

УДК 541.123.31(084.2)

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 °С

В.В. Панасенко

Аспирант*

Контактный тел.: (0572) 63-39-61

E-mail: panasenkovv@i.ua

Г.И. Гринь

Доктор технических наук, профессор, проректор по научно-педагогической работе

Контактный тел.: (057) 707-63-53

E-mail: gryn@kpi.kharkov.ua

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002**В.А. Панасенко**Доктор технических наук, профессор, начальник отдела
Государственный научно-исследовательский и проектный институт основной химии

ул. Мироносицкая, 25, г. Харьков, Украина, 61002

Контактный тел.: (057) 707-26-17

E-mail: panasenko2004@bk.ru

С.А. Мазуниндоктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой
Кафедра неорганической химииПермский государственный университет
ул. Букирева, 15, г. Пермь, Россия, 614015

Контактный тел.: (3422) 39-63-03

E-mail: smazunin@psu.ru

Діаграма стану системи $\text{KHCO}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ при 40 °С, визначає концентраційні і температурні умови отримання гідрокарбонату калію і карбонату калію з хлориду калію в присутності діетиламіну з найбільшим виходом. Вивчено хід ліній насичення щодо індивідуальних солей гідрокарбонату калію та N,N-діетиламмонію хлориду

Ключові слова: діаграма, розчинність, хлорид калію, гідрокарбонат калію

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 °С, определяет концентрационные и температурные условия получения гидрокарбоната калия и карбоната калия из хлорида калия в присутствии диэтиламина с наибольшим выходом. Изучен ход линий насыщения относительно индивидуальных солей гидрокарбоната калия и N,N-диэтиламмония хлорида

Ключевые слова: диаграмма, растворимость, хлорид калия, гидрокарбонат калия

Diagram of the $\text{KHCO}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ system at 40 °C, determines the concentration and temperature conditions for obtaining potassium bicarbonate and potassium carbonate from potassium chloride in the presence of diethylamine with the highest yield. To study the saturation lines with respect to individual salts of potassium bicarbonate and N,N-diethylammonium chloride

Key words: diagram, solubility, potassium chloride, potassium bicarbonate

Введение

Получение 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 [1 – 7], дорогостоящим сырьем и соответственно высокой стоимостью получаемого гидрокарбоната и карбоната калия. Так по данным Г.И. Микулина [3, 4] и С.В. Беньковского [6] 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 [6 – 8]. Замена аммиака диэтиламином (ДЭА), N,N-диэтиламмония хлорид ко-

торого 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 – 13].

Работа посвящена исследованию системы $\text{KHCO}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ при 40°C являющейся диагональным разрезом четверной взаимной системы K^+ , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ // \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ по стабильной паре солей. Определение растворимости 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

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°C в литературных источниках не описана. Изучение проводили препаративным методом при температуре $40 \pm 0,1^\circ\text{C}$ в водяном термостате. Состав равновесной твердой фазы определяли видеоизмененным методом остатков [14 – 17]. Состав жидкой фазы устанавливали аналитическим методом [18, 19]. Содержание хлорид-ионов определяли аргентометрическим титрованием. Эквивалентную точку находили по функциональной зависимости потенциала серебряного электрода от количества добавленного раствора нитрата серебра. В качестве электрода сравнения использовался стеклянный электрод. Пробу подкисляли 1 мл 85%-й фосфорной кислоты. Измерение потенциала серебряного электрода во время титрования проводили на ионном ЭВ-74. Определение содержания карбонат- и гидрокарбонат-ионов осуществляли прямым потенциометрическим ацидометрическим титрованием [18, 19].

Определение ионов калия проводили пламенно-фотометрическим методом на фотометре фирмы Zeiss. В качестве регистратора использовали цифровой прибор Ф-30.

При вычислениях составов исследуемых жидких фаз использовали уравнение ионного баланса для определения содержания ионов диэтиламмония.

Для приготовления исходных реакционных смесей использовались следующие химические реактивы: гидрокарбонат калия квалификации ч. д. а. (растворимость в воде 32,89 масс. % при температуре 40°C); хлорид калия – ч. д. а. (перекристаллизованный, растворимость в воде 28,47 масс. % при температуре 40°C); N,N-диэтиламмония хлорид – ч. (перекристаллизованный, растворимость в воде 72,55 масс. % при температуре 40°C); диэтиламин – ч. (перегнаный при температуре кипения $56,3^\circ\text{C}$); вода дистиллированная, соляная кислота из фиксаналя; нитрат серебра – ч. д. а.; фосфорная кислота – ч. д. а. (81 масс. %, плотность $1,67 \text{ г/см}^3$).

Результаты и обсуждения

Полученные результаты представлены в таблице и изображены на рис. 1.

Таблица

Растворимость в системе $\text{KHCO}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ при 40°C

№ п/п	Состав насыщенного раствора, масс. %				Твердая фаза
	KHCO_3	K_2CO_3	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$	H_2O	
1	26,62	7,27	–	66,11	KHCO_3
2	16,70	5,49	11,81	66,01	KHCO_3
3	14,86	4,83	18,91	61,41	KHCO_3
4	12,46	2,12	27,57	57,86	KHCO_3
5	9,74	0,21	35,14	54,91	KHCO_3
6	10,45	–	36,57	52,98	$\text{KHCO}_3 + \text{KCl}$
7*	9,95	–	48,03	42,02	$\text{KHCO}_3 + \text{KCl}$
8*	10,51	–	53,39	36,09	$\text{KHCO}_3 + \text{KCl}$
9*	9,59	–	62,25	28,16	$\text{KHCO}_3 + \text{KCl}$
10*	9,30	–	66,41	24,29	$\text{KHCO}_3 + \text{KCl}$
11*	3,38	–	72,28	24,34	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} + \text{KHCO}_3 + \text{KCl}$
12*	0,29	–	72,37	27,35	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} + \text{KCl}$
13	–	–	72,55	27,45	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$

* – вычисленные составы

На диаграмме состояния системы $\text{KHCO}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ (рис.1) выявлены поля ненасыщенных растворов (L), кристаллизации исходных компонентов (KHCO_3 ; $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$) и оконтурены следующие посторонние фазовые области: область кристаллизации хлорида калия (KCl); область совместной кристаллизации хлорида калия и N,N-диэтиламмония хлорида ($\text{KCl} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$); область совместной кристаллизации хлорида и гидрокарбоната калия ($\text{KCl} + \text{KHCO}_3$); четырехфазная область совместного существования насыщенного раствора и кристаллов гидрокарбоната калия и хлорида калия и N,N-диэтиламмония хлорида ($\text{KHCO}_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} + \text{KCl}$).

Гидрокарбонат калия на диаграмме является условным компонентом, содержание которого равно сумме содержаний KHCO_3 и K_2CO_3 в насыщенном растворе; содержание K_2CO_3 в точках отображено на диаграмме вертикальными штрихами, направленными вниз от точек проекции.

В системе изучено ход линий насыщения относительно индивидуальных солей гидрокарбоната калия и хлорида диэтиламмония. Выявлено, что данная система содержит посторонние фазовые области, что позволяет отнести ее к переходному типу. Интерполяцией по методу наименьших квадратов по точкам на линии двойного насыщения относительно гидрокарбоната и хлорида калия в системе K^+ , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ // \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ вычислен состав невариантного переходного раствора (точка P_1 , рис. 1), насыщенного относительно этих солей (масс. %): $\text{KHCO}_3 - 10,45$; $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - 36,57$; $\text{H}_2\text{O} - 52,98$.

Этим же методом рассчитан состав невариантного переходного раствора (точка P_2 , рис. 1.) насыщенного относительно хлорида калия и N,N-диэтиламмония хлорида (масс. %): KHCO_3 – 0,29; $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$ – 72,55; H_2O – 27,45.

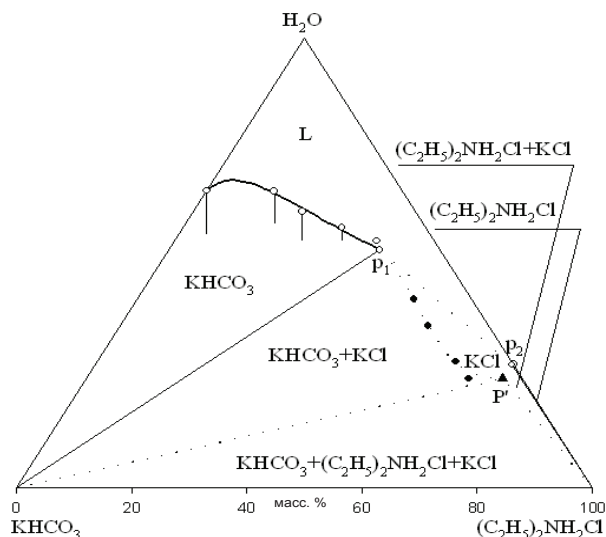


Рис. 1. Изотерма растворимости системы $\text{KHCO}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ при 40°C

По уравнению прямой в многомерном пространстве рассчитан состав точки пересечения ноды, соединяющей вершины хлорида калия и трехкомпонентный насыщенный относительно гидрокарбоната калия,

N,N-диэтиламмония хлорида и хлорида калия раствор в системе K^+ , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ // \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ с плоскостью системы $\text{KHCO}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ (точка P' , рис. 1.) (масс. %): KHCO_3 – 3,38; $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$ – 72,28; H_2O – 24,34.

Линия $r'r_1$ является множеством точек пересечения нод, исходящих из вершины хлорида калия к точкам на линии двойного насыщения относительно хлорида калия и гидрокарбоната калия в системе K^+ , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ // \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ с плоскостью системы $\text{KHCO}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$, а линия $r'r_2$ получается путем пересечения нод из той же вершины к точкам на линии двойного насыщения относительно хлорида калия и N,N-диэтиламмония хлорида с плоскостью системы $\text{KHCO}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$.

Выводы

Изучено ход линий насыщения относительно индивидуальных солей гидрокарбоната калия и хлорида диэтиламмония. Выявлено, что система содержит посторонние фазовые области, что позволяет отнести ее к переходному типу.

Установлен состав невариантного переходного раствора: насыщенного относительно гидрокарбоната и хлорида калия в системе K^+ , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ // \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ (масс. %): KHCO_3 – 10,45; $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$ – 36,57; H_2O – 52,98; насыщенного относительно хлорида калия и N,N-диэтиламмония хлорида (масс. %): KHCO_3 – 0,29; $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$ – 72,55; H_2O – 27,45.

Литература

1. Пат. DE 19730573 B4, МКИ C01D 7/07. Verfahren zur vollautomatischen Regelung der Karbonisierung von Kalilauge zu Pottaschelauge [Текст] / Honigschmid-Grossich, Niederkassel., Degussa AG, 40474 Dusseldorf; Anmeldetag 21.01.99; Offenlegungstag 06.10.05.
2. Пат. 7514060 US, МКИ C01D 7/12. Porous potassium carbonate having special pore structure and method for its production [Текст] / Hachiro Hirano, Yasunori Yamaguchi, Minako Okamura, assignor to Asahi Glass Company, Limited, Tokyo (JP); Application 30.12.04; Published 07.04.09.
3. Микулин Г.И. Исследование процесса получения поташа из хлористого калия с применением гексаметиленмина: отчет о НИР, тема № 281-66 [Текст] / Г.И. Микулин. – Х.: НИОХИМ, 1969. – 122 с.
4. Пат. 3254946 US, МКИ C01D 23/63. Process for the manufacture of potash solutions including pre-carbonation [Текст] / Karl W., assignor to Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Patent Abteilung Troisdorf, Germany, a corporation of Germany; Application 17.11.64; Published 07.06.66.
5. Пат. 55089485 (A) JP, МКИ C01D7/07. Manufacture of potassium bicarbonate [Текст] / Okazaki Toshimasa, Itou Atsuji, Matsubayashi Shigeyasu, assignor to Toa Gosei Chem IND; Application 26.12.78; Published 07.07.80.
6. Беньковский С.В. Технология содопродуктов [Текст] / С.В. Беньковский, С.М. Круглый, С.К. Секованов. – М.: Химия, 1972. – 352 с.
7. Чернов В.Ф. Производство кальцинированной соды [Текст] / В.Ф. Чернов. – М.: Госхимиздат, 1956. – 316 с.
8. Ткач Г.А. Производство соды по малоотходной технологии [Текст] / Г.А. Ткач, В.П. Шапорев, В.М. Титов. – Харьков: ХГПУ, 1999. – 429 с.
9. Wasag T. Otrzymywanie potazu metoda aminowa z zastosowaniem dwuetyloaminy [Текст] / [T. Wasag, T. Wasag, U. Siewielec, G. Poleszczuk] // Przemisl chemiczny. – 1974. – № 2. – P. 94 – 97.
10. Пат. 2768060 US, МКИ C01D 23/64. Manufacture of potassium bicarbonate by use of strongly basic amines [Текст] / Alan G. F., Syracuse N. Y., assignor to Allied Chemical & Hye Corporation, New York; Application 30.11.53; Published 23.10.56.
11. Зубарев М.П. Фазовые равновесия в системе K^+ , Na^+ , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ // \text{Cl}^-, \text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$: дис. ... кандидата хим. наук: 02.00.01 [Текст] / Зубарев Михаил Павлович. – Пермь, 2000. – 191 с.
12. Пат. 1082436 GB, МКИ C01D5/02; C01D5/14; C01D7/16; C07C51/41. Improvements in or relating to the preparation of metal salts [Текст] / assignor to Kaiser Aluminium Chem Corp; Application 17.08.64; Published 06.09.67.

13. Wasag T. Zastosowanie amin do produkcji weglań alkalicznych [Текст] / T. Wasag, T. Wasag, G. Poleszczuk // Chemik. – 1976. – Vol. 29, № 9. – P. 293 – 297.
14. Аносов В.Я. Основы физико-химического анализа [Текст] / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. – М.: Наука, 1976. – 503 с.
15. Мазунин С.А. Основы физико-химического анализа. Многокомпонентные водно-солевые системы [Текст] / С.А. Мазунин. – Пермь: ПГУ, 2000. – 212 с.
16. Панасенко В.В. Фазовые равновесия в тройной системе $KCl - (C_2H_5)_2NH_2Cl - H_2O$ при 30 °C [Текст] / В.В. Панасенко, Г.И. Гринь, С.А. Мазунин // Вестник НТУ «ХПИ». – 2010. – № 11. – С. 103 – 107.
17. Панасенко В.А. Растворимость в системе $NaCl - (C_2H_5)_2NH - H_2O$ при 50 °C [Текст] / В.А. Панасенко, С. А. Мазунин // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77, № 11. – С. 1912 – 1913.
18. Шарло Г. Методы аналитической химии [Текст] / Г. Шарло. – М.: Химия, 1969. – 1204 с.
19. Крешков А.П. Основы аналитической химии: учебник для студентов химико-технологических специальностей вузов: в 2-х т. [Текст] / А.П. Крешков. – М.: Химия, 1976. – Т. 2: Количественный анализ. – 456 с.

Описано конструктивну схему та принцип роботи вібраційного електромагнітного кавітатора, який забезпечує високопродуктивне магніто-кавітаційне знезараження води. Одночасна дія магнітного та кавітаційного полів на шкідливі мікроорганізми ефективно руйнує їх оболонки, гарантуючи високий ступінь очищення води

Ключові слова: вода, кавітація, кавітаційне поле, мікробульбашка, кавітатор, окиснення, хімічна реакція

Описаны конструктивная схема и принцип работы вибрационного электромагнитного кавитатора, который обеспечивает высокопродуктивное магнито-кавитационное обеззараживание воды. Одновременное действие магнитного и кавитационного полей на вредные микроорганизмы эффективно разрушает их оболочки, гарантируя высокую степень очистки воды

Ключевые слова: вода, кавитация, кавитационное поле, микропузырь, кавитатор, окисление, химическая реакция

The structural scheme and the principle of electromagnetic vibrational cavitator that provides the high productivity magnetic-cavity water disinfection have been described. The simultaneous action of cavitation and magnetic fields on the harmful microorganisms effectively destroyed their shells, ensuring a high degree of water purification

Key words: water, cavitation, cavitation field, microbubble, cavitator, oxidation, chemical reaction

УДК534.29:66.084

МАГНІТО-КАВІТАЦІЙНЕ ЗНЕЗАРАЖЕННЯ ВОДИ

Л.І. Шевчук

Кандидат технічних наук, доцент
Національний університет «Львівська політехніка»,
Інститут хімії та хімічної технології
Кафедра технології органічних речовин
пл. Святого Юра, 2, м. Львів, 79013, Україна

І.С. Афтаназів

Доктор технічних наук, професор*
Контактний тел.: 050-944-86-31
E-mail ivan.aftanaziv@gmail.com

О.І. Строган

Інженер I категорії
*Національний університет «Львівська політехніка»,
Інститут математики та фундаментальних наук
Кафедра нарисної геометрії та графіки
вул. С. Бандери, 12, г. Львів, 79013, Україна

1. Вступ

Не зважаючи на доволі значний перелік фізико-хімічних методів очищення води від різноманітних забруднень досконалого, універсального і придатного для широкої розмаїтості гами можливих забруднень все ще не існує. Особливою мірою це стосується

біологічного забруднення води, оскільки шкідливі мікрофлорі, як правило, притаманна репродуктивна здатність, до того ж швидкоплинна в часі. Тому пошуки новітніх технологій водопідготовки, спрямовані на створення нових більш досконалих із позицій забезпечення високої якості водоочищення за умови їх придатності для промислового застосування, все ще