

11. Пилипчатин Л. Д. Использование пестроцветной глины при изготовлении шамотных огнеупоров из Владимирского каолина [Текст] / Пилипчатин Л. Д., Коздоба В. И., Ефимненко А. Д., Шевцов Р. Н. // Огнеупоры и техническая керамика. — 1998. — № 1. — С. 30–31.
12. ГОСТ 2409-93. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. — Введ.: 01.01.97. — К.: Держстандарт, 1996. — 9 с. Гр. 81.080 (И22).
13. ГОСТ 4071.1-94. Изделия огнеупорные с общей пористостью менее 45 %. Метод определения предела прочности при сжатии при комнатной температуре. — Введ.: 01.01.96. — Взамен ГОСТ 4071-80 в части изделий с общей пор. — К.: Держстандарт України, 1996. — 9 с. Гр. 81.080.

*Встановлено, що ізотерма розчинності має простий евтонічний тип із явищем висолювання  $\text{KHCO}_3$  і утворення карбонат-іонів. Поле кристалізації  $\text{KHCO}_3$  займає більшу частину діаграми, поле кристалізації  $N,N$ -діетиламонію гідрокарбонату практично вироджено в лінію.*

*Ключові слова:* склад, властивість, розчинність, гідрокарбонат калію.

*Установлено, что изотерма растворимости имеет простой эвтонический тип с явлением высаливания  $\text{KHCO}_3$  и образования карбонат-ионов. Поле кристаллизации  $\text{KHCO}_3$  занимает большую часть диаграммы; поле кристаллизации  $N,N$ -диэтиламмония гидрокарбоната практически вырождено в линию.*

*Ключевые слова:* состав, свойство, растворимость, гидрокарбонат калия.

*It is shown that the solubility isotherm has a simple eutonic type and shows the phenomenon of  $\text{KHCO}_3$  salting out and formation of carbonate ions. Crystallization field of  $\text{KHCO}_3$  occupies most of the chart; the crystallization field of  $N,N$ -diethylammonium hydrocarbonate is practically generated into a line.*

*Keywords:* composition, properties, solubility, hydrogen potassium.

УДК 541.123.3:66.002.61

## 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 °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: grynn@kpi.kharkov.ua

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. Мазунин

Доктор 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

\*Национальный технический университет  
«Харьковский политехнический институт»  
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002

### Введение

Проблемам получения высококачественных калийных солей и удобрений из рудных минералов на протяжении последних десятилетий посвящены многочисленные исследования и патентные публикации в отечественных и зарубежных изданиях [1–6]. Карбонат калия (поташ) — незаменимое сырье для производства оптических и специальных стекол, моющих средств, керамики, фар-

мацевитических препаратов. Он используется в качестве морозозащитной добавки в бетоны и растворы, для очистки технических газов от диоксида углерода и  $\text{H}_2\text{S}$  [7, 8], является бесхлорным калийным удобрением, эффективность которого особенно высока для кислых почв.

Потребности стран СНГ в 90-х годах исчислялась десятками тысяч тонн и удовлетворялась за счет поташа, который производился как побочный продукт при переработке нефелинов [9, 10]. Однако недостаточная чистота

карбоната калия из-за присутствия большого количества примесей карбоната натрия, хлоридов, сульфатов, железа и др., а также высокая стоимость ограничивали широкое применение в промышленности.

Технология получения поташа методом электролиза растворов хлорида калия с последующей переработкой гидроксида калия в карбонат калия характеризуется сложностью процесса из-за многостадийности, большим потреблением энергии [11–13] дорогостоящим сырьем и соответственно высокой стоимостью получаемого поташа. 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.

Тройная система  $K^+$ ,  $(C_2H_5)_2NH_2^+$  //  $HCO_3^-$ - $H_2O$  при  $30^\circ C$  является оконтуривающей четверной взаимной системы  $K^+$ ,  $(C_2H_5)_2NH_2^+$  //  $HCO_3^-$ - $H_2O$ , лежащей в основе процесса образования гидрокарбоната калия из хлорида калия, диэтиламина (ДЭА), диоксида углерода, кальцинации  $KHCO_3$  с получением  $K_2CO_3$ . Растворимость солей в системе наиболее подробно изучена экспериментальным путем только для температуры  $10^\circ C$  и стандартной температуры  $25^\circ C$  [14]. Отдельные участки диаграммы фазовых равновесий на изотерме растворимости без табличных данных представлены для температуры  $20^\circ C$  в работе [15, 16]. Зависимость между составом и свойствами этой системы при температуре  $30^\circ C$  имеет прикладное значение для технологии поташа. Эти данные являются базовыми для определения рациональных параметров процесса кристаллизации компонентов из водно-солевых растворов и разработки технологической схемы производства. Получение таких зависимостей явилось целью настоящего исследования.

### Экспериментальная часть

Изучение растворимости проводили препаративным методом при температуре  $30 \pm 0,1^\circ C$  в водяном термостате. Состав равновесной твердой фазы определяли видоизмененным методом остатков [17–20]. Сущность видоизменения заключалось в использовании того свойства исходной реакционной смеси, что она, как и остаток, находится на одной прямой, соединяющей составы кристаллизующейся фазы и насыщенного раствора.

Поскольку в процессе насыщения гидрокарбонаты калия и диэтиламония в растворе подвергаются частичной декарбонизации, с целью ее уменьшения, опыты проводили с вводом газообразного диоксида углерода.

Факт установления равновесия фиксировали, измеряя показатель преломления раствора на рефрактометре RL1 каждые 20 мин. Измерения производили через 40 мин от начала опыта. Равновесие считали достигнутым, если три последовательных значения отличались друг от друга не более чем на 0,0005. После установления равновесия (4 ч) перемешивание прекращали, давали раствору осветлиться и отбирали образцы жидкой фазы на анализ в мерные колбы с дистиллированной водой.

При изучении водно-солевой системы проводили планирование эксперимента с целью уменьшения затрат

времени на определение составов эвтонических растворов и линий моновариантного равновесия [17, 18].

Определение содержания карбонат- и гидрокарбонат-ионов осуществляли прямым потенциометрическим ацидометрическим титрованием [21, 22].

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 диэтиламония.

Для работы использовали реактивы: гидрокарбонат калия квалификации ч. д. а. (растворимость в воде 29,25 масс. % при температуре  $30^\circ C$ ); ДЭА — ч. (перегнаный при температуре кипения  $56,3^\circ C$ ); соляная кислота из фиксанала; N,N-диэтиламония гидрокарбонат получали в реакторе из ДЭА и диоксида углерода. Растворимость его в воде при температуре  $30^\circ C$  составляет 56,32 масс. % (содержит примесь 13,01 масс. % ди-N,N-диэтиламония карбоната).

### Результаты и обсуждения

Как и можно предположить  $KHCO_3$  и N,N-диэтиламония гидрокарбонат, имеющие общий анион и разные катионы взаимно уменьшают растворимость (табл. 1, рис. 1).

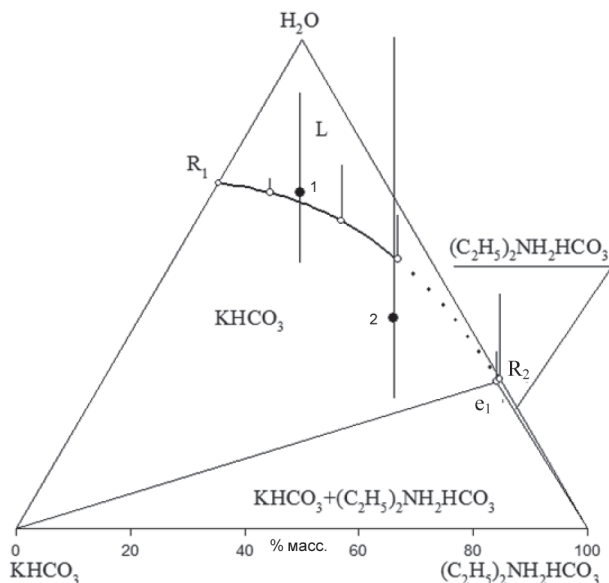
Таблица 1

Экспериментальные данные по растворимости в системе  $K^+$ ,  $(C_2H_5)_2NH_2^+$  //  $HCO_3^-$ - $H_2O$  при  $30^\circ C$

Точка на изотерме	Состав насыщенного раствора, масс. %						Твердая фаза
	$KHCO_3$	$K_2CO_3$	$(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$	$[(C_2H_5)_2NH_2]_2CO_3$	$(C_2H_5)_2NH_2OH$	$H_2O$	
$R_1$	29,25	—	—	—	—	70,75	$KHCO_3$
	21,16	—	7,93	2,08	—	68,83	$KHCO_3$
	11,51	—	23,94	1,53	—	63,02	$KHCO_3$
	5,69	—	36,10	3,14	—	55,07	$KHCO_3$
$e_1$	0,79	—	64,56	4,56	—	30,09	$KHCO_3 + (C_2H_5)_2NH_2HCO_3$
	0,78	—	60,31	6,65	—	32,26	$KHCO_3 + (C_2H_5)_2NH_2HCO_3$
$R_2$	—	—	56,32	13,01	—	30,67	$(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$
1	5,40	10,63	—	15,27	—	68,70	$KHCO_3$
2	—	12,30	—	44,25	0,31	43,14	$KHCO_3$

При увеличении содержания в растворе N,N-диэтиламония гидрокарбоната содержание  $KHCO_3$  уменьшается. В составах насыщенных растворов неизбежно присутствует ди-N,N-диэтиламония карбонат.

На диаграмме растворимости выявлены следующие поля:  $H_2O$ - $R_1$ - $e_1$ - $R_2$ - $H_2O$ , отвечающее ненасыщенным растворам (L);  $KHCO_3$ - $R_1$ - $e_1$ - $KHCO_3$  и  $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$ - $R_2$ - $e_1$ - $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$ , соответствующие двухфазным



**Рис. 1.** Комбинированная проекция изотермы растворимости системы  $K^+$ ,  $(C_2H_5)_2NH_2^+ // HCO_3^- - H_2O$  при  $30\text{ }^\circ\text{C}$

равновесиям насыщенных растворов и кристаллов гидрокарбоната калия и диэтиламмония соответственно;  $KHSO_3 - e_1 - (C_2H_5)_2NH_2HCO_3 - KHSO_3$ , являющееся полем инвариантного равновесия эвтонического раствора, состав которого изображен точкой  $e_1$ , кристаллов гидрокарбонатов калия и диэтиламмония.

Поле кристаллизации  $KHSO_3$  занимает большую часть диаграммы; поле кристаллизации  $N,N$ -диэтиламмония гидрокарбоната практически вырождено в линию. Изотерма имеет простой эвтонический тип с высаливанием  $KHSO_3$  и образованием карбонат-ионов; судить о влия-

нии  $KHSO_3$  на растворимость  $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$  не представляется возможным из-за чрезвычайно малой площади поля кристаллизации последнего.

На диаграмме  $N,N$ -диэтиламмония гидрокарбоната 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  $(C_2H_5)_2NH_2)_2CO_3$  в точках отображено на диаграмме вертикальными штрихами, направленными вверх от точек проекции, а содержание  $K_2CO_3$  — вниз от точек проекции. Черным цветом обозначены точки 1 и 2, в которых вследствие сильной декарбонизации произошел преимущественный (точка 1) или даже полный (точка 2) переход ионов  $HCO_3^-$  в  $CO_3^{2-}$ , в результате чего они оказались вне системы  $K^+$ ,  $(C_2H_5)_2NH_2^+ // HCO_3^- - H_2O$ .

Образование ди- $N,N$ -диэтиламмония карбоната и карбоната калия, который не перешел в твердую фазу, можно объяснить инконгруэнтной реакцией протекающей по механизму гидролиза и декарбонизации гидрокарбонат-ионов. Полученные зависимости между составом и свойствами тройной системы, содержащей гидрокарбонат калия, согласуются с данными авторов работ [14, 20] и не противоречат протолитической теории кислот и оснований [23].

## Выводы

Установлена зависимость между составом и свойствами системы  $K^+$ ,  $(C_2H_5)_2NH_2^+ // HCO_3^- - H_2O$  при  $30\text{ }^\circ\text{C}$ .

Показано, что изотерма растворимости имеет простой эвтонический тип с явлениями высаливания  $KHSO_3$  и образования карбонат-ионов. Поле кристаллизации  $KHSO_3$  занимает большую часть диаграммы; поле кристаллизации  $N,N$ -диэтиламмония гидрокарбоната практически вырождено в линию.

## Литература

1. Хацевич О. М. Полімінеральні калійні руди Прикарпаття. Нова технологія переробки [Текст] / О. М. Хацевич, І. Ю. Костів, М. В. Хабєр // Хімічна промисловість України. — 2005. — № 4. — С. 3–7.
2. Квас А. Перспективы для калийных проектов в Украине, 2010. [Электронный ресурс]. Режим доступа <http://h.ua/story/256186/>.
3. Аксенов Е. М. Перспективы освоения сырьевой базы калийных удобрений на востоке России [Текст] / Е. М. Аксенов, Ю. В. Баталин, А. К. Вишняков, Р. Р. Туманов, Р. З. Фахрутдинов. — Минеральные ресурсы России. Экономика и управление, 2008. — № 1. — С. 78–90.
4. Панасенко В. В. Растворимость в системе  $KHSO_3 - (C_2H_5)_2NH_2Cl - H_2O$  при  $30\text{ }^\circ\text{C}$  [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.
5. Пат. 5449506 US, МКИ C01D 7/00. Process for producing potassium carbonate [Текст] / William W., Thomas E., James M., assignor to K-Technologies Inc., Mulberry, Fla; Application 06.06.1994; Published 12.09.95.
6. 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.
7. Kathryn S. Recent developments in solvent absorption technologies at the CO2 [Текст] / [S. Kathryn, U.G. Ash Khana, Micheal Simionia et al.] // Energy Procedia. — 2009. — № 1. — P. 1549–1555.
8. 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.
9. Варламов М. Л. Производство кальцинированной соды и поташа при комплексной переработке нефелинового сырья [Текст] / М. Л. Варламов, С. В. Беньковский, Е. Л. Кричевская, И. В. Романчиков, А. С. Романец, В. В. Тимошенко. — М.: Химия, 1977. — 176 с.

10. Ткач Г. А. Производство соды по малоотходной технологии [Текст] / Г. А. Ткач, В. П. Шапоров, В. М. Титов. — Харьков: ХГПУ, 1999. — 429 с.
11. 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.
12. Чернов В. Ф. Производство кальцинированной соды [Текст] / В. Ф. Чернов. — М. : Госхимиздат, 1956. — 316 с.
13. Беньковский С. В. Технология содопродуктов [Текст] / С. В. Беньковский, С. М. Круглый, С. К. Секованов. — М. : Химия, 1972. — 352 с.
14. Зубарев М. П. Фазовые равновесия в системе  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $(C_2H_5)_2NH_2^+$  //  $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$ — $H_2O$  [Текст] : дис. ... кандидата хим. наук: 02.00.01 / Зубарев М. П. — Пермь, 2000. — 191 с.
15. 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.
16. Wasag T. Zastosowanie amin do produkcji węglańow alkalicznych [Текст] / T. Wasag, T. Wasag, G. Poleszczuk // Chemik. — 1976. — Vol. 29, № 9. — P. 293–297.
17. Мазунин С. А. Основы физико-химического анализа. Многокомпонентные водно-солевые системы [Текст] / С. А. Мазунин. — Пермь : ПГУ, 2000. — 212 с.
18. Аносов В. Я. Основы физико-химического анализа [Текст] / В. Я. Аносов, М. И. Озерова, Ю. Я. Фиалков. — М. : Наука, 1976. — 503 с.
19. Панасенко В. А. Растворимость в системе  $NaCl$ — $(C_2H_5)_2NH$ — $H_2O$  при 50 °С [Текст] / В. А. Панасенко, С. А. Мазунин // Журнал прикладной химии. — 2004. — Т. 77, № 11. — С. 1912–1913.
20. Панасенко В. В. Исследование растворимости и взаимодействия в системе  $KHCO_3$ — $KCl$ — $H_2O$  при 30 °С [Текст] / В. В. Панасенко, Г. И. Гринь, В. А. Панасенко, С. А. Мазунин // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. — 2011. — № 3/6(51). — С. 51–53.
21. Шарло Г. Методы аналитической химии [Текст] / Г. Шарло. — М. : Химия, 1969. — 1204 с.
22. Крешков А. П. Основы аналитической химии: учебник для студентов химико-технологических специальностей вузов [Текст] : в 2-х т. / А. П. Крешков. — М. : Химия, 1976. — Т. 2. Количественный анализ. — 456 с.
23. Карапетьянц М. Х. Общая и неорганическая химия [Текст] : учеб. для вузов / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. — М. : Химия, 1994. — 588 с.