Експериментально визначена розчинність солей в четверній взаємній системі K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+$ // HCO_3^- , $Cl^- - H_2O$ при $30^{\circ}C$. Встановлено, що найбільший вихід $KHCO_3 - 99,6\%$ і максимальний коефіцієнт використання

N,N-дієтиламонію — 91,2% досягаються в потрійному перітонічному розчині складу, моль/кг: K^+ — 0,0226; $(C_2H_5)_2NH_2+$ — 6,5817; HCO3- — 0,5364; CO_3^{2-} — 0,0205; Cl^- — 6,0269

Ключові слова: розчинність, карбонат калію, гідрокарбонат калію

Экспериментально определена растворимость солей в четверной взаимной системе K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+//HCO_3^-$, $Cl^- - H_2O$ при $30^{\circ}C$. Установлено, что наибольший выход $KHCO_3 - 99,6\%$ и максимальный коэффициент использования N,N-диэтиламмония -91,2% достигаются в тройном перитоническом растворе состава, моль/кг: $K^+ - 0,0226$; $(C_2H_5)_2NH_2^+ - 6,5817$; $HCO_3^- - 0,5364$; $CO_3^{2-} - 0,0205$; $Cl^- - 6,0269$

Ключевые слова: растворимость, карбонат калия, гидрокарбонат калия

0

The solubility of salts in the quaternary reciprocal system K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+$ // HCO_3^- , $Cl^- - H_2O$ at $30^{\circ}C$ was experimentally determined. Ascertained that the highest yield KHCO₃ - 99,6% and the maximum utilization of N,N-dietilammonium - 91.2% was achieved in triple peritonic solution containing mol/kg: $K^+ - 0.0226$; $(C_2H_5)_2NH_2^+ - 6.5817$; $HCO_3^- - 0.5364$; $CO_3^{2-} - 0.0205$; $Cl^- - 6.0269$

Keywords: solubility, potassium carbonate, potassium bicarbonate

УДК 541.123.61:541.8

ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+$ // HCO_3^- , $CL^- - H_2O$ ПРИ $30^{\circ}C$ В ОБЛАСТИ НАИБОЛЬШЕГО ВЫХОДА $KHCO_3$

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

В.А. Панасенко

Доктор технических наук, профессор, ученый секретарь Государственное учреждение «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 неорганической химии Пермский государственный университет ул. Букирева, 15, г. Пермь, Россия, 614015 Контактный тел.: (3422) 39-63-03 E-mail: smazunin@psu.ru

Д.Н. Дейнека

Кандидат технических наук, старший научный сотрудник Контактный тел.: (057) 707-55-58 E-mail: deynekad@mail.ru

*Кафедра химических технологий неорганических веществ, катализа и экологии

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

Введение

Составы жидких и твердых фаз четверной взаимной системы K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+$ // HCO_3^- , Cl^- – H_2O определяют физико-химические и технологические закономерности процессов образования гидрокарбоната калия сразу в кристаллическом виде из хлорида калия, диэтиламина и диоксида углерода энергосберегающим методом высаливания. Растворимость в системе наиболее подробно изучена экспериментальным путем только для температуры 10°С и стандартной температуры 25°C [1]. Отдельные участки диаграммы фазовых равновесий на изотерме растворимости представлены для температуры 20°C в работе [2, 3], а для температуры 30°С для двойных, тройных оконтуривающих систем и диагонального разреза [4 - 8]. Поскольку фазовые равновесия в этой водно-солевой системе являются по сути лабораторной моделью синтеза КНСО3 из растворов различного состава интерес представляет изучение растворимости солей для температуры 30°C в области наибольшего выхода КНСО3, что и явилось целью настоящих исследований.

Экспериментальная часть

Оптимальный план изучения четверной взаимной водно-солевой системы был следующим:

- определяли тип системы, подразумевая проверку системы на наличие в ней следующих осложнений: присутствие кристаллогидратов; наличие химических соединений; расслаивания. Система имеет простой тип, если в ней отсутствуют области кристаллизации посторонних компонентов. В противном случае система имеет переходный тип;
- подтверждали или определяли точки моновариантного равновесия в оконтуривающих тройных системах, а при необходимости изучали ветви растворимости компонентов в этих системах;
 - определяли нонвариантные равновесия;
- определяли или подтверждали составы тройных эвтонических (конгруэнтных или инконгруэнтных) растворов;
- изучали моновариантные равновесия линий двойного насыщения;
- изучали дивариантные равновесия поверхностей кристаллизации компонентов (путем построения разрезов).

Исследования проводились препаративным методом. Состав жидкой фазы определяли аналитически [9-11]. Состав равновесной твердой фазы определяли видоизмененным методом остатков [12, 13] с учетом того, что точка состава исходной реакционной смеси, как и точка состава (остатка) находится на одной прямой, соединяющей точки состава кристаллизующейся фазы и насыщенного раствора [7]. Измерение показателя преломления жидкой фазы выполняли на рефрактометре RL-1.

По результатам анализов расчет состава насыщенного раствора проводили в несколько этапов:

- 1. Определяли ионный состав (в моль/кг).
- 2. Вычисляли солевой состав по ионному составу (в моль/кг).

- 3. Вычисляли состав насыщенного раствора в массовых (мольных) долях или процентах по вычисленному солевому составу.
- 4. Содержание иона, который не определялся аналитически, вычисляли по уравнению ионного баланса:

$$\sum_{i=1}^{n} [Kat_{i}^{+}] = \sum_{j=1}^{m} [An_{j}^{-}], \qquad (1)$$

где: $[\mathrm{Kat}_{\mathrm{i}}^{+}]$ — содержание і-го катиона в насыщенном растворе (моль/кг раствора); n — количество типов катионов в системе; $[\mathrm{An}_{\mathrm{j}}^{-}]$ — содержание ј-го аниона в насыщенном растворе (моль/кг раствора); m — количество типов анионов в системе.

5. Содержание воды в насыщенном растворе находили по формуле:

$$W_{H_2O} = 100 - S_1 - \dots - S_n, \tag{2}$$

где: $S_{1,...}$, S_{n} (% мас.) — содержание солевых компонентов в насыщенном растворе; n — количество солевых компонентов.

Для работы использовали реактивы: гидрокарбонат калия квалификации ч. д. а. (растворимость в воде 29,25% мас. при температуре 30°С); хлорид калия - ч. д. а. (перекристаллизованный, растворимость в воде 27,31% мас. при температуре 30°С); N,N-диэтиламмония хлорид - ч. (перекристаллизованный, растворимость в воде 70,05% мас. при температуре 30°С); диэтиламин - ч. (перегнанный при температуре кипения 56,3°С); соляная кислота из фиксанала; нитрат серебра – ч. д. а.; фосфорная кислота – ч. д. а. (81% мас., плотность 1,67).

Результаты и обсуждения

Фазовые равновесия в системе K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+$ // HCO_3^- , Cl^- — H_2O иллюстрирует изотерма растворимости (табл. 1, рис.1). Система не имеет стабильной диагонали, о чем свидетельствует нахождение обеих нонвариантных точек по одну сторону от диагонали, соединяющей стабильную пару солей $KHCO_3$ и $(C_2H_5)_2NH_2Cl$. В связи с отсутствием стабильной диагонали данная четверная взаимная система представляет большой научный интерес помимо своего практического значения для технологии карбоната калия.

Первый тройной эвтонический раствор, насыщенный относительно гидрокарбоната калия, N,N-диэтиламмония хлорида и N,N-диэтиламмония гидрокарбоната, имеет конгруэнтный характер (точка E на рисунке). Второй тройной эвтонический раствор, насыщенный относительно гидрокарбоната калия, хлорида калия и N,N-диэтиламмония хлорида, является инконгруэнтным (точка P на рисунке). В составе первого тройного эвтонического раствора содержится незначительное количество карбонат-ионов. В то же время второй эвтонический раствор содержит значительно больше карбонат-ионов. На линиях $e_{12}P, e_{23}P, e_{34}E, e_{14}E$ и EP находятся составы растворов, насыщенных относительно гидрокарбоната и хлорида калия, хлоридов калия и N,N-диэтиламмония, хлорида и гидрокарбо-

ната N,N-диэтиламмония, гидрокарбонатов калия и N,N-диэтиламмония, гидрокарбоната калия и N,N-диэтиламмония хлорида соответственно. Наличие в насыщенном растворе карбонат-ионов приводит к превращению линий в куски поверхностей.

На диаграмме растворимости имеются следующие поля: KHCO₃-e₁₂-P-E-e₁₄-KHCO₃, KCl-e₂₃-P- $(C_2H_5)_2NH_2Cl-e_{34}-E-P-e_{23}-(C_2H_5)_2NH_2Cl,$ e_{12} -KCl, $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3 - e_{14} - E - e_{34} - (C_2H_5)_2NH_2HCO_3, \quad \text{coot-}$ ветствующие двухфазным равновесиям насыщенных растворов и кристаллов гидрокарбоната калия, хлорида калия, N, N-диэтиламмония хлорида и N,Nдиэтиламмония гидрокарбоната соответственно. Гидрокарбонат калия и N,N-диэтиламмония гидрокарбонат на диаграмме являются условными компонентами, содержание которых равно сумме содержаний КНСО3 и К2СО3 и содержаний (С2Н5)2NH2HCO3 и $((C_2H_5)_2NH_2)_2CO_3$ соответственно в насыщенном растворе; содержание $((C_2H_5)_2NH_2)_2CO_3$ и K_2CO_3 в точках отображено вертикальными штрихами, направленными соответственно вверх и вниз от точек проекции. Сетка изолиний выхода КНСО3 на безводной проекции показывает составы растворов и области, из которых можно получать методом высаливания с наибольшим выходом сразу кристаллический КНСО3.

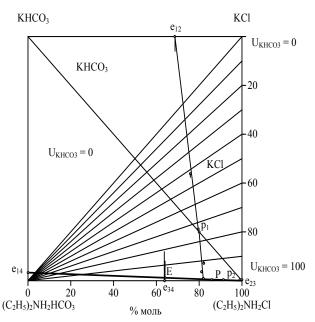


Рис. 1. Комбинированная проекция изотермы растворимости четверной взаимной системы K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+$ // HCO_3^- , $CI^- - H_2O$ при $30^{\circ}C$

Таблица 1 Изотерма растворимости системы K+, $(C_2H_5)_2NH_2^+//HCO_3^-$, CI^--H_2O при $30^\circ C$

			T. 1					
KHCO ₃	K ₂ CO ₃	KCl	(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ HCO ₃	$((C_2H_5)_2NH_2)_2CO_3$	(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ Cl	H ₂ O	Твердая фаза	
0,36	-	-	25,70	6,14	47,20	20,60	KHCO ₃ + (C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ Cl + (C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ HCO ₃	
0,16	-	-	23,53	13,07	44,22 19,03		KHCO ₃ + (C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ Cl + (C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ HCO ₃	
0,23	-	-	6,94	0,43	66,05	26,35	KHCO ₃ + KCl + (C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ Cl	
0,23	-	ı	3,48	0,47	66,61	29,21	$KHCO_3 + KCl + (C_2H_5)_2NH_2Cl$	
0,22	-	-	6,15	0,43	67,05	27,15	$KHCO_3 + KCl + (C_2H_5)_2NH_2Cl$	
0,22	-	-	6,50	0,43	65,81	27,03	KHCO ₃ + KCl + (C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ Cl	
0,22	-	-	10,68	0,95	62,07	26,07	KHCO ₃ + KCl	
0,44	-	-	13,29	0,76	55,62	29,89	KHCO ₃ + KCl	
1,63	-	-	10,85	0,42	48,11	38,99	KHCO ₃ + KCl	
3,20	-	-	6,29	0,82	43,72	45,96	KHCO ₃ + KCl	
-	-	-	23,53	8,43	46,96	21,08	(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ Cl + (C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ HCO ₃	
0,79	-	-	64,56	4,56	-	30,09	$KHCO_3 + (C_2H_5)_2NH_2HCO_3$	
8,32	0,26	0,31	-	-	36,70	54,41	$KHCO_3 + KCl$	
9,23	0,36	4,94	-	-	24,09	61,38	KHCO ₃ + KCl	
13,39	1,24	20,14	-	-	-	65,23	KHCO ₃ + KCl	
-	-	0,24	-	-	69,57	30,19	KCl + (C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ Cl	

Как видно из рисунка, большую часть площади диаграммы занимает поле кристаллизации гидрокарбоната калия, тогда как площадь полей кристаллизации хлорида и гидрокарбоната N,N-диэтиламмония незначительна, что свидетельствует о значительном высаливающем действии солей N,N-диэтиламмония на гидрокарбонат и хлорид калия. Наличие в насыщенных растворах карбонат-ионов фактически приводит к уменьшению поля кристаллизации гидрокарбоната калия. Следовательно, на практике необходимо максимально увеличивать степень карбонизации системы и уменьшать степень декарбонизации раствора с целью увеличения выхода $U_{\text{кнсо}_3}$, %) – 99,6% и максимальный коэффициент использования N,N-диэтиламмония ($U_{(C,H_1),NH_2^+}$, %) – 91,2% достигаются в тройном перитоническом растворе состава, % мас.: K^+ – 0,0226; $(C_2H_5)_2NH_2^+$ – 6,5817; $\mathrm{HCO_{3}^{-}}-0{,}5364;\ \mathrm{CO_{3}^{2-}}-0{,}0205;\ \mathrm{Cl^{-}}-6{,}0269.\ \mathrm{C}$ ледовательно, целесообразно вести процесс высаливания гидрокарбоната калия из раствора такого состава, причем для получения перитонического раствора необходимо добавлять к насыщенному раствору хлорида калия избыток кристаллического хлорида калия.

раствору хлорида калия избыток кристаллического хлорида калия. Литература 2000. - 20 c.

Зубарев М.П. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Пермь,

ского раствора необходимо добавлять к насыщенному

- Wasag T, Wasag T, Slewleleo U, Poleszczuk G. Otrzymy, wanie potazu metoda aminowa z zastosowaniem dwui etyloaminy // Przemysl chemiczny, 1974. - Vol. 53, N 2. - P. 94 - 97.
- Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. – Л.: Химия, 1975. - T. 2, кн. 1. - 552 с.
- Панасенко В.В. Растворимость солей в области избытка N,N - диэтиламмония гидрокарбоната четверной взав имной системы K⁺, (C₂H₅)₂NH₂⁺ // HCO₃⁻,Cl⁻ – H₂O при 30°С [Текст] / В.В. Панасенко, Г.И. Гринь, В.А. Панасенко, С.А. Мазунин // Вестник НТУ «ХПИ». -2011. – № 27. – C. 67 – 73.
- Панасенко В.В. Исследование растворимости и вза-

имодействия в системе КНСО3 Таблица 2 - KCl - H₂O при 30 °C [Текст] / В.В. Панасенко, Г.И. Гринь, В.А.

Панасенко, С.А. Мазунин // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. - Харьков, 2011. - № 3/6 (51). - C. 51 - 53.Панасенко В.В. Зависимость между составом и свойствами системы K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+$ // HCO₃- - H₂O при 30°C [Текст] / В.В. Панасенко, Г.И. Гринь, В.А. Панасенко, С.А. Мазунин // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. -Харьков, 2011. – № 4/6 (52). – С.

38 - 41.7. Панасенко В.В. Растворимость в системе КНСО₃-(C₂H₅)₂NH₂Cl-H₂O при 30 °C [Текст] / В.В. Панасенко, Г.И. Гринь, С.А. Мазунин, В.А. Па-

насенко // Журнал неорганической химии. - Москва, 2012. – T. 57, № 2. – C. 330 – 333.

- 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.
- Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. – М.: Наука, 1976. – 503 с.
- Шарло Р. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. - М.: Химия, 1966. – 976 с.

Составы насыщенных растворов, твердых фаз, выход КНСО3, коэффициент использования N,N-диэтиламмония в четверной взаимной системе K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+$ // HCO_3^- , $CI^- - H_2O$ при $30^{\circ}C$

Со	став насыщенн	ого раств	ора, моль,				
K ⁺	(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ ⁺	HCO ₃ -	CO ₃ ²⁻ Cl		U _{KHCO3} ,	$U_{(C_2H_5)_2NH_2^+}$,	Твердая фаза
0,0226	6,5817	0,5364	0,0205	6,0269	99,63	91,23	KHCO ₃ +KCl+ +(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ Cl
0,0224	6,5450	0,8128	0,0454	5,6638	99,60	86,19	KHCO ₃ + KCl
0,0435	6,1310	1,0270	0,0364	5,0747	99,14	82,06	KHCO ₃ + KCl
0,1631	5,2326	0,9657	0,0200	4,3900	96,28	80,78	KHCO ₃ + KCl
0,3199	4,5346	0,7855	0,0395	3,9900	91,98	80,94	KHCO ₃ + KCl
0,9100	3,3488	0,8306	0,0191	3,3900	73,16	74,56	KHCO ₃ + KCl
1,6371	2,2678	0,9924	0,0257	2,8611	42,78	53,97	KHCO ₃ + KCl
0,0359	6,7972	1,9372	0,2947	4,3065	99,17	62,83	KHCO ₃ +(C ₂ H ₅) ₂ N H ₂ Cl+(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ HCO ₃

Выводы

Установлено, что в четверной взаимной системе K⁺, $(C_2H_5)_2NH_2^+$ // HCO_3^- , $Cl^- - H_2O$ при 30°C фазовые равновесия осложнены процессом гидролиза и декарбонизации, сопровождаемого потерей системой части диоксида углерода, что приводит к появлению в насыщенных растворах карбонат-ионов.

Определено, что наибольший выход КНСО₃ -99,6% и максимальный коэффициент использования диэтиламмония - 91,2% достигаются в тройном перитоническом растворе состава, % мас.: К+ - 0,0226, $(C_2H_5)_2N{H_2}^+ - 6{,}5817,\,HCO_3{}^- - 0{,}5364,\,CO_3{}^{2-} - 0{,}0205,\,$ Cl⁻ - 6,0269. Следовательно, целесообразно вести процесс высаливания гидрокарбоната калия из раствора такого состава, причем для получения перитониче-

- 11. Крешков А.П. Основы аналитической химии [Текст] / Количественный анализ. М.: Химия, 1976. Т. 2. 456 с.
- 12. Мазунин С.А. Основы физико-химического анализа. Часть 2. Многокомпонентные водно-солевые системы. Пермь: $\Pi \Gamma Y$, $2000-212\,c$
- 13. Панасенко В.А., Мазунин С.А. Растворимость в системе NaCl−(C₂H₅)₂NH−H₂O при 50°C. Л.: Журнал прикладной химии, 2004. Т.77, №11. С. 1912 1913.

Досліджено ефективність вилучення Cs-137 та Sr-90 з рідких радіоактивних відходів модифікованими язівськими глинами. Визначено значення коефіцієнтів внутрішньої дифузії та масовіддачі

Ключові слова: адсорбент, рідкі радіоактивні відходи, Cs-137 та Sr-90, внутрішня дифузія

Исследована эффективность исключения Cs-137 и Sr -90 из жидких радиоактивных отходов модифицированными язовскими глинами. Определено значение коэффициентов внутренней диффузии и массоотдачи

Ключевые слова: адсорбент, жидкие радиоактивные отходы, Cs – 137 и Sr - 90, внутренняя диффузия

The efficiency of Cs-137 and Sr-90 extraction from liquid radioactive waste that were modified by Yaniv clay is studied in this article. Values of coefficients of inner diffusion and mass output are calculated

Keywords: adsorbent, liquid radioactive waste, Cs-137 and Sr-90, inner diffusion

УДК 621.039+66.081.3+661.183.55+546.36+546.42

МЕХАНІЗМ СОРБЦІЇ Сs-137 ТА Sr -90 З РІДКИХ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ МОДИФІКОВАНИМИ ЯЗІВСЬКИМИ ГЛИНАМИ

I. М. Петрушка

Кандидат технічних наук, доцент* Контактний тел.: 067-671-28-25 E-mail: petim@mail.ru

М.С. Мальований

Доктор технічних наук, професор* Контактний тел.: 050-371-47-01 E-mail: mmalpolnet@lviv.ua

К.I. Петрушка

Студентка

*Кафедра прикладної екології та збалансованого природокористування

Національний університет "Львівська політехніка" пл. Св. Юра 3/4, м. Львів, Україна, 79013

1.Вступ

Проблема поводження з радіоактивними відходами є надзвичайно важливою і потребує особливого контролю безпеки. Тому в світі триває розроблення та дослідження безпечних і довгострокових методів захоронення й обробки радіоактивних відходів.

Загальними принципами безпеки захоронення радіоактивних відходів є: захист здоров'я людини, охорона навколишнього природного середовища, захист за межами національних кордонів, надійність геологічного середовища [1, 2].

Для України проблема дезактивації РРВ особливо актуальна з точки зору подолання наслідків аварії на Чорнобильській атомній електростанції (AEC) та поводження з рідкими радіоактивними відходами (PPB), що зберігають у сховищах.

Концепція екологічної безпеки передбачає необхідність професійної підготовки об'єктів, небез-

печних з радіаційної точки зору, на випадок аварій. Одним з аспектів такої підготовки є впровадження технологій очищення РРВ, оскільки в результаті проведення дезактиваційних заходів основна частка активності зосереджується у рідкому стані.

Методи коагуляції, флокуляції та мембранні методи, що застосовують у практиці водоочищення, мають ряд недоліків, а саме: недостатню ефективність вилучення Cs-137 та Sr-90, низьку продуктивність та високі енергозатрати. Високоефективні термічні методи недоцільно використовувати для дезактивації РРВ через високу вартість. На сьогоднішній день сорбційні методи привертають все більшу увагу дослідників провідних ядерних країн світу, як метод перероблення РРВ. У випадку очищення великих об'ємів РРВ доцільним є використання природних сорбентів. Проте за сорбційними характеристиками вони значно поступаються синтетичним аналогам. Тому перспективним напрямом є покращення сорбційних характивним напрямом є покращення сорбційних характ