  на рис. 2), насиченого щодо хлоридів калію і  $N,N$ -діетиламонію, % мас.: 0,32 –  $\text{KHCO}_3$ ; 69,71 –  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ ; 29,97 –  $\text{H}_2\text{O}$ . Установлено з даних розчинності, що підвищення температури до 40 °С збільшує втрати кристалічного  $\text{KHCO}_3$  через його розчинення в маточному розчині і зменшує вихід  $\text{KHCO}_3$ .

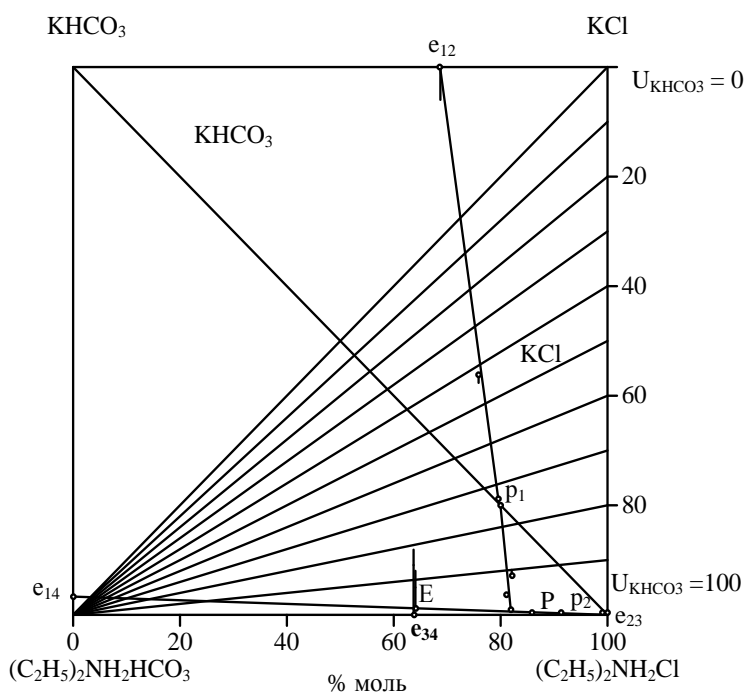


Рисунок 3 – Комбінована проекція ізотерми розчинності четверної взаємної системи  $\text{K}^+, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ // \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  при 30 °С

На ізотермі розчинності четверної взаємної системи  $\text{K}^+, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ // \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  (рис. 3) більшу частину площі діаграми займає поле кристалізації  $\text{KHCO}_3$ , тоді як площа поля кристалізації  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$  і  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{HCO}_3$  незначна, що свідчить про значну висолуючу дію солей  $N,N$ -діетиламонію на  $\text{KHCO}_3$  і  $\text{KCl}$ . Наявність в насичених розчинах карбонат-іонів фактично призводить до зменшення поля кристалізації  $\text{KHCO}_3$ . Сітка ізоліній виходу  $\text{KHCO}_3$  ( $U_{\text{KHCO}_3}$ , %) на безводній проекції показує скла-

ди розчинів і області, з яких можна отримувати методом висолювання з найбільшим виходом безпосередньо кристалічний  $\text{KHCO}_3$ .

Найбільший вихід  $\text{KHCO}_3$  ( $U_{\text{KHCO}_3}$ , %) – 99,6 % і максимальний коефіцієнт використання N,N-діетиламонію ( $U_{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+}$ , %) – 91,2 % досягаються в потрібному перитонічному розчині складу % мас.:  $\text{K}^+$  – 0,0226;  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$  – 6,5817;  $\text{HCO}_3^-$  – 0,5364;  $\text{CO}_3^{2-}$  – 0,0205;  $\text{Cl}^-$  – 6,0269.

З даних на (рис. 4) видно, що із збільшенням молярного співвідношення  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ / \text{Cl}^-$  у вихідній реакційній суміші коефіцієнт використання  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  і ступінь карбонізації розчину зменшуються. У разі подальшого підвищення надлишку  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ / \text{Cl}^-$  має місце зменшення ступеня декарбонізації розчину від 5,32 до

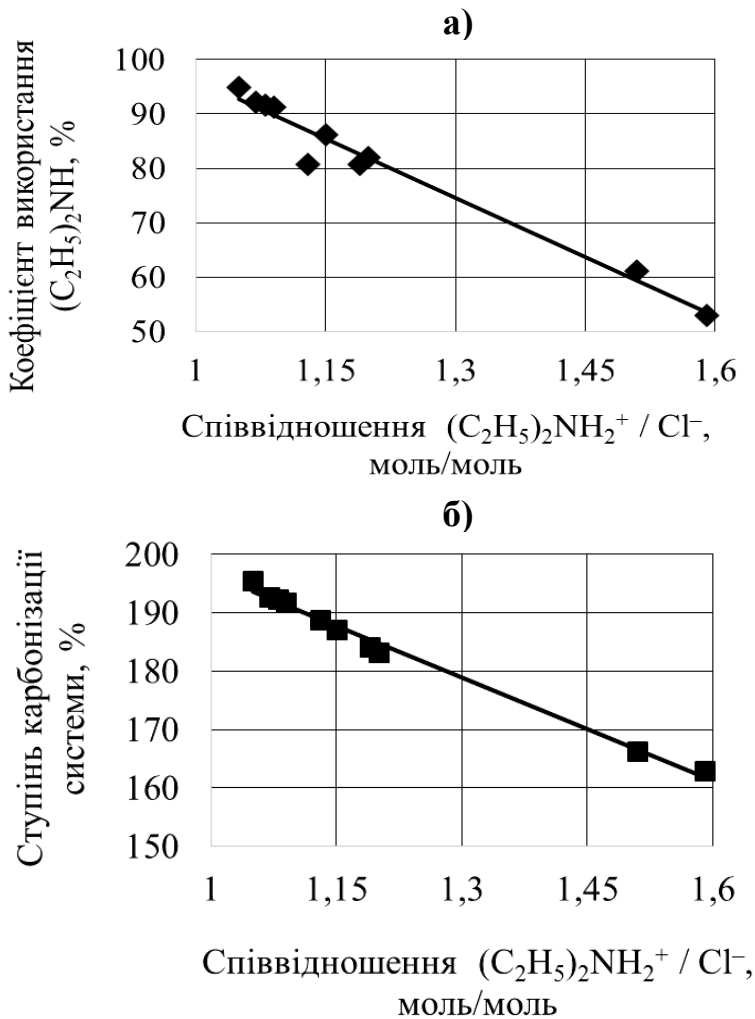


Рисунок 4 – Вплив молярного співвідношення  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ / \text{Cl}^-$  на коефіцієнт використання  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  (а) і ступінь карбонізації системи (б)

самперед підтримка у вихідній реакційній суміші експериментально визначених молярних співвідношень  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ / \text{Cl}^-$  як 1,15 : 1 та забезпечення температури суспензії  $\text{KHCO}_3$  30 °С, що дозволяє отримати максимальний коефіцієнт використання N,N-діетиламонію – 91,2 % і ступінь карбонізації системи більше 185 %. За таких умов вихід  $\text{KHCO}_3$  відразу в кристалічному вигляді досягає своєї найбільшої величини – 99,6 %.

2,05 %, а потім при надлишку більш ніж 1 до 1,19 різке її збільшення зростання в розчині іонів  $\text{CO}_3^{2-}$ , які не дають кристали  $\text{KHCO}_3$  і не збільшують його вихід. Одночасно зі збільшенням ступеня декарбонізації розчину ступінь карбонізації системи аналогічним чином зменшується. Характер залежностей свідчить про те, що при зростанні надлишку  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ / \text{Cl}^-$  система перебуває в нестабільному стані і введений надлишковий  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ , в основному, перетворюється в  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2\text{CO}_3$ . Такий механізм підтверджується даними вмісту в розчині іонів  $\text{HCO}_3^-$  і  $\text{CO}_3^{2-}$  (рис. 3) і узгоджується з фактом інконгруентного утворення іонів  $\text{CO}_3^{2-}$ , що фактично призводить до зменшення поля кристалізації  $\text{KHCO}_3$  і його виходу. Збільшення ступеня карбонізації системи та зменшення ступеня декарбонізації розчину сприяє підвищенню виходу  $\text{KHCO}_3$ . Установлено оптимальні параметри процесу висолювання і кристалізації внаслідок хімічної реакції. Це на-

У п'ятому розділі наведено результати експериментального дослідження впливу:  $pH$  розчину на процес висолювання і кристалізації  $\text{KHCO}_3$ ; способу введення реагентів на розмір, форму і властивості кристалів  $\text{KHCO}_3$ ; температури на властивості кристалів  $\text{KHCO}_3$ ; тиску на процес відгонки  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  з водного розчину  $\text{CaCl}_2$ . Наведено значення кінетичних і технологічних параметрів на окремих стадіях процесу.

Дослідження процесу висолювання і кристалізації виконували за результатами визначення гранулометричного та хімічного складу кристалів  $\text{KHCO}_3$ . Молярну концентрацію  $\text{KCl}$  підтримували з розрахунку 1 моль  $\text{KCl}$  на 10,4 моль  $\text{H}_2\text{O}$ . Температура розчину становила не більше  $30^\circ\text{C}$ . Тривалість насичення розчину 90 хвилин при загальному тиску 103,32 кПа і витраті  $\text{CO}_2$  0,033  $\text{дм}^3/\text{с}$  показали, що залежність  $pH$  розчину від часу має складний характер. Результати досліджень показують появу аномалій на кривій абсорбції  $\text{CO}_2$  водними розчинами  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  з  $\text{KCl}$  під час введення в розсіл  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  рівними частинами. На кривій поглинання  $\text{CO}_2$  мають місце при початковій величині  $pH$  розчину 10,2 утворення під час третього введення  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  мінімуму при  $pH = 8,25$  і максимуму при  $pH = 8,5$ , який під час подальшого п'ятого введення зменшується до 8,05. У процесі подальших введення на кривій кінетики має місце згладжування  $pH$  від 8,0 до 8,10. При кожному введенні кінцеве значення величини  $pH$  розчину при досягненні 20 хвилин зростає від 6,30 до 6,95, а в подальших введеннях  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  залишається практично незмінним. Візуально при досягненні 20 хвилин насичення розчину діоксидом вуглецю, спостерігалось утворення зародків кристалів  $\text{KHCO}_3$ . Параметри зародкоутворення: стадія нуклеації – температура  $56 - 58^\circ\text{C}$ ,  $pH$  розчину 8,3 – 8,5; стадія зростання кристалів – кінцева температура  $30^\circ\text{C}$ ,  $pH - 6,80 - 6,95$ . Механізм утворення аномальної ділянки на кінетичній кривій можна пояснити різною швидкістю процесів гідролізу та декарбонізації карбонатних солей  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ , утворення і гідролізу карбамату  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCOONH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

Важливим параметром роботи осаджувальних колон є вихід  $\text{KHCO}_3$  і якість кристалів суспензії  $\text{KHCO}_3$  за показником розміру частинок. Кристали  $\text{KHCO}_3$  під час одноразового введення  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  мають середній розмір 127,95 мкм, а під час введення рівними частинами – 353,50 мкм, тобто розмір кристалів збільшується майже в 2,8 разів. Зі зміною способу введення реагенту гранулометричні склади осадів  $\text{KHCO}_3$  не порівнянні один з одним. Менша частка дрібних кристалів не більше 100 мкм і велика частка кристалів від 315 до 500 мкм дозволяє оцінювати  $\text{KHCO}_3$ , отриманий під час введення розчину  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  в реакційну суміш рівними частинами, як кращий (рис. 5). Кристали  $\text{KHCO}_3$ , отримані при одноразовому введенні розчину  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  мають невеликий розмір і окремі зростки, а під час введення  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  рівними частинами – правильної форми без зростків. Останні мають симетрію, утворюють гексагональну сингонію, осі і кути з рівною поверхнею без утворення дрібних видимих агломератів, зернистої структури, мають малу площу поверхні, що особливо важливо для процесу їх відмивання від домішок на стадії поділу суспензії. Значення параметрів і режимів процесу поділу суспензії  $\text{KHCO}_3$ : перепад тиску під час фільтрування – 33,33 кПа (250 мм. рт. ст.); товщина осаду на фільтрі 0,035 м; витрата промивної води 0,3 – 0,5  $\text{дм}^3$  в перерахунку на 1 кг  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; масова частка вологи в осаді  $\text{KHCO}_3$  13 – 15 %; масова частка хлоридів 0,025 %.

Загальна лужність отриманої світлої частини суспензії в перерахунку на  $(C_2H_5)_2NH$  11 – 18 г / дм<sup>3</sup>, масова концентрація  $CO_2$  в рідині 4,4 – 7,7 г / дм<sup>3</sup>,  $pH$  суспензії 6,8 – 6,95, густина розчину 1,025 г / дм<sup>3</sup>. Продуктивність фільтрування за осадом 361 – 390 г / с, за фільтратом 1,44 – 1,66 дм<sup>3</sup> / с. Коефіцієнт використання калію (вихід  $KHCO_3$ ) – 96 %, ступінь карбонізації системи 187 – 189 %.

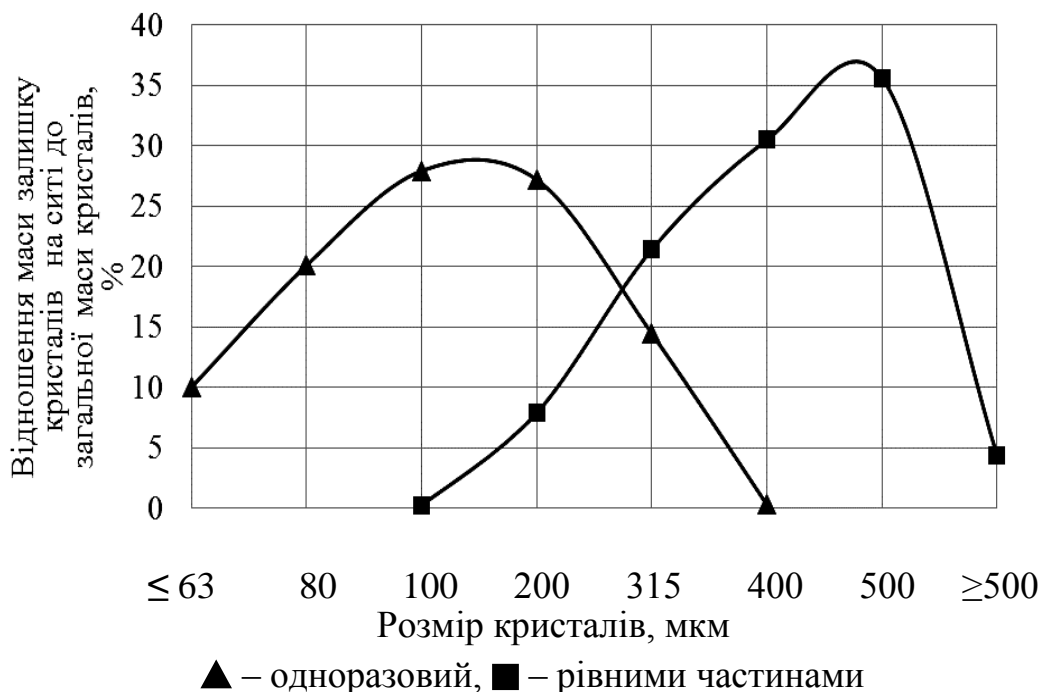


Рисунок 5 – Вплив способу введення  $(C_2H_5)_2NH$  в реакційну суміш на гранулометричний склад кристалів  $KHCO_3$

Результати рентгенографічного аналізу зразків кристалів  $KHCO_3$  показали (рис. 6), що основною фазою є  $KHCO_3$  – дифракційні лінії: 2,809; 2,856, 2,964; 3,661; 5,238; 7,32, крім того, містяться домішки  $KCl$  (лінія 3,141) і  $K_2CO_3$  (лінія 2,83).

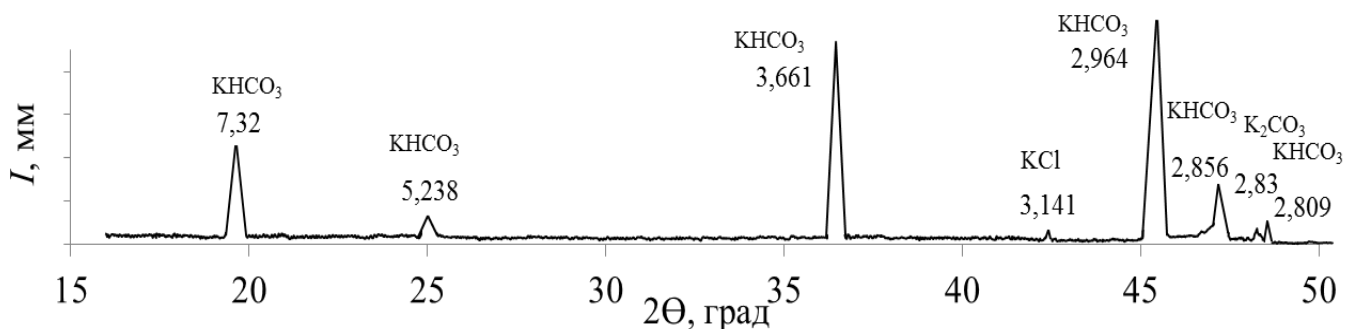


Рисунок 6 – Рентгенограма кристалів  $KHCO_3$

Методом комплексного термогравіметричного та диференційно-термічного аналізу встановлено (рис. 7), що в інтервалі температур від 25 до 900 °C  $KHCO_3$  має одну стадію ендотермічного розкладання, описувану реакцією (12).

Визначено температуру початку утворення  $K_2CO_3$  з  $KHCO_3$ , яка узгоджується з результатами раніше виконаних термодинамічних досліджень – 172 °C (445,15 K). Температурний режим процесу кальцинації 210 – 230 °C. Результати хімічного аналізу показують, що одержаний продукт перевищує вимоги показників якості до

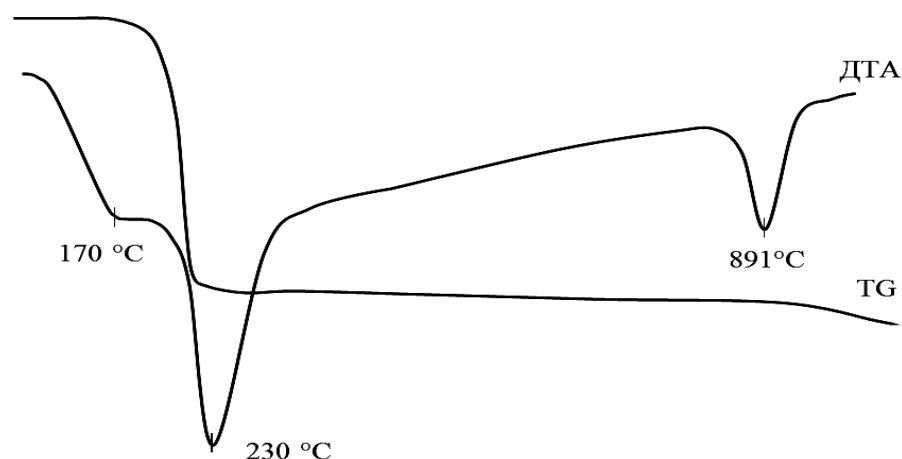


Рисунок 7 – Дериватограма кристалів  $\text{KHSO}_3$

першого сорту за ГОСТ 10690-73. Масова частка компонентів, %: вуглекислого калію не менше 99,7; хлоридів – 0,05 %; натрію в перерахунку на  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – відсутня; масова частка сірчаноокислих солей в перерахунку на сульфат-іон, %, не більше 0,1.

Дослідження процесу відгону  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  із розчинів хлориду кальцію, отриманих внаслідок регенерації  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  з його хлориду вапняним молоком (реакція 15), показав що для технологічних розрахунків залежність концентрації  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  від часу може бути розрахована без урахування впливу тиску за рівнянням, що відповідає кінетиці першого порядку. Швидкість процесу відгону при зменшенні тиску до 7,999 кПа майже вдвічі більша в порівнянні з тиском понад 21,331 кПа. Розроблена узагальнююча модель відгону  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ , яка дозволяє враховувати масову частку випаровуваної води за певний відрізок часу з вмістом  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  в розчині і тиском, міняти параметри відгону і тим самим забезпечити її використання для технологічних розрахунків і опису процесу регенерації  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ . Слід зазначити, що для кінетики випаровування води це рівняння не містить в собі часу, що вказує на те, що маса води повністю визначається кінетикою випаровування  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ . Отримана в результаті регенерації рідина вміщує в своєму складі масову концентрацію  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  від 0,01 до 0,02 г /  $\text{дм}^3$ . В результаті процесу регенерації утворюється розчин  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  з масовою часткою від 95 до 99 % і температурою від 30 до 45 °C, який повертають в технологічний цикл. Концентрований розчин містить масову частку  $\text{CaCl}_2$  28 – 30 %. Значення параметру масової концентрації  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  і інертів у вапняному молоці відповідно 425,5; 25 і 60 г /  $\text{дм}^3$  при його температурі 90 – 96 °C, густина – 1282 кг /  $\text{м}^3$ .

Розроблена принципова технологічна схема виробництва карбонатних солей калію (рис. 8) має такі переваги. Зростає до 99,6 % вихід карбонатних солей калію. Спрощується схема виробництва за рахунок виключення стадії випаровування. Під час регенерації утворюється розчин з масовою часткою  $\text{CaCl}_2$  30 %, що дозволяє заощаджувати тепло для випаровування води у виробництві  $\text{CaCl}_2$ . Зменшуються витратні коефіцієнти з електроенергії та пари, підвищується чистота готового продукту та зменшується на 40 % його вартість. Це означає істотне скорочення термінів окупності і, як наслідок, використання карбонатних солей калію як безхлорних калійних добрив.

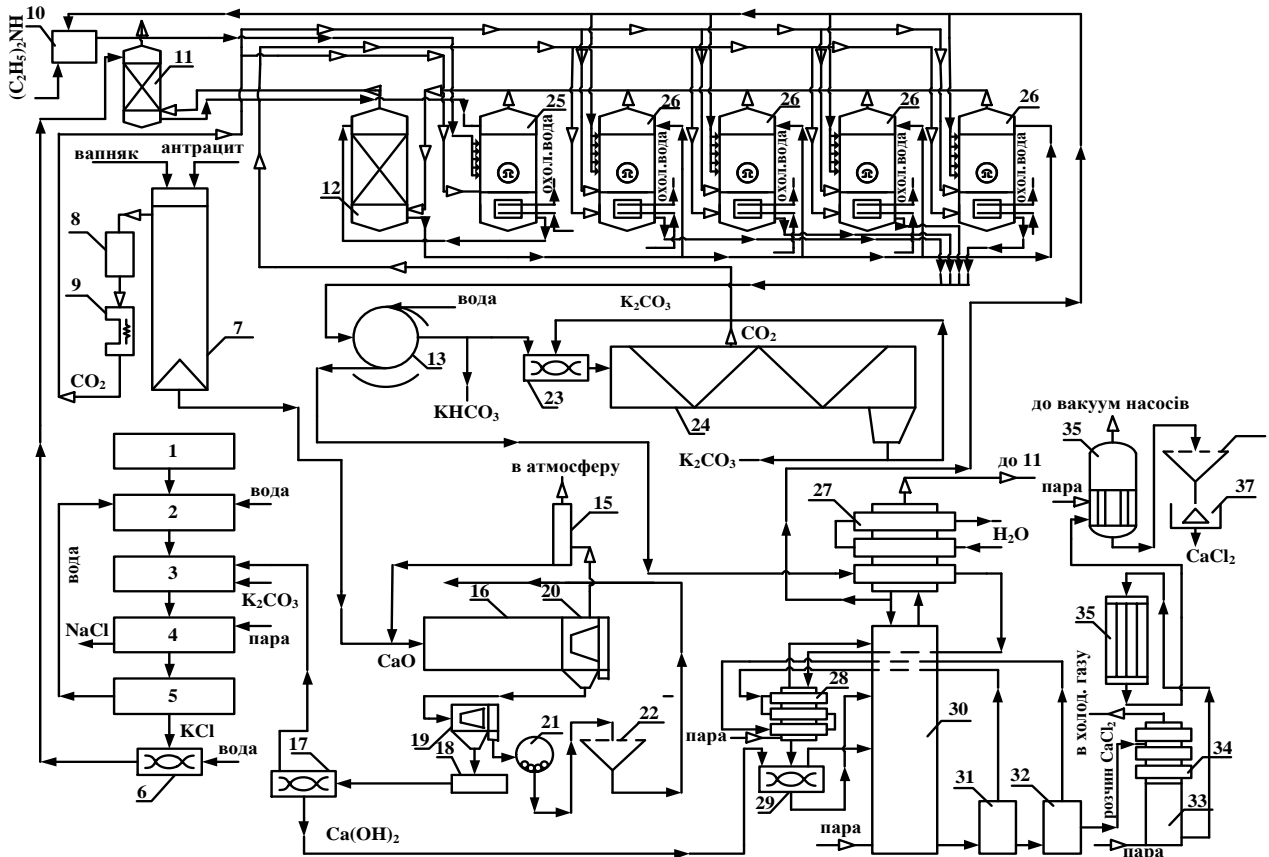


Рисунок 8 – Принципова технологічна схема виробництва карбонатних солей калію  
 1 – сільвініт; 2 – вилуговування; 3 – очищення розсолу; 4 – випарювання; 5 – кристалізація; 6, 17, 23, 29 – змішувач; 7 – вапняна піч; 8 – промивач газу  $\text{CO}_2$ ; 9 – електрофільтр; 10 – збірник  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ ; 11 – промивач газу осаджувальних колон-2; 12 – промивач газу осаджувальних колон-1; 13, 22 – вакуум-фільтр; 14, 31, 32 – випарник; 15, 34 – конденсатор; 16 – гасник вапна; 18 – класифікатор; 19 – сортувальний барабан дрібного недопалу; 20 – сортувальний барабан крупного недопалу; 21 – кульовий млин мокрого недопалу; 24 – кальцинатор; 25 – передкарбонізаційна колона; 26 – осаджувальні колони; 27 – дефлегматор; 28, 35 – теплообмінник; 30 – дистилер; 33 – дегазатор; 35 – випарний апарат; 36 – згущувач; 37 – центрифуга.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено науково-практичну задачу розробки конкурентоспроможної технології карбонатних солей калію із хлориду калію і діетиламіну, яка може знайти використання в хімічній промисловості.

1. За результатами термодинамічних досліджень визначено, що реакції утворення кристалоутворюючих іонів і сольових компонентів здійснюються за стандартних умов. Величина енергії Гіббса та константа рівноваги реакції прямого синтезу кристалічного  $\text{K}_2\text{CO}_3$  із  $\text{KCl}$  та  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2\text{CO}_3$  свідчать про термодинамічну неможливість її здійснення при температурі 298,15 К (25 °С). Запропоновано найбільш імовірну схему реакцій утворення  $\text{KHCO}_3$  з  $\text{KCl}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  і діоксиду вуглецю.

2. Експериментально визначено, що ізотерми розчинності систем  $\text{KHCO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$  і  $\text{KCl} - [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  при 30 °С належать до простого евтонічного типу з явищем висолювання  $\text{KCl}$ .

Установлено, що ізотерма потрійної системи  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{Cl} -$

$[(C_2H_5)_2NH_2]HCO_3 - H_2O$  при  $30\text{ }^\circ\text{C}$  має простий евтонічний тип з незначним ефектом всолювання  $[(C_2H_5)_2NH_2]Cl$  і незначним явищем висолування  $[(C_2H_5)_2NH_2]HCO_3$ .

3. В потрійній системі  $KHCO_3 - [(C_2H_5)_2NH_2]HCO_3 - H_2O$  при  $30\text{ }^\circ\text{C}$  поле кристалізації  $KHCO_3$  займає більшу частину діаграми; поле кристалізації  $[(C_2H_5)_2NH_2]HCO_3$  практично перетворюється в лінію. Ізотерма має простий евтонічний тип з явищем висолування  $KHCO_3$  і утворенням карбонат-іонів.

4. Досліджено розчинність в системі  $KHCO_3 - [(C_2H_5)_2NH_2]Cl - H_2O$  при  $30\text{ }^\circ\text{C}$ . На ізотермі розчинності виявлені поля ненасичених розчинів, кристалізації вихідних компонентів і оконтурені фазові області.

На ізотермі розчинності системи  $KHCO_3 - [(C_2H_5)_2NH_2]Cl - H_2O$  при  $40\text{ }^\circ\text{C}$  виявлено поля ненасичених розчинів, кристалізації вихідних компонентів ( $KHCO_3$ ;  $[(C_2H_5)_2NH_2]Cl$ ). Установлено з даних розчинності, що підвищення температури до  $40\text{ }^\circ\text{C}$  зменшує вихід  $KHCO_3$ , збільшує втрати кристалічного  $KHCO_3$  через його розчинення в маточному розчині.

5. Установлено за результатами досліджень розчинності в четверній взаємній системі  $K^+$ ,  $(C_2H_5)_2NH_2^+ // HCO_3^-$ ,  $Cl^- - H_2O$  при  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , що механізм найбільшої висолуючої дії солей  $N,N$ -діетиламонію на  $KHCO_3$  забезпечується підтримкою молярних співвідношень  $(C_2H_5)_2NH_2^+ / Cl^-$  як  $1,15 : 1$  у вихідній реакційній суміші і ступені карбонізації системи більше  $185\%$ , що дозволяє отримати  $KHCO_3$  з виходом  $99,6\%$ .

6. З'ясовано механізм утворення аномальної ділянки на кінетичній кривій процесу висолування  $KHCO_3$  і його кристалізації, який пояснюється різною швидкістю процесів гідролізу та декарбонізації карбонатних солей  $(C_2H_5)_2NH$ , утворення і гідролізу карбамату  $(C_2H_5)_2NCOONH_2(C_2H_5)_2$ . Показано, що для одержання крупнокристалічного осаду кристалів  $KHCO_3$  доцільним є введення розчину  $(C_2H_5)_2NH$  в реакційну суміш рівними частинами. Результати хімічного аналізу показують, що одержаний продукт перевищує вимоги показників якості до першого сорту за ГОСТ 10690-73.

7. Визначено основні кінетичні закономірності процесу відгонки  $(C_2H_5)_2NH$  із розчинів  $CaCl_2$ . Розроблена модель відгонки  $(C_2H_5)_2NH$ , яка дозволяє враховувати кількість випаровуваної води за певний відрізок часу з вмістом  $(C_2H_5)_2NH$  в розчині і тиском для здійснення циклічного процесу використання  $(C_2H_5)_2NH$ .

8. Запропонована принципова технологічна схема дозволяє підвищити до  $99,6\%$ , вихід карбонатних солей калію замість  $90 - 92\%$  з використанням існуючих технологій. При регенерації утворюється розчин з масовою часткою  $CaCl_2$   $30\%$ , що дозволяє заощаджувати тепло для випаровування води під час виробництва  $CaCl_2$ . Зменшуються витратні коефіцієнти з електроенергії та пари, підвищується чистота готового продукту та зменшується його вартість, яка на  $40\%$  менша від існуючих аналогів. Це означає істотне скорочення термінів окупності і, як наслідок, використання карбонатних солей калію як безхлорних калійних добрив.

9. Результати досліджень передано для впровадження та використання в державну установу «Державний науково-дослідний і проектний інститут основної хімії» (м. Харків) і ПАТ «Кримський содовий завод» (м. Красноперекопськ) та впроваджено в навчальний процес кафедри ХТНР, К та Е НТУ «ХП».



## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Панасенко В.В. Фазовые равновесия в тройной системе  $\text{KCl} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  при  $30^\circ\text{C}$  [Текст] / В.В. Панасенко, Г.И. Гринь, С.А. Мазунин // Вісник НТУ «ХП». – Харків, 2010. – № 11. – С. 103 – 107.

*Здобувачем досліджено розчинність солей в потрійній системі та встановлено, що вона належить до простого евтонічного типу із явищем висолювання.*

2. Панасенко В.В. Растворимость солей в области избытка  $\text{N,N}$  – диэтиламмония гидрокарбоната четверной взаимной системы  $\text{K}^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$  //  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  при  $30^\circ\text{C}$  [Текст] / В.В. Панасенко, Г.И. Гринь, В.А. Панасенко, С.А. Мазунин // Вісник НТУ «ХП». – Харків, 2011. – № 27. – С. 67 – 73.

*Здобувачем досліджено, що ізотерма має простий евтонічний тип з незначним ефектом всолювання  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$  та явищем висолювання  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{HCO}_3$ .*

3. Панасенко В.В. Исследование растворимости и взаимодействия в системе  $\text{KHCO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$  при  $30^\circ\text{C}$  [Текст] / В.В. Панасенко, Г.И. Гринь, В.А. Панасенко, С.А. Мазунин // Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків, 2011. – № 3/6 (51). – С. 51 – 53.

*Здобувачем досліджено утворення в системі карбонату калію в результаті інконгруентної фазової реакції гідролізу і декарбонізації.*

4. Панасенко В.В. Зависимость между составом и свойствами системы  $\text{K}^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$  //  $\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  при  $30^\circ\text{C}$  [Текст] / В.В. Панасенко, Г.И. Гринь, В.А. Панасенко, С.А. Мазунин // Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків, 2011. – № 4/6 (52). – С. 38 – 41.

*Здобувачем досліджено, що ізотерма розчинності має простий евтонічний тип з явищами висолювання  $\text{KHCO}_3$  і утворення карбонат-іонів.*

5. Панасенко В.В. Диаграмма состояния системы  $\text{KHCO}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  при  $40^\circ\text{C}$  [Текст] / В.В. Панасенко, Г.И. Гринь, В.А. Панасенко, С.А. Мазунин // Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків, 2011. – № 5/6 (53). – С. 4 – 7.

*Здобувачем досліджено склад нонваріантного перехідного розчину.*

6. Панасенко В.В. Растворимость в системе  $\text{KHCO}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  при  $30^\circ\text{C}$  [Текст] / В.В. Панасенко, Г.И. Гринь, С.А. Мазунин, В.А. Панасенко // Журнал неорганической химии. – Москва, 2012. – Т. 57, № 2. – С. 330 – 333.

*Здобувачем досліджено хід ліній насичення відносно індивідуальних солей гідрокарбонату калію і  $\text{N,N}$ -діетиламонію хлориду.*

7. Панасенко В.В. Термодинамика химических реакций в технологии карбоната калия [Текст] / В.В. Панасенко, Г.И. Гринь, В.А. Лобойко, А.А. Лавренко, А.В. Кобзев // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків, 2012. – № 1. – С. 28 – 36.

*Здобувачем досліджено отримані емпіричні залежності енергії Гіббса від температури для процесів утворення  $\text{KHCO}_3$  і  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , кальцинації  $\text{KHCO}_3$  і регенерації діетиламіну з  $\text{N,N}$ -діетиламонію хлориду гідроксидом кальцію.*

8. Панасенко В.В. Исследования состава жидких и твердых фаз в системе  $\text{K}^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$  //  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  при  $30^\circ\text{C}$  в области наибольшего выхода  $\text{KHCO}_3$  [Текст] / В.В. Панасенко, Г.И. Гринь, В.А. Панасенко, С.А. Мазунин, Д.Н. Дейнека //

Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків, 2012. – № 4/6 (58). – С. 24 – 28.

*Здобувачем досліджено концентраційні області на діаграмі розчинності з найбільшим виходом  $\text{KHCO}_3$  і максимальний коефіцієнтом використання  $N,N$ -діетиламонію.*

9. Панасенко В.В. Карбонат калия. Технология получения методом высаливания [Текст] / В.В. Панасенко, Г.И. Гринь, В.А. Лобойко, Е.А. Семенов // Хімічна промисловість України. – 2012, №4. – С. 30 – 36.

*Здобувачем досліджено механізм найбільшої висолуючої дії солей  $N,N$ -діетиламонію на гідрокарбонат калію.*

10. Панасенко В.В. Закономерности процесса отгонки диэтиламина из водного раствора хлорида кальция [Текст] / В.В. Панасенко, Г.И. Гринь, С.А. Мазунин, П.А. Кузнецов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – Белгород, 2013. – № 2. – С. 144 – 148.

*Здобувачем досліджено, що вміст  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  в розчині від часу відгону може бути обчислено без урахування впливу тиску по рівнянню, що відповідає кінетиці першого порядку.*

11. Пат. 75894 Україна, МПК<sup>7</sup> С 01 D 17/00. Спосіб одержання карбонату калію / Панасенко В.В., Гринь Г.І., Лобойко О.Я., Панасенко В.О.; заявник та патентовласник НТУ «ХП». – № u 2011 10104; заявл. 16.08.11; опубл. 25.12.12, Бюл. № 24.

*Здобувач запропонував розчин діетиламіну подавати на тарілки абсорбційної зони колони рівними потоками.*

12. Панасенко В.В. Система  $\text{KCl} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  при  $30^\circ\text{C}$  [Текст] / В.В. Панасенко, Г.И. Гринь // Тези доповіді четвертої Всеукраїнської наукової конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Хімічні проблеми сьогодення» (16-18 березня 2010 р., м. Донецьк). – Донецьк: ДонНУ, 2010. – С. 23.

*Здобувачем досліджено тип системи та визначено склад насиченого розчину.*

13. Панасенко В.В. Исследование растворимости в четверной взаимной системе  $\text{K}^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$  //  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  при  $30^\circ\text{C}$  [Текст] / В.В. Панасенко, Г.И. Гринь, П.А. Козуб, А.М. Синицкая // VI Університетська науково-практична студентська конференція магістрантів Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» (23-25 березня 2010 р., м. Харків) тези доповідей у 4-х ч. – Ч. 3. – Харків: НТУ «ХП», 2010. – С. 82 – 84.

*Здобувачем досліджено вплив хлориду калію на розчинність  $N,N$ -діетиламонію хлориду.*

14. Панасенко В.В. Перспективи освоєння та комплексної переробки покладів калійних руд Дніпровсько-Донецької впадини та Північно-Західного Донбасу на безхлорні калійні добрива [Текст] / В.В. Панасенко, Г.І. Гринь, О.Я. Лобойко, І.Ю. Костів // Тези доповіді VIII Міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій» (27-28 травня 2010 р., м. Харків). – Харків: НТУ «ХП», 2010. – С. 51.

*Здобувачем запропоновано технологію одержання карбонатних солей калію.*

15. Панасенко В.В. Растворимость в системе  $\text{KHCO}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  при  $30^\circ\text{C}$  [Текст] / В.В. Панасенко, Г.И. Гринь, С.А. Мазунин // Тезисы докладов IX Международного Курнаковского совещания по физико-химическому анализу (5-9 июля 2010 г., г. Пермь). – Пермь: ПГУ, 2010. – С. 230.

*Здобувачем досліджено склади нонваріантних розчинів з утворенням  $\text{KHCO}_3$  відразу в кристалічному вигляді.*

16. Панасенко В.В. Изучение растворимости в тройной системе  $\text{KHCO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$  при  $30^\circ\text{C}$  [Текст] / В.В. Панасенко, Г.И. Гринь, В.А. Панасенко, С.А. Мазунин, А.В. Кобзев // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: Тези доповідей ХІХ міжнародної науково-практичної конференції, Ч. ІІ (01-03 червня 2011 р., м. Харків) / за ред. проф. ТОВАЖНЯНСЬКОГО Л. Л. – Харків: НТУ «ХП», 2011. – С. 256.

*Здобувачем досліджено, що ізотерма розчинності належить до простого евтонічного типу з явищем висолування  $\text{KCl}$ .*

17. Панасенко В.В. Изучение растворимости солей в системе  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при  $30^\circ\text{C}$  [Текст] / В.В. Панасенко, Г.И. Гринь, В.А. Панасенко, С.А. Мазунин // ХVІІІ Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених: Тези доповідей, (27 червня - 1 липня 2011 р., м. Харків) – Харків: ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2011. – С. 278.

*Здобувачем досліджено поля кристалізації компонентів системи.*

18. Панасенко В.В. Дослідження системи гідрокарбонату калію –  $\text{N,N}$ -діетиламонію хлорид – вода при  $40^\circ\text{C}$  [Текст] / М.В. Євдонов, В.О. Панасенко, Г.І. Гринь, В.В. Панасенко, А.А. Лавренко // VI Університетська науково-практична студентська конференція магістрантів Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» (27-29 березня 2012 р., м. Харків) тези доповідей у 4-х ч. – Ч. 1. – Харків: НТУ «ХП», 2012. – С. 67 – 68.

*Здобувачем розраховано методом найменших квадратів по точках на лінії подвійного насичення складу розчину при  $40^\circ\text{C}$ .*

19. Панасенко В.В. Процесс карбонизации с высоким выходом гидрокарбоната калия [Текст] / В.В. Панасенко, Г.И. Гринь, А.А. Лавренко, Н.В. Евдонов // IV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології: Тези доповідей, (4-6 квітня 2012 р., м. Київ). – Київ: НТУУ КПІ, 2012. – С. 47.

*Здобувачем досліджено технологічні параметри процесу висолування  $\text{KHCO}_3$ .*

20. Панасенко В.В. Технологічні параметри процесу висолування гідрокарбонату калію [Текст] / В.В. Панасенко, Г.І. Гринь, В.О. Панасенко, А.О. Лавренко // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: Тези доповідей ХХ Міжнародної науково-практичної конференції, Ч. ІІ (15-17 травня 2012 р., м. Харків) / За ред. проф. ТОВАЖНЯНСЬКОГО Л. Л. – Харків: НТУ «ХП», 2012. – С. 264.

*Здобувачем досліджено, що в процесі зростання надлишку  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ / \text{Cl}^-$  система перебуває в нестабільному стані і введений надлишковий діетиламін перетворюється в ді- $\text{N,N}$ -діетиламонію карбонат.*

21. Панасенко В.В. Термодинамические исследования в технологии карбоната калия методом высаливания [Текст] / В.В. Панасенко, Г.И. Гринь, В.А. Панасенко, Д.Н. Дейнека, А.А. Лавренко, О.М. Пахомова // Materiały VIII Międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji «Perspektywiczne opracowania są nauką i technikami – 2012» (07-15 listopada 2012 roku Przemysl). – Przemysl: Chemia i chemiczne technologie. Fizyka, 2012. – Vol. 17. – P. 32 – 37.

*Здобувачем досліджено температуру утворення  $\text{KHCO}_3$  і  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .*

22. Панасенко В.В. Исследование термических свойств кристаллов гидрокарбоната калия [Текст] / В.В. Панасенко, Г.И. Гринь, А.А. Лавренко, Т.В. Федорченко, Л.Н. Бондаренко // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: Тези доповідей XXI Міжнародної науково-практичної конференції, Ч. II (29-31 травня 2013 р., м. Харків) / За ред. проф. Товажнянського Л. Л. – Харків: НТУ «ХП», 2013. – С. 266.

*Здобувачем експериментально визначена температура початку утворення  $K_2CO_3$  з  $KHCO_3$ .*

23. Панасенко В.В. Исследование процесса отгонки диэтиламина в системе  $CaCl_2 - (C_2H_5)_2NH - H_2O$  [Текст] / В.В. Панасенко, Г.И. Гринь, А.А. Лавренко, Т.В. Федорченко, Л.Н. Бондаренко, Малик О.И. // Материали за 9-а международна научна практична конференция, «Новината за напреднали наука», Том 51. Химия и химически технологии, (17-25 май, 2013 г., г. София) – София: «Бял ГРАД-БГ» ООД, 2013. – С. 44 – 47.

*Здобувачем досліджено кінетику процесу відгону діетиламіну.*

24. Панасенко В.В. Исследование кинетики процесса высаливания с кристаллизацией в технологии карбоната калия [Текст] / Г.И. Гринь, В.В. Панасенко, А.А. Лавренко, Л.Н. Бондаренко // VI Міжнародна науково-технічна конференція «Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем» (9-13 вересня, 2013 р. м. Одеса). – Одеса: ОНПУ, 2013. – С. 274 – 277.

*Здобувачем досліджено механізм утворення аномальної ділянки на кінетичній кривій у процесах висолювання і кристалізації внаслідок хімічної реакції.*

## АНОТАЦІЇ

**Панасенко В.В. Технологія карбонатних солей калію з хлориду калію і діетиламіну.** На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2014.

Дисертацію присвячено розробці наукових основ технології карбонатних солей калію з  $KCl$  і  $(C_2H_5)_2NH$  у процесах висолювання і кристалізації внаслідок хімічної реакції з визначенням параметрів технології, які забезпечують одержання з високим виходом високоякісного конкурентоспроможного за вартістю продукту.

За результатами термодинамічних досліджень запропоновано найбільш імовірну схему реакцій утворення  $KHCO_3$  з  $KCl$ ,  $(C_2H_5)_2NH$  і діоксиду вуглецю. Установлено за результатами досліджень розчинності у четверній взаємній системі  $K^+$ ,  $(C_2H_5)_2NH_2^+ // HCO_3^-$ ,  $Cl^- - H_2O$  при  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , що механізм найбільшої висолюючої дії солей  $N,N$ -діетиламонію на  $KHCO_3$  забезпечується підтримкою молярних співвідношень  $(C_2H_5)_2NH_2^+ / Cl^-$  як 1,15 : 1 у вихідній реакційній суміші і ступені карбонізації системи більше 185 %.

З'ясовано механізм утворення аномальної ділянки на кінетичній кривій процесу висолювання  $KHCO_3$  і його кристалізації, який пояснюється різною швидкістю процесів гідролізу та декарбонізації карбонатних солей  $(C_2H_5)_2NH$ , утворення і гідролізу карбамату  $(C_2H_5)_2NCOONH_2(C_2H_5)_2$ . Показано, що для одержання крупнокристалічного осаду кристалів  $KHCO_3$  необхідною умовою є введення розчину  $(C_2H_5)_2NH$  в реакційну суміш рівними частинами.

Визначено основні кінетичні закономірності процесу відгону  $(C_2H_5)_2NH$  із розчинів  $CaCl_2$ . Розроблена модель відгонки  $(C_2H_5)_2NH$ , яка дозволяє враховувати кількість випаровуваної води за певний відрізок часу з вмістом  $(C_2H_5)_2NH$  в розчині і тиском.

Запропонована технологічна схема має такі переваги. Зростає до 99,6 % вихід карбонатних солей калію замість 90 – 92 % з використанням існуючих технологій. Спрощується схема виробництва за рахунок виключення стадії випаровування, що призводить до економії капітальних і експлуатаційних витрат. При регенерації утворюється розчин з масовою часткою  $CaCl_2$  30 %, що дозволяє заощаджувати тепло для випаровування води у виробництві  $CaCl_2$ . Зменшуються витратні коефіцієнти з електроенергії та пари, підвищується чистота готового продукту та зменшується на 40 % його вартість. Зменшення вартості означає істотне скорочення термінів окупності і, як наслідок, використання карбонатних солей калію як безхлорних калійних добрив.

**Ключові слова:** технологія, неорганічні солі, хлорид калію, діетиламін, розчинність, гідрокарбонат і карбонат калію.

**Панасенко В.В. Технология карбонатных солей калия из хлорида калия и диэтиламина.** На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2014.

Диссертация посвящена разработке научных основ технологии карбонатных солей калия из  $KCl$  и  $(C_2H_5)_2NH$  в процессах высаливания и кристаллизации в результате химической реакции с определением параметров технологии, которые обеспечивают получение с высоким выходом высококачественного конкурентоспособного по стоимости продукта.

По результатам термодинамических исследований предложено наиболее вероятную схему реакций образования  $KHCO_3$  из  $KCl$ ,  $(C_2H_5)_2NH$  и диоксида углерода и определены эмпирические зависимости энергии Гиббса от температуры процесса кальцинации  $KHCO_3$  и регенерации  $(C_2H_5)_2NH$ .

Установлено по результатам исследований растворимости в четверной взаимной системе  $K^+$ ,  $(C_2H_5)_2NH_2^+ // HCO_3^-$ ,  $Cl^- - H_2O$  при 30 °С, что механизм наибольшего высаливающего действия солей  $N,N$ -диэтиламония на  $KHCO_3$  обеспечивается поддержанием молярных соотношений  $(C_2H_5)_2NH_2^+ / Cl^-$  как 1,15 : 1 в исходной реакционной смеси и степени карбонизации системы более 185 %. Наличие в насыщенных растворах карбонат-ионов фактически приводит к уменьшению поля кристаллизации  $KHCO_3$ .

Определены основные кинетические закономерности процесса отгонки  $(C_2H_5)_2NH$  из растворов  $CaCl_2$ . Показано, что для технологических расчетов зависимость концентрации  $(C_2H_5)_2NH$  от времени может быть вычислена без учета влияния давления по уравнению, соответствующего кинетике первого порядка. Определено, что скорость процесса отгонки при уменьшении давления до 7,999 кПа почти вдвое больше по сравнению с давлением свыше 21,331 кПа. Разработанная модель

отгонки  $(C_2H_5)_2NH$  позволяет учитывать количество испаряемой воды за определенный отрезок времени с содержанием  $(C_2H_5)_2NH$  в растворе и давлением.

Предложенная технологическая схема имеет следующие преимущества. Возрастает до 99,6 % выход карбонатных солей калия вместо 90 – 92 % с использованием существующих технологий. Упрощается схема производства за счет исключения стадии выпаривания, что приводит к экономии капитальных и эксплуатационных расходов. При регенерации образуется раствор с массовой долей  $CaCl_2$  30 %, что позволяет экономить тепло для испарения воды в производстве  $CaCl_2$ . Уменьшаются расходные коэффициенты по электроэнергии и пару, повышается чистота готового продукта и уменьшается на 40 % его стоимость. Уменьшение стоимости означает, что существенное сокращение сроков окупаемости и, как следствие, использование карбонатных солей калия в качестве безхлорных калийных удобрений.

**Ключевые слова:** технология, неорганические соли, хлорид калия, диэтиламин, растворимость, гидрокарбонат и карбонат калия.

**Panasenko V. Technology potassium carbonate salts of potassium chloride and diethylamine.** Manuscript.

Dissertation for the degree of candidate of technical sciences, specialty 05.17.01 – Technology of inorganic substances. – National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute» Kharkov, 2014.

Dissertation is devoted to the development of scientific bases of technology potassium carbonate salts of  $KCl$  and  $(C_2H_5)_2NH$  in the process of salting and crystallization as a result of a chemical reaction with the definition of technology parameters, which provide you with a high yield high quality competitive cost of the product.

Methods of thermodynamic analysis suggest the most likely reaction scheme of  $KHCO_3$  formation from  $KCl$ ,  $(C_2H_5)_2NH$  and carbon dioxide. The results of solubility study in quaternary mutual system  $K^+$ ,  $(C_2H_5)_2NH_2^+ // HCO_3^-$ ,  $Cl^- - H_2O$  at 30 °C show that the maximum salting out effect of salts N,N-diethylammonium salts on  $KHCO_3$  is ensured by maintaining molar ratio  $(C_2H_5)_2NH_2^+ / Cl^-$  at 1,15: 1 in the initial reaction mixture with system degree of carbonization above 185 %.

Mechanism of anomalous section formation on salting out  $KHCO_3$  kinetic curve and its crystallization that is explained by various velocity of hydrolysis and decarbonization of carbon salts processes  $(C_2H_5)_2NH$ , formation and hydrolysis of  $(C_2H_5)_2NCOONH_2(C_2H_5)_2$  carbamate. Necessity of  $(C_2H_5)_2NCOONH_2(C_2H_5)_2$  introduction in equal parts to reaction mixture for obtaining coarse grained crystalline sediment is proved.

Basic kinetic regularities of  $(C_2H_5)_2NH$  distillation from  $CaCl_2$  solutions are defined. Distillation model of  $(C_2H_5)_2NH$  is developed that allows to calculate amount of evaporated water for certain time spans with  $(C_2H_5)_2NH$  in solution with pressure.

The process scheme has the following advantages. Yield of potassium carbonate is increased to 99,6 % instead of 90 – 92 % in existing processes. Decrease in value means that a significant reduction in the payback period, STI and as a consequence, the use of potassium carbonate as a chlorine-free potassium fertilizers.

**Keywords:** technology, inorganic salts, potassium chloride, diethylamine, solubility, sodium carbonate and potassium carbonate.

Відповідальний за випуск  
д.т.н., проф. кафедри технології кераміки,  
вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП»  
Пітак Я.М.

Підписано до друку 17.04.2014 р. Формат 60×90 1/16.  
Папір офсетн. Друк – ризографія. Гарнітура Times New Roman.  
Умовн. друк. арк. 0,9. Наклад 100 прим. Замовлення № 153

---

Надруковано у копії-центрі «МОДЕЛІСТ» ФО-П Миронов М.В.  
Свідоцтво ВО4 № 022953 від 31.03.1994 р.  
61002, м. Харків, вул. Червонопрапорна, 3 літер Б-1

---