

УДК 661.321:541.123

DOI: 10.17072/2223-1838-2017-4-502-514

М.П. Зубарев

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В КВАЗИЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЕ
KCl – NaHCO₃ – S₁(76 % мас. (C₂H₅)₂NH₂Cl, 24% мас. NaCl) – H₂O ПРИ 10°C**

Исследована растворимость в квазичетверной системе NaHCO₃ – KCl – S₁(76 % мас. (C₂H₅)₂NH₂Cl, 24% мас. NaCl) – H₂O при 10°C. Определен ход линий моновариантных равновесий, проведено исследование дивариантных равновесий в системе KCl – NaCl – (C₂H₅)₂NH₂Cl – NaHCO₃ – H₂O при 10°C путем построения двух первичных разрезов. Данные по растворимости в системе использованы для определения оптимальных концентрационных условий получения NaHCO₃ из сильвинита, диэтиламина, диоксида углерода при мольном соотношении диэтиламина и хлорида натрия равном 0,63.

Ключевые слова: водно-солевые системы; прогностический метод изучения; сильвинит; сода; поташ; диэтиламин; оптимальные условия синтеза

M.P. Zubarev

Perm State University, Perm, Russia

STUDY OF SOLUBILITY IN THE QUASI-TERNARY KCl – NaHCO₃ – S₁(76 % wt (C₂H₅)₂NH₂Cl, 24% wt NaCl) – H₂O SYSTEM AT 10°C

The solubility in the quasi-ternary KCl – NaHCO₃ – S₁(76 % wt (C₂H₅)₂NH₂Cl, 24% wt NaCl) – H₂O system and contouring systems has been studied. The compositions of monovariant and divariant solutions was determined. Solubility data in the system has used been for determine the optimal conditions of obtaining the sodium hydrocarbonate from sylvite, diethylamine, carbon dioxide at 0.63 molar ratio diethylamine and sodium chloride.

Keywords: water-salt systems; predictive method for studying; sylvinit; soda; potash; diethylamine; the optimal synthesis conditions

Введение

Приоритетным направлением развития науки в настоящее время является разработка безотходных и малоотходных технологий. Не менее важной является проблема глубокой и комплексной переработки минерального сырья, в частности утилизация хлорида натрия в производстве соды.

В Пермском крае на базе Верхнекамского месторождения калийных солей осуществляется добыча и переработка сильвинита с целью получения хлорида калия, который в основном используется в качестве минерального удобрения. Но неэффективность существующей схемы переработки порождает многочисленные технологические, экологические и экономические проблемы, так как основным способом разделения хлоридов калия и натрия сильвинита является флотационный метод. При этом получается хлорид калия низкого качества, а большая часть хлорида натрия, загрязненного флотоагентами, идет в отвал, вызывая загрязнение окружающей среды.

Некоторая часть этого хлорида натрия затем используется для получения соды по методу Сольве, для которого также характерны крупнотоннажные отходы.

На кафедре неорганической химии Пермского государственного университета была предложена схема глубокой комплексной переработки сильвинита на соду и поташ, внедрение которой позволило бы решить многие экологические проблемы.

Для получения индивидуальных солей необходимо вести процессы в областях их кристаллизации. Именно диаграмма растворимости позволяет определить концентрационные условия кристаллизации той или иной твердой фазы.

Физико-химической основой предложенного способа получения соды и поташа из сильвинита, диэтиламина и углекислого газа является растворимость в пятерной взаимной водно-солевой системе K^+ , Na^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+$ // HCO_3^- , Cl^- – H_2O (1). Настоящее исследование посвящено изучению разрезов системы KCl – $NaCl$ – $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ – $NaHCO_3$ – H_2O , которая является частью пятерной взаимной системы, а также определению оптимальных концентрационных условий получения гидрокарбоната натрия из смеси хлоридов натрия и калия (сильвинита), диоксида углерода и диэтиламина при различных соотношениях исходных компонентов: от избытка хлорида натрия до стехиометрического соотношения хлорида

натрия и диэтиламина. Нонвариантные и моновариантные равновесия в системе были изучены ранее [1–4].

Исследование растворимости в системе проводили прогностическим методом. Основным методом определения состава равновесной твердой фазы являлся видоизмененный метод остатков [5, 6]. Поскольку в процессе насыщения гидрокарбонат натрия в растворе подвергается частичной декарбонизации, опыты проводили в токе диоксида углерода. Исходную навеску помещали в сосуд, снабженный термостатируемой рубашкой, механической мешалкой и приспособлением для барботирования диоксида углерода.

Установление равновесия определяли по постоянству трех измерений показателя преломления насыщенного раствора, производимых с интервалом 30 мин на рефрактометре RL1. Плотность раствора определяли пикнометрическим методом. Плотность и показатель преломления использовались в качестве дополнительных параметров, позволяющих следить за изменением концентрации каждого из ионов в насыщенном растворе на линии моновариантного равновесия и которые служат критерием отброса возникших случайно ошибок в аналитических определениях.

Содержание ионов натрия и калия в насыщенных растворах определяли пламенно-фотометрическим методом. Определение содержания хлорид-ионов проводили аргентометрическим потенциометрическим титрованием. Содержания карбонат- и гидрокарбонат-ионов определяли прямым потенциометрическим ацидометрическим титрованием [2,3,5]. Концентрацию иона диэтиламония вычисляли, используя уравнение ионного баланса.

Экспериментальная часть

Изотерма растворимости квазичетверной системы $NaHCO_3$ – KCl – S_1 (76 % мас. $(C_2H_5)_2NH_2Cl$, 24% мас. $NaCl$) – H_2O построена по данным о растворимости в оконтуривающей тройной системе $NaHCO_3$ – KCl – H_2O , а также в оконтуривающих квазитройных системах KCl – S_9 – H_2O и $NaHCO_3$ – S_9 – H_2O . Тройная система $NaHCO_3$ – KCl – H_2O описана ранее [2, 3]. Изотермы растворимости оконтуривающих квазитройных систем KCl – S_1 – H_2O и $NaHCO_3$ – S_1 –

H₂O построены по данным растворимости в системах KCl – NaCl – (C₂H₅)₂NH₂Cl – H₂O и NaCl – NaHCO₃ – (C₂H₅)₂NH₂Cl – H₂O с использованием математической модели изотермы растворимости четверной взаимной водно-солевой системы [7].

Поверхность кристаллизации гидрокарбоната натрия исследована путем изучения двух разрезов, исходящих из вершины кристаллизации гидрокарбоната натрия: NaHCO₃ – S₂ (69,3 % мас. (C₂H₅)₂NH₂Cl, 21,9 % мас. NaCl, 8,8 % мас. KCl) – H₂O и NaHCO₃ – S₃ (56,2 % мас. (C₂H₅)₂NH₂Cl, 17,8 % мас. NaCl, 26,0 % мас. KCl) – H₂O. Для определения структуры фазовых областей разрезов использовали данные по растворимости в пятерной системе KCl – NaCl – NaHCO₃ – (C₂H₅)₂NH₂Cl – H₂O [2, 3]

Изотерма растворимости разреза NaHCO₃ – KCl – S₁ – H₂O построена на основании исследований моновариантных и дивариантных равновесий (путем исследования вторичных разрезов) в данном разрезе, а также по экспериментальным данным по растворимости в невариантных точках и линиях моновариантного равновесия в системе KCl – NaCl – (C₂H₅)₂NH₂Cl – NaHCO₃ – H₂O [2,3].

Данные исследований моновариантных равновесий в разрезе KCl – NaHCO₃ – S₉ – H₂O при 10°C приведены в табл. 1 и рис. 1. На рис. 1 изображена комбинированная проекция изотермы растворимости данного разреза. На изотерме растворимости выявлены следующие поверхности – обширная поверхность кристаллизации гидрокарбоната натрия, слабовыраженная поверхность кристаллизации хлорида калия, поверхность кристаллизации хлорида натрия. Определен ход моновариантных линий двойного насыщения относительно солей гидрокарбоната натрия и хлорида калия, хлоридов калия и натрия, хлорида и гидрокарбоната натрия.

На рис. 3 показана удовлетворительная зависимость результатов аналитических определений содержания ионов в насыщенном растворе, плотности и показателя преломления в экспериментальных точках от состава (содержания хлорид-ионов). Исправленные значения содержания ионов натрия в насыщенных растворах, исходя из содержания хлорид- и гидрокарбонат-анионов, катионов калия и соотношения солей в конкретном условном компоненте, не превышают ошибок аналитических определений.

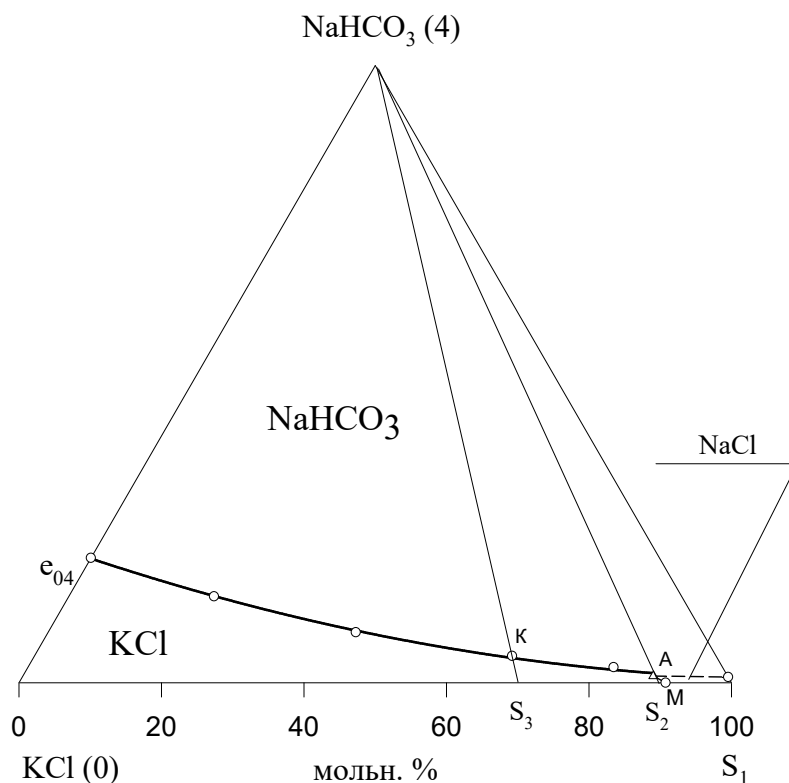
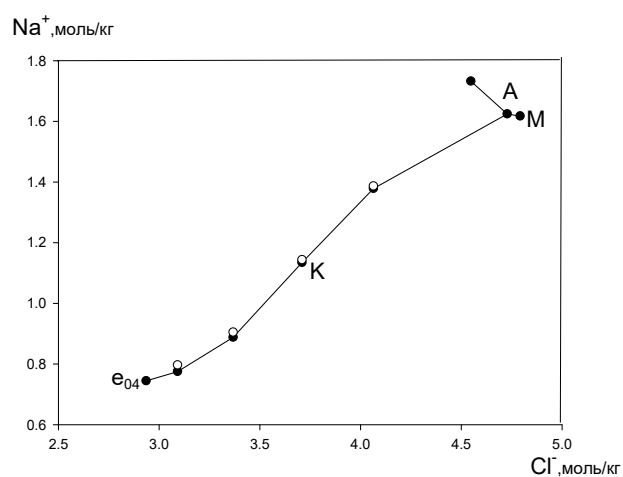
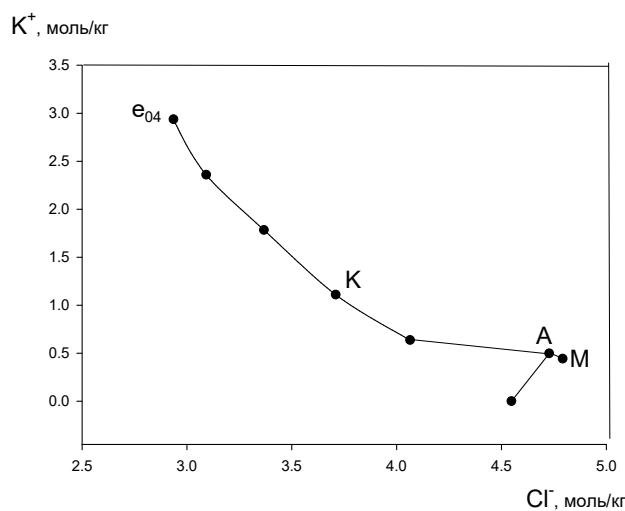
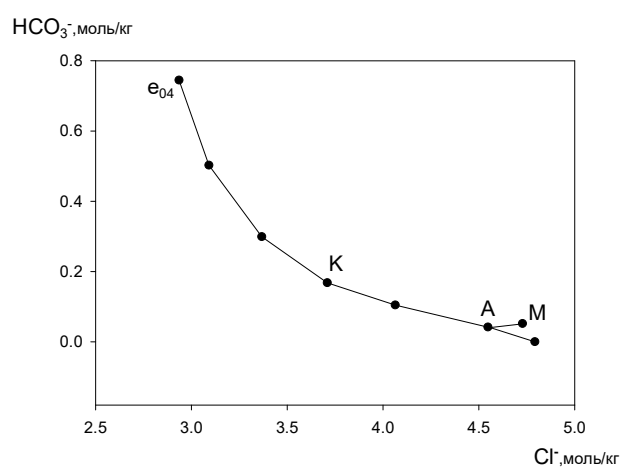
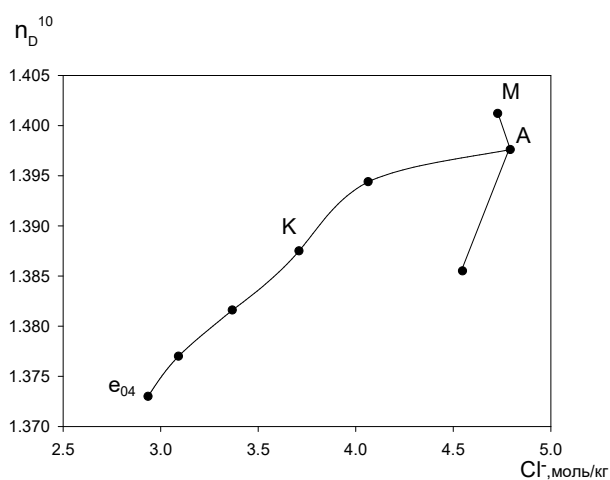


Рис. 1. Перспективная проекция изотермы в квазичетверной системе NaHCO₃ – KCl – S₁ – H₂O при 10°C

Таблица 1

Растворимость в квазичетверной системе $\text{KCl} - \text{NaHCO}_3 - \text{S}_1 - \text{H}_2\text{O}$ при 10°C

№ п/п	Плотность, Г/мл	$10 n_D$	Состав насыщенного раствора, % мас,					Твердая фаза
			KCl	NaCl	$\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$	NaHCO_3	H_2O	
1	1,202	1,3730	21,9	—	—	6,3	71,9	$\text{NaHCO}_3 + \text{KCl}$
2	1,153	1,3770	17,6	1,6	5,0	4,2	71,6	"-
3	1,115	1,3816	13,3	3,4	10,9	2,5	69,8	"-
4	1,096	1,3875	8,3	5,6	17,9	1,4	66,8	"-
5	1,097	1,3944	4,7	7,4	23,6	0,88	63,3	"-
6	1,106	1,4012	3,7	9,2	29,1	0,43	57,5	$\text{NaHCO}_3 + \text{KCl} + \text{NaCl}$
7	1,095	1,3985	—	9,9	31,3	0,35	58,5	$\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$
8	1,125	1,3976	3,3	9,5	30,0	—	57,3	$\text{KCl} + \text{NaCl}$



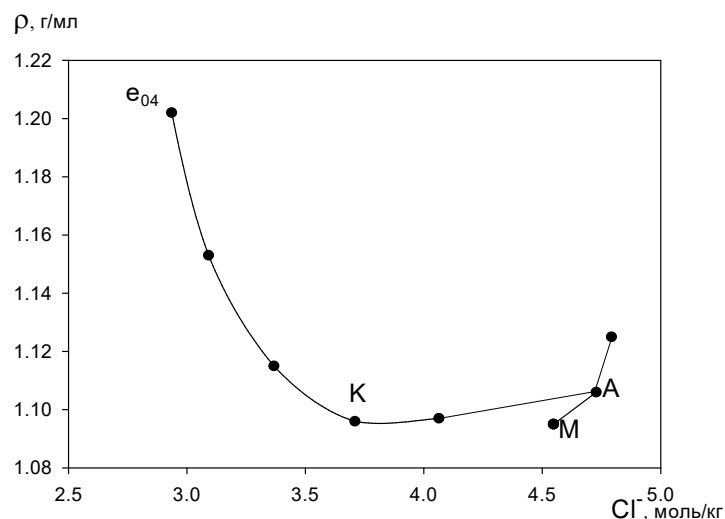


Рис. 2. Зависимость концентрации ионов и физических свойств раствора от состава квазичетверной системы $\text{NaHCO}_3 - \text{KCl} - \text{S}_1 - \text{H}_2\text{O}$ при 10°C

Данные по растворимости в разрезе $\text{NaHCO}_3 - \text{S}_2 - \text{H}_2\text{O}$ представлены в табл. 2 и изображены на рис. 3, 4. На изотерме растворимости разреза $\text{NaHCO}_3 - \text{S}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 3) изображены составы следующих характерных точек:

1) А – экспериментальная точка на линии тройного насыщения относительно гидрокарбоната натрия и хлоридов натрия и калия в пятерной системе $\text{KCl} - \text{NaCl} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$;

2) D – вычисленная по экспериментальным данным точка на поверхности кристаллизации хлорида калия в системе $\text{KCl} - \text{NaCl} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$;

3) B – точка пересечения предельной ноды, соединяющей смесь твердых хлоридов натрия и калия с четверным эвтоническим раствором, насыщенным относительно гидрокарбоната натрия, хлоридов натрия, калия, диэтиламмония в системе $\text{KCl} - \text{NaCl} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$;

4) C – точка пересечения предельной ноды, соединяющей смесь твердых хлоридов натрия и калия с тройконасыщенным относительно хлоридов натрия, калия и диэтиламмония раствором в системе $\text{KCl} - \text{NaCl} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$;

На изотерме растворимости разреза $\text{NaHCO}_3 - \text{S}_2 - \text{H}_2\text{O}$ выявлены следующие поля и фазовые области:

1) поле ненасыщенных растворов $\text{H}_2\text{O} - R_4 - A - F - \text{H}_2\text{O}$;

2) поле кристаллизации гидрокарбоната натрия $\text{NaHCO}_3 - R_4 - A - \text{NaHCO}_3$;

3) квазиполе кристаллизации хлорида калия $F - A - D - F$;

4) трехфазная область (квазиполе) совместного существования насыщенного раствора и кристаллов хлорида натрия и калия $A - B - C - D$;

5) квазиполе совместного существования насыщенного раствора, кристаллов гидрокарбоната натрия, хлоридов калия и натрия $\text{NaHCO}_3 - A - B - \text{NaHCO}_3$;

6) четырехфазная область (квазиполе) совместного существования насыщенного раствора и кристаллов хлоридов калия, натрия и диэтиламмония $\text{S}_2 - B - C - \text{S}_{10}$;

7) пятифазная область (квазиполе) совместного существования кристаллов гидрокарбоната натрия, хлоридов калия, натрия, диэтиламмония и четверного эвтонического раствора, насыщенного относительно этих солей $\text{NaHCO}_3 - B - \text{S}_2 - \text{NaHCO}_3$.

Растворимость в разрезе $\text{NaHCO}_3 - \text{S}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 10°C

№ п/п	Плотность, г/мл	$10 n_D$	Состав насыщенного раствора, % мас.					Твердая фаза
			KCl	NaCl	$\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$	NaHCO_3	H_2O	
1	1,054	1,3488	–	–	–	7,3	92,7	NaHCO_3
2	1,051	1,3528	0,47	1,2	3,7	5,9	88,8	"-
3	1,056	1,3668	1,6	3,9	12,5	2,7	79,3	"-
4	1,064	1,3770	2,1	5,3	16,7	1,8	74,0	"-
5	1,080	1,3909	2,9	7,1	22,6	0,84	66,5	"-
6	1,106	1,4012	3,7	9,2	29,1	0,43	57,5	$\text{KCl} + \text{NaHCO}_3$
7	1,143	1,3835	3,7	9,2	29,3	–	57,7	KCl

На рис. 4 показана удовлетворительная зависимость результатов аналитических определений содержания ионов в насыщенном растворе, плотности и показателя преломления в экспериментальных точках от состава (содержания хлорид-ионов). Исправленные

значения содержания ионов натрия в насыщенных растворах, исходя из содержания хлорид- и гидрокарбонат-ионов и соотношения солей в конкретном условном компоненте, не превышают ошибок аналитических определений.

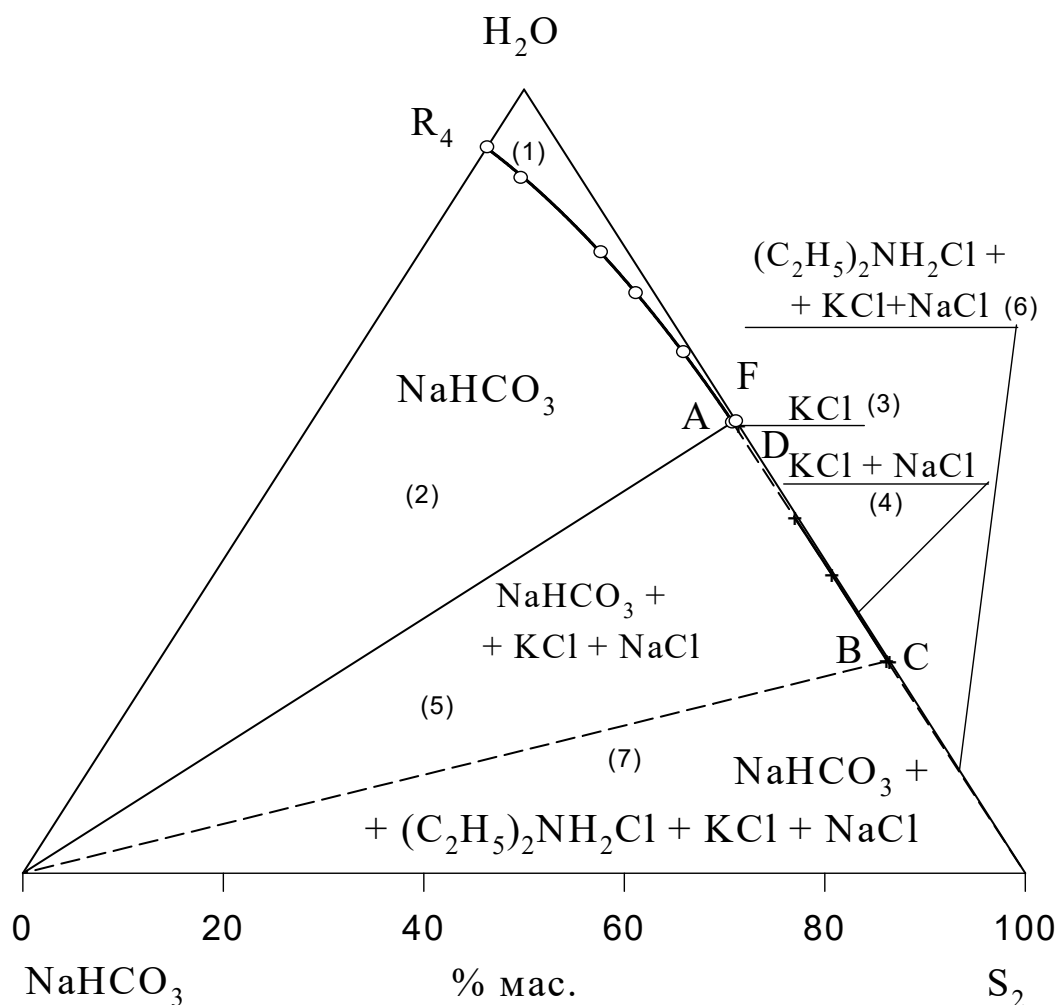


Рис. 3. Перспективная проекция изотермы растворимости разреза $\text{NaHCO}_3 - \text{S}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 10°C

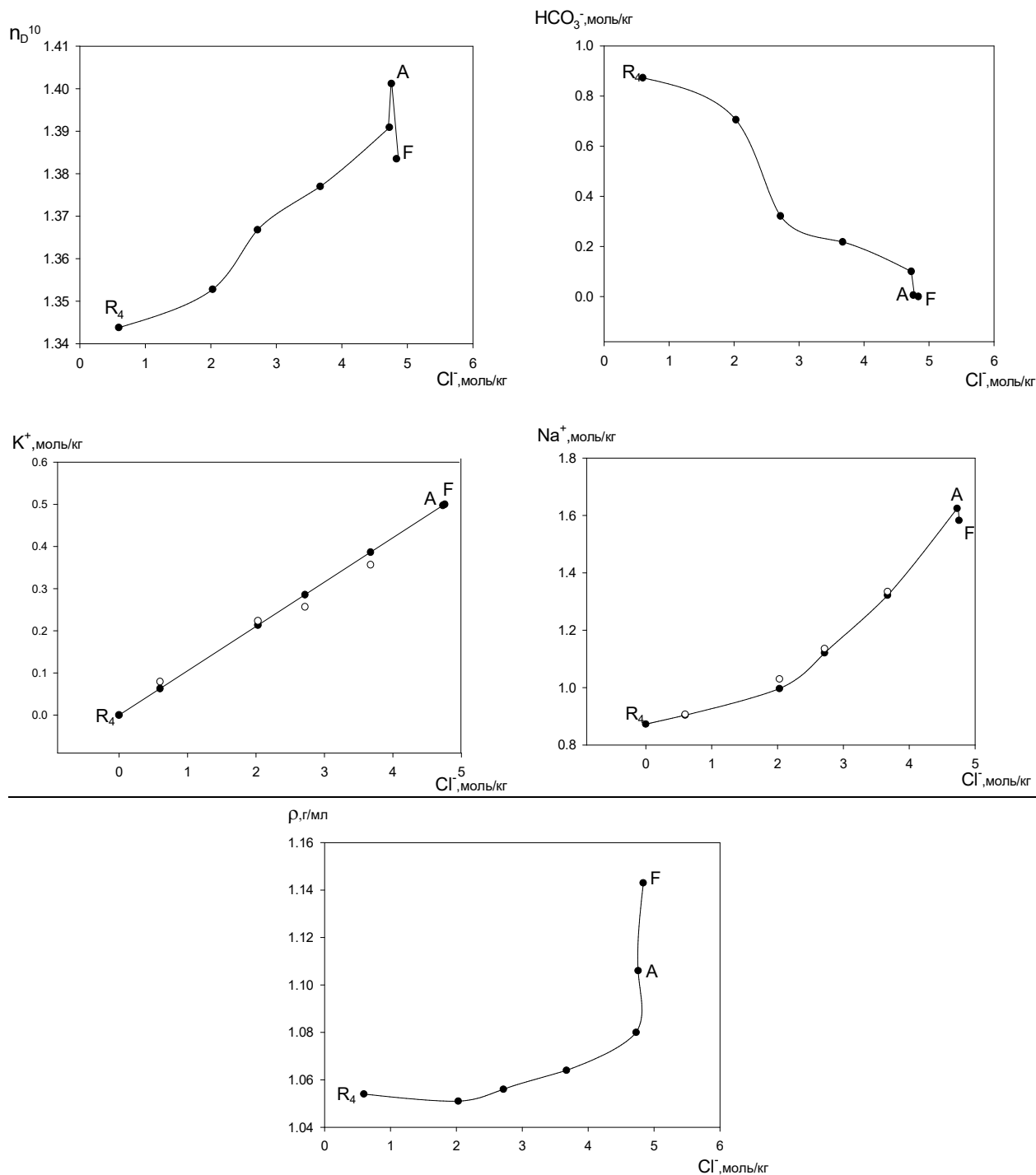


Рис. 4. Зависимость концентрации ионов и физических свойств раствора от состава системы $N aHCO_3 - S_2 - H_2O$ при $10^\circ C$

Данные по растворимости в квазитройной системе $NaHCO_3 - S_3 - H_2O$ представлены в табл. 3 и изображены на рис. 5, 6. На изотерме растворимости квазитройной системы $NaHCO_3 - S_{11} - H_2O$ (рис. 5) изображены составы следующих характерных точек:

1) G – экспериментальная точка на линии двояконасыщенных относительно гидрокарбоната натрия и хлорида калия

растворов в системе $KCl - NaCl - (C_2H_5)_2NH_2Cl - NaHCO_3 - H_2O$;

2) F – вычисленная по экспериментальным данным точка на поверхности кристаллизации хлорида калия в системе $KCl - NaCl - (C_2H_5)_2NH_2Cl - H_2O$.

3) B – точка пересечения предельной ноды, соединяющей смесь твердых хлоридов натрия и калия с четверным эвтоническим раствором, насыщенным относительно

гидрокарбоната натрия, хлоридов натрия, калия, диэтиламмония в системе $\text{KCl} - \text{NaCl} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$;

4) С – точка пересечения предельной ноды, соединяющей смесь твердых хлоридов натрия и калия с тройконасыщенным относительно хлоридов натрия, калия, диэтиламмония раствором в системе $\text{KCl} - \text{NaCl} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$;

5) L – точка пересечения предельной ноды, соединяющей смесь твердых гидрокарбоната натрия, хлоридов натрия и калия с точкой на линии тройконасыщенных растворов относительно гидрокарбоната натрия, хлоридов натрия, калия в системе $\text{KCl} - \text{NaCl} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$;

6) D – точка пересечения с плоскостью разреза ноды, исходящей из точки на линии двойконасыщенных относительно хлоридов натрия и калия растворов в системе $\text{KCl} - \text{NaCl} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ к смеси хлоридов калия и натрия.

На изотерме растворимости разреза $\text{NaHCO}_3 - \text{S}_3 - \text{H}_2\text{O}$ выявлены следующие поля и фазовые области:

1) поле ненасыщенных растворов $\text{H}_2\text{O} - \text{R}_4 - \text{G} - \text{F} - \text{H}_2\text{O}$;

2) поле кристаллизации гидрокарбоната натрия $\text{NaHCO}_3 - \text{R}_4 - \text{G} - \text{NaHCO}_3$;

3) квазиполе кристаллизации хлорида калия $\text{G} - \text{L} - \text{D} - \text{F}$;

4) трехфазная область (квазиполе) совместного существования насыщенного раствора и кристаллов гидрокарбоната натрия и хлорида калия $\text{NaHCO}_3 - \text{G} - \text{L} - \text{NaHCO}_3$;

5) область совместного существования насыщенного раствора и кристаллов хлорида натрия и хлорида калия $\text{L} - \text{B} - \text{C} - \text{D}$;

6) четырехфазная область (квазиполе) совместного существования насыщенного раствора и кристаллов гидрокарбоната натрия, хлорида калия и натрия $\text{NaHCO}_3 - \text{L} - \text{B} - \text{NaHCO}_3$;

7) квазиполе кристаллизации хлорида диэтиламмония, хлорида калия и натрия $\text{S}_3 - \text{B} - \text{C} - \text{S}_{11}$;

8) пятифазная область (квазиполе) совместного существования кристаллов гидрокарбоната натрия, хлоридов калия, натрия, диэтиламмония и четвертого эвтонического раствора, насыщенного относительно этих солей $\text{NaHCO}_3 - \text{B} - \text{S}_3 - \text{NaHCO}_3$.

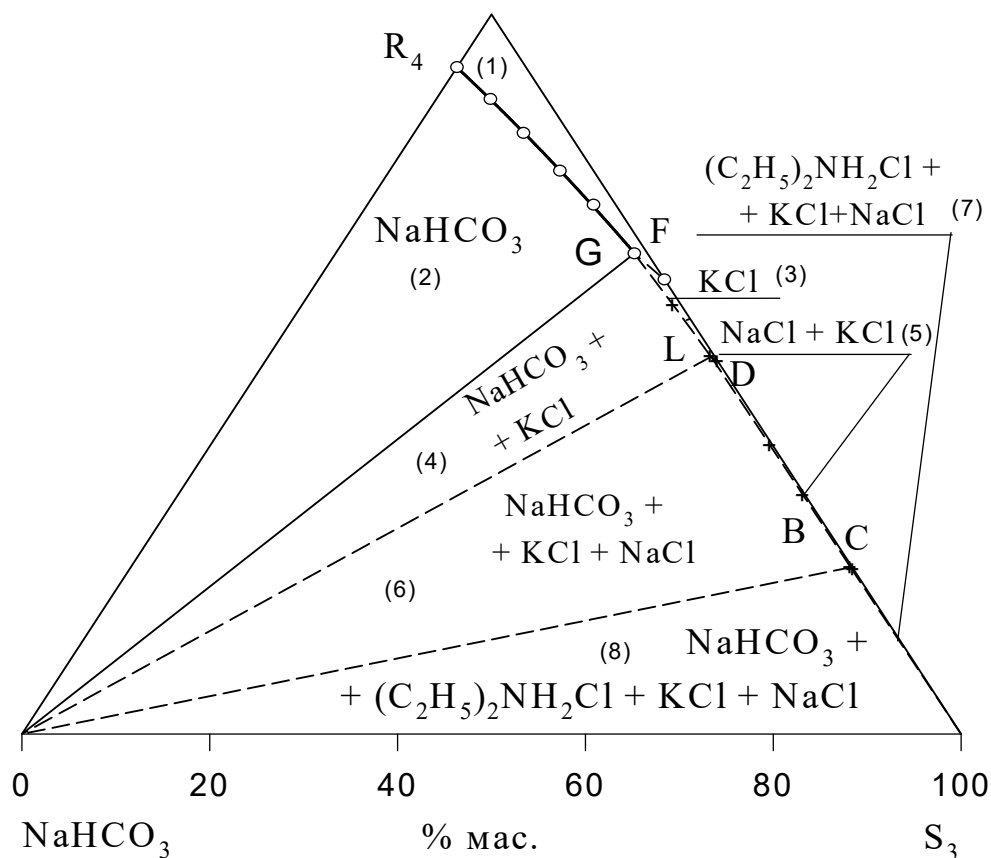


Рис. 5. Перспективная проекция изотермы растворимости разреза $\text{NaHCO}_3 - \text{S}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 10°C

На рис. 6 показана удовлетворительная зависимость результатов аналитических определений содержания ионов в насыщенном растворе, плотности и показателя преломления в экспериментальных точках от состава (содержания хлорид-ионов). Исправленные

значения содержания ионов натрия в насыщенных растворах, исходя из содержания хлорид- и гидрокарбонат-ионов и соотношения солей в конкретном условном компоненте, не превышают ошибок аналитических определений.

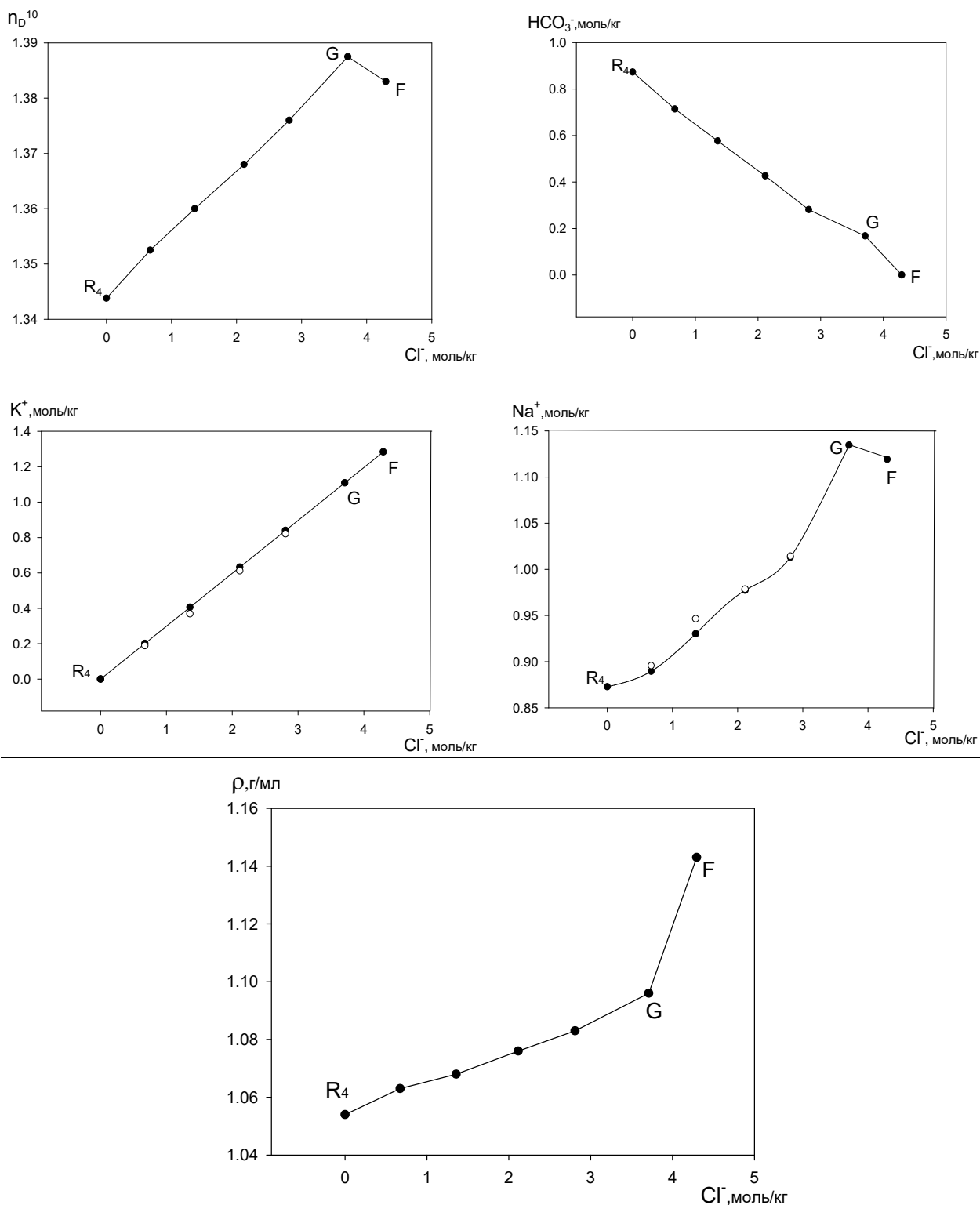


Рис. 6. Зависимость концентрации ионов и физических свойств раствора от состава системы $NaHCO_3 - S_{11} - H_2O$ при $10^\circ C$

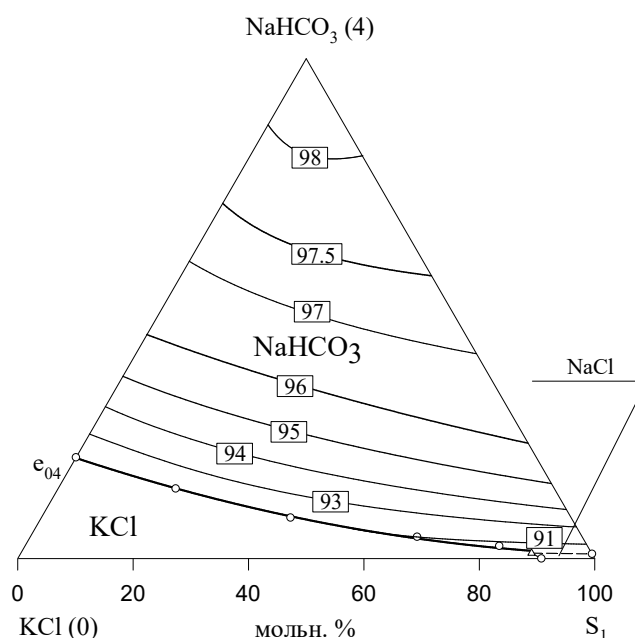
Таблица 3

Растворимость в разрезе $\text{NaHCO}_3 - \text{S}_1 - \text{H}_2\text{O}$ при 10°C

№ п/п	Плотность, г/мл	n_D^{10}	Состав насыщенного раствора, % мас.					Твердая фаза
			KCl	NaCl	$\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$	NaHCO_3	H_2O	
1	1,054	1,3438	–	–	–	7,3	92,7	NaHCO_3
2	1,063	1,3525	1,5	1,0	3,2	6,0	88,2	–
3	1,068	1,3600	3,0	2,1	6,6	4,8	83,5	–
4	1,076	1,3680	4,7	3,2	10,2	3,6	78,3	–
5	1,083	1,3760	6,3	4,3	13,6	2,4	73,5	–
6	1,096	1,3875	8,3	5,6	17,9	1,4	66,8	$\text{KCl} + \text{NaHCO}_3$
7	1,143	1,3835	9,6	6,5	20,7	–	63,2	KCl

На рис. 7 изображена комбинированная проекция изотермы растворимости квазичетверной системы $\text{NaHCO}_3 - \text{KCl} - \text{S}_1$ (76 % мас. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$, 24 % мас. NaCl) –

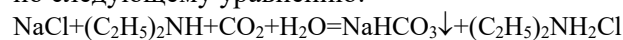
H_2O с нанесенными изогидрическими линиями. Содержание воды на изогидрической линии указано в квадратных скобках.



Использование данных о растворимости для технологических прогнозов.

Данные о растворимости в разрезе $\text{NaHCO}_3 - \text{KCl} - \text{S}_1 - \text{H}_2\text{O}$ при 10°C могут быть использованы для расчета коэффициента утилизации иона натрия при получении гидрокарбоната натрия из смеси хлоридов

калия и натрия при мольном отношении диэтиламина и хлорида натрия, равном 0,6282 по следующему уравнению:



Коэффициент использования ионов натрия (выраженный в %) при получении гидрокарбоната натрия из сильвинита может быть рассчитан по формуле [3]:

$$U_{Na^+} = \frac{[Cl^-] - [Na^+] - [K^+]}{[Cl^-] - [K^+]} \cdot 100$$

Для вывода уравнения изолиний коэффициента использования ионов натрия в разрезе $NaHCO_3 - KCl - S_1 - H_2O$ используем формулу (2).

Учитывая, что общее содержание ионов хлора в насыщенном растворе равно сумме молярных концентраций хлоридов диэтиламмония, натрия и калия, концентрация ионов натрия равна сумме молярных концентраций гидрокарбоната натрия и хлорида натрия, а концентрация ионов калия равна молярной концентрации хлорида калия, получим формулу для определения коэффициента использования ионов натрия:

$$U_{Na^+} = \frac{[(C_2H_5)_2NH_2Cl] - [NaHCO_3]}{[NaCl] + [(C_2H_5)_2NH_2Cl]} \cdot 100$$

Учитываем также, что условный компонент S состоит из хлоридов натрия и диэтиламмония. Обозначим мольную долю хлорида натрия как α . (Для данного разреза $\alpha=0,372$) Тогда количество хлорида диэтиламмония можно рассчитать по формуле

$$[(C_2H_5)_2NH_2Cl] = (1 - \alpha) \cdot [S],$$

а количество хлорида натрия:

$$[NaCl] = \alpha \cdot [S]$$

Из формул получаем:

$$[NaHCO_3] = (1 - \alpha - U_{Na^+}) \cdot [S].$$

Из уравнения следует, что изолинии коэффициентов использования ионов натрия представляют собой прямые линии, исходящие из вершины хлорида калия к стороне гидрокарбонат натрия – условный компонент S.

Выведем уравнения для изолиний постоянного содержания хлорида калия в сильвините. Природный сильвинит содержит от 17 до 40 % мас. хлорида калия или от 14 до 34,3 % моль. Мольная доля хлорида калия в сильвините равна:

$$N(KCl) = \frac{[KCl]_s}{[KCl]_s + [NaCl]_s},$$

где $[KCl]_s$ и $[NaCl]_s$ – соответственно количество хлорида калия и хлорида натрия в сильвините (моль).

Количество хлорида калия в сильвините пропорционально мольной доле хлорида калия в насыщенном растворе:

$$[KCl]_s = [KCl],$$

а количество хлорида натрия в сильвините пропорционально сумме мольных долей хлоридов диэтиламмония и натрия в насыщенном растворе:

$$[NaCl]_s = [(C_2H_5)_2NH_2Cl] + [NaCl]$$

Из уравнений получаем следующее уравнение:

$$N(KCl) = \frac{[KCl]}{[KCl] + [(C_2H_5)_2NH_2Cl] + [NaCl]} \quad (3)$$

Учитывая состав условного компонента S, получаем для изолиний содержания хлорида калия в сильвините следующее уравнение:

$$[S] = \frac{[KCl] - N(KCl) \cdot [KCl]}{N(KCl)}$$

Таким образом, изолинии содержания хлорида калия в сильвините представляют собой прямые линии и исходят из вершины солевого треугольника состава, отвечающей гидрокарбонату натрия на сторону $KCl - S$.

На рис. 4 изображена изотерма растворимости разреза $NaHCO_3 - KCl - S_1 - H_2O$ при $10^\circ C$ с нанесенными на нее изолиниями коэффициента использования ионов натрия пунктирными линиями и изолиний содержания хлорида калия в сильвините штрихпунктирными линиями.

Сопоставляя сетки изолиний с солевой проекцией квазичетверной системы можно сделать вывод, что максимальный равновесный коэффициент использования ионов натрия возрастает от 52,8 до 60,1 % с уменьшением концентрации хлорида калия в сильвините от 40 до 17 % мас. соответственно. Мольное соотношение диэтиламин / суммарное содержание хлоридов натрия и калия в сильвините при этом возрастает от 0,41 до 0,54.

Выводы

Исследована растворимость в двух квазитройных системах: $\text{NaHCO}_3 - \text{S}_2$ (69.3 % мас. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$, 21.9 % мас. NaCl , 8.8 % мас. KCl) – H_2O , $\text{NaHCO}_3 - \text{S}_3$ (56.2 % мас. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$, 17.8 % мас. NaCl , 26 % мас. KCl) – H_2O , при 10°C , которые являются разрезами квазичетверной системы. $\text{KCl} - \text{NaHCO}_3 - \text{S}_1$ (76 % мас. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$, 24 % мас. NaCl) – H_2O при 10°C . Определена структура фазовых областей данных разрезов. Зависимость результатов аналитических определений содержания ионов в насыщенном растворе, плотности и показателя преломления в экспериментальных точках от состава (содержания хлорид-ионов) носит удовлетворительный характер. Исправленные значения содержания ионов натрия и калия в насыщенных растворах, исходя из содержания хлорид- и гидрокарбонат-ионов и соотношения солей в условном компоненте не превышают ошибок аналитических определений.

Исследована растворимость в одной квазичетверной системе: $\text{KCl} - \text{NaHCO}_3 - \text{S}_1$ (76 % мас. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$, 24 % мас. NaCl) – H_2O при 10°C . Определены составы невариантных растворов и ход линий моновариантных равновесий. Исследована поверхность кристаллизации гидрокарбоната натрия путем построения вторичных разрезов, проходящих через вершину NaHCO_3 . Показана удовлетворительная зависимость результатов аналитических определений содержания ионов в насыщенном растворе, плотности и показателя преломления в экспериментальных точках от состава (содержания хлорид-ионов). Исправленные значения содержания ионов натрия в насыщенных растворах, исходя из содержания хлорид- и гидрокарбонат-ионов и соотношения солей в конкретном условном компоненте, не превышают ошибок аналитических определений.

Исследована поверхность кристаллизации гидрокарбоната натрия в системе, путем изучения растворимости двух квазитройных и одного квазичетверного разреза пирамиды состава. На солевой проекции изотермы растворимости построены изогдрические линии.

Выведены уравнения для изолиний коэффициентов использования ионов натрия и содержания хлорида калия в сильвините для изотермы растворимости квазичетверной системы $\text{KCl} - \text{NaHCO}_3 - \text{S}_1$ (76 % мас. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$, 24 % мас. NaCl) – H_2O . Определены оптимальные концентрационные

условия получения гидрокарбоната натрия из сильвинита, диэтиламина и углекислого газа с максимальным равновесным коэффициентом использования ионов натрия при мольном отношении диэтиламина и хлорида натрия, равном 0,63. Максимальный равновесный коэффициент использования ионов натрия возрастает от 52.8 до 60.1% с уменьшением концентрации хлорида калия в сильвините от 40 до 17% мас. соответственно. Мольное соотношение диэтиламин / суммарное содержание хлоридов натрия и калия в сильвините при этом возрастает от 0.41 до 0.54.

Автор выражает благодарность Корешковой Е.Н. и Горкуновой К.А. за помощь, оказанную при проведении экспериментов.

Библиографический список

1. Зубарев М.П., Мазунин С.А., Ушаков А.В., Шульгина Н.П. Фазовые равновесия в системе $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{NaHCO}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ при 10°C . // Перспективы развития естественных наук в высшей школе: тр. межд. научн. конференции. Т.П. Пермь, 2001. С. 155-159.
2. Зубарев М.П., Мазунин С.А. Изучение невариантных и моновариантных равновесий в системе $\text{KCl} - \text{NaCl} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 10°C // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2013. Вып. 2(10). С. 53-66
3. Зубарев М. П. Фазовые равновесия в системе $\text{K}^+, \text{Na}^+, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+/\text{Cl}^-, \text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$: дис...канд. хим. наук. Пермь, 2000. 183с.
4. Мазунин С.А., Зубарев М.П., Панасенко В.А. Растворимость в системе $\text{Na}^+, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ // \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ при 10°C // Журнал неорганической химии. 2001 Т.46 №4 С. 669-679.
5. Мазунин С.А. Прогностический метод исследования многокомпонентных водно-солевых систем// Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2012. Вып. 2(6). 73 с.
6. Мазунин С.А. Растворимость в системе $\text{Na}^+, \text{NH}_4^+, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ // \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$: дис ... докт. хим. наук. Пермь, 2000. 201 с.

7. Зубарев М.П., Двиганинова Н.Б., Косолапов А.С., Кистанова Н.С. Математическое моделирование изотермы растворимости пятерной водно-солевой системы простого эвтонического типа // Проблемы теоретической и экспериментальной аналитической химии: Материалы и тезисы докладов III региональной научной конференции/ Перм. ун-т. - Пермь, 2004. С. 140-141.

References

1. Zubarev M.P., Mazunin S.A., Ushakov A.V., Shulgina N.P. Fazovye равновесия в системе NaCl – KCl – NaHCO₃ – (C₂H₅)₂NH₂Cl – H₂O при 10°S. // Perspektivy razvitiia estestvennykh nauk v vysshei shkole: tr. mezhd. nauchn. konferentsii. T.II. Perm, 2001. S. 155-159.
2. Zubarev M.P., Mazunin S.A. Izuchenie nonvariantnykh i monovariantnykh равновесий в системе KCl – NaCl – (C₂H₅)₂NH₂Cl – NaHCO₃ – H₂O при 10°S // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya Khimiia. 2013. Vyp. 2(10). S. 53-66

Об авторах

Зубарев Михаил Павлович, кандидат химических наук, доцент, кафедра неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет» 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15. zubarev@psu.ru

Информация для цитирования

Зубарев М.П. Изучение растворимости в квазичетверной системе KCl – NaHCO₃ – S₁(76 % мас. (C₂H₅)₂NH₂Cl, 24% мас. NaCl) – H₂O при 10°С // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т. 7. Вып. 4. С. 502-514. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-4-502-514.

Zubarev M.P. Izuchenie rastvorimosti v kvazichetvernoi системе KCl – NaHCO₃ – S₁(76 % мас. (C₂H₅)₂NH₂Cl, 24% мас. NaCl) – H₂O при 10°S [Study of solubility in the quasi-ternary KCl – NaHCO₃ – S₁(76 % wt (C₂H₅)₂NH₂Cl, 24% wt NaCl) – H₂O SYSTEM AT 10°C] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2017. Vol. 7. Issue 4. P. 502-514 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2017-4-502-514.

3. Zubarev M. P. Fazovye равновесия в системе K⁺, Na⁺, (C₂H₅)₂NH₂⁺//Cl⁻, HCO₃⁻—H₂O: dis...kand. khim. nauk. Perm, 2000. 183s.
4. Mazunin S.A., Zubarev M.P., Panasenko V.A. Rastvorimost v системе Na⁺, (C₂H₅)₂NH₂⁺ // NSO₃⁻, Cl⁻ - H₂O при 10°S // Zhurnal neorganicheskoi khimii. 2001 T.46 №4 S. 669-679.
5. Mazunin S.A. Prognosticheskiy metod issledovaniia mnogokomponentnykh vodno-solevykh sistem// Vestnik Permskogo universiteta. Seriya Khimiia. 2012. Vyp. 2(6). 73 s.
6. Mazunin S.A. Rastvorimost v системе Na⁺, NH₄⁺, (C₂H₅)₂NH₂⁺ // HCO₃⁻, Cl⁻ - H₂O : dis ... dokt. khim. nauk. Perm, 2000. 201 s.
7. Zubarev M.P., Dvinianova N.B., Kosolapov A.S., Kistanova N.S. Matematicheskoe modelirovanie izotermi rastvorimosti piaternoi vodno-solevoi sistemy prostogo evtonicheskogo tipa // Problemy teoreticheskoi i eksperimentalnoi analiticheskoi khimii: Materialy i tezisy докладов III regionalnoi nauchnoi konferentsii/ Perm. un-t. - Perm, 2004. S. 140-141.

About the authors

Zubarev Mikhail Pavlovich, Candidate of Chemistry, Associate Professor of Inorganic Chemistry, Chemical Technology and Technosphere Security Dept. Perm State University 614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia. zubarev@psu.ru