

УДК 541.8:54-38:541.123.6

В.В. Панасенко¹, Г.И. Гринь¹, В.А. Панасенко¹, С.А. Мазунин²

¹ Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина

² Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ В ЧЕТВЕРНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ $(C_2H_5)_2NH_2^+$, K^+ // HCO_3^- , Cl^- – H_2O ПРИ 30 °С

Изучена изотерма растворимости четверной взаимной системы $(C_2H_5)_2NH_2^+$, K^+ // HCO_3^- , Cl^- – H_2O при 30 °С. Установлено, что при данных температурах в системе имеется обширная область кристаллизации гидрокарбоната калия. Показана возможность эффективного использования прогностического способа для исследований изотерм растворимости систем инконгруэнтного типа. Найдены основные технологические параметры различных способов проведения процесса получения гидрокарбоната калия сразу в кристаллическом виде из хлорида калия, диоксида углерода и диэтиламина.

Ключевые слова: четверные взаимные системы; некорректные водно-солевые системы; ионные примеси; аминный способ получения карбоната калия.

V.V.Panasenko¹, G.I.Gryn¹, V.A.Panasenko¹, S.A.Mazunin²

¹ National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine

² Perm State University, Perm, Russia

PECULIARITIES OF SOLUBILITY STUDY IN A QUATERNARY MUTUAL SYSTEM $(C_2H_5)_2NH_2^+$, K^+ // HCO_3^- , Cl^- – H_2O ПРИ 30 °С

Solubility isotherm was studied of a quaternary mutual system $(C_2H_5)_2NH_2^+$, K^+ // HCO_3^- , Cl^- – H_2O at 30 °C. Under such temperatures a vast potassium bicarbonate crystallization area was found to exist in this system. Prognostic method was shown to be efficient in study of congruent-type system solubility isotherms. Basic process parameters were found for various methods of potassium bicarbonate manufacture directly in crystalline form from potassium chloride, carbon dioxide and diethylamine.

Keywords: quaternary mutual systems; incorrect aqueous-salt systems; ionic impurities; amine process of potassium carbonate manufacture.

Введение

Как известно, карбонат калия (поташ) относится к числу многотоннажных химических продуктов, широко используемых во многих отраслях промышленности. Он обладает незаменимыми свойствами при получении оптических и специальных видов стекол, жидких моющих средств, кладке бетона, при изготовлении печатных красок, получении огнетушащих составов, в производствах фармацевтических препаратов и др. Также карбонат калия применяют для очистки технологических газов от диоксида углерода и сероводорода [1, 2], он является бесхлорным калийным удобрением, пользующимся большим спросом на рынке, эффективность которого особенно высока для кислых почв [3–5].

Одним из первых способов производства K_2CO_3 является метод его выщелачивания из растительной золы [6, 7]. Зола подсолнечника в растворимой части содержит массовую долю солей от 15 % до 35 % K_2CO_3 ; 3,5–4,1 % K_2SO_4 и 3,8–5,1 % KCl , нерастворимый в воде остаток составляет от 40 до 61 %. Ранее разделение системы $K_2CO_3 - KCl - K_2SO_4 - H_2O$ на составляющие компоненты осуществляли методом выпаривания и охлаждения, основанном на различии растворимости компонентов системы при различных температурах. Отметим, что данная технология характеризуется сложностью процессов, значительными затратами энергии. Эксплуатационные затраты на 1 т K_2CO_3 составляли: условного топлива 0,24 т; пары – 4,5 т; электроэнергии – 75 кВт / ч и воды – 10 м³. Получение K_2CO_3 из золы сжиганием паточно-спиртовой барды имеет аналогичные недостатки. Кроме этого, серьезной задачей является трудность разделения карбонатных солей калия и натрия на чистые компоненты. При использовании такого сырья можно получить только низкокачественный карбонат калия с содержанием основного вещества 90–96 %. Недостатками этих способов также являются: низкий выход, загрязнение K_2CO_3 примесями, ограниченность сырьевой базы, многостадийность, использование энергоемких процессов выпаривания и охлаждения, пере-

кристаллизация K_2CO_3 , KCl и K_2SO_4 .

В последние годы указанные недостатки частично устранены в разработанной фирмой «SF Soerpenberg Comrag GmbH» (Австрия) технологии производства K_2CO_3 из золы биогенного топлива [8]. Авторами [9] проведено изучение возможности получения K_2CO_3 из золы сельскохозяйственных растений (табака), а также определено влияние различных факторов на этот процесс. Исследования проводили в выщелачивателе, оснащенном мешалкой, в который подавали рассчитанное количество воды и осуществляли процесс при температуре от 90 до 95 °С. Выщелачивания заканчивали при остаточном содержании в сухом подзоле около 2,5 % мас. K_2CO_3 , что давало возможность получить K_2CO_3 с выходом почти 62,5 %. Полученный концентрированный карбонат – щелочной раствор (плотность 1,11 г / дм³) – имел состав (% мас.): K_2CO_3 – 9,19; Na_2CO_3 – 16,1; KCl – 3,3; K_2SO_4 – 1,7, для переработки которого применяли процессы испарения, кристаллизации, сушки. Систематических же исследований по сходной технологии за последние годы практически не обнаружено. Однако на перспективу в связи с ростом объемов образования золы биогенного топлива, отходов переработки растений это обстоятельство, на наш взгляд, позволит развивать производство K_2CO_3 и с этим видом сырья.

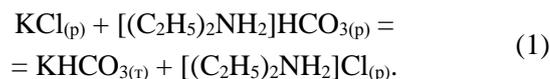
Известны другие технологии получения K_2CO_3 : магниальный способ Энгеля–Прехта [4, 10] путем карбонизации суспензии активного карбоната магния в растворе хлорида калия под давлением (0,493–1,776 мПа); формиатный метод [1] включает каустификацию природного промытого K_2SO_4 известковым молоком в присутствии окиси углерода в автоклаве с мешалкой при 200 °С; из нефелинового сырья при комплексной переработке содопоташных растворов глиноземного производства [11–15]; переработка сильвинита с одновременным получением соды и поташа [16–17]; ионнообменный метод из хлорида калия [18–20]; электролиз раствора хлорида калия с последующей карбонизацией КОН. Перечисленные методы характеризуются низким

выходом продукта (от 60 до 90 %), многостадийностью процессов, недостаточной чистотой готового продукта, большим потреблением энергии [11, 22–29] и, соответственно, дороговизной получаемого поташа. Так, по данным [24–26], расход электроэнергии на 1 т КОН составляет более 2340 кВт/час (без учета затрат энергии теплоты в виде пара) и около 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 щелочков поташ хлоридами. Имеются сообщения о промышленном использовании способа получения поташа из хлорида калия, изопропиламина и диоксида углерода [7, 30–32]. В основу технологии переработки хлорида калия, сильвинита на соду и поташ положены принципы и аппаратурное оформление, успешно используемые при получении соды по методу Сольве. Однако выход продукта в таком случае не превышал 90 %, а получаемые сода и поташ были загрязнены примесями.

Обладая более высокой растворимостью, чем сода, поташ не может быть получен способом, аналогичным методу Сольве [11, 16, 26]. Применение вместо аммиака диэтиламина (далее ДЭА), N,N -диэтиламмония, хлорид которого обладает большей растворимостью, чем хлорид аммония, позволяет получать кристаллический $KHCO_3$, а в дальнейшем при его кальцинации и K_2CO_3 [33].

Лабораторной моделью и основой такой технологии являются данные по растворимости в четверной взаимной системе K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+$ // HCO_3^- , Cl^- – H_2O . Растворимость солей в этой системе при температурах 10, 20 и 25 °С изучали Т. Васонг [32] и М.П. Зубарев [34–36]. Однако результаты этих исследований, особенно для температур 20 и 25 °С, существенно разнятся. Это объясняется тем, что карбонатные соли калия и N,N -диэтиламмония подвергаются гидролизу и декарбонизации. В результате этих процессов при абсорбции диоксида углерода раствором ДЭА происходит образование в насыщенном растворе карбонат-иона вместо кристаллообра-

зующего гидрокарбонат-иона, а возрастание концентрации последнего способствует образованию кристаллического $KHCO_3$ по реакции



Процессы, сопровождающиеся химическими превращениями и высаливанием, для этой реакции систематически не изучались. Поэтому определение влияния концентрационных соотношений исходных компонентов реакции на процесс высаливания $KHCO_{3(r)}$, которые обеспечивают достижение максимального выхода при температуре 30 °С, и стало целью настоящих исследований.

Экспериментальная часть

При изучении водно-солевой системы проводили планирование эксперимента с целью уменьшения затрат времени на определение составов эвтонических растворов и линий моновариантного равновесия [37, 38].

Математическую обработку экспериментальных данных использовали в следующих основных случаях:

- вычисление содержания солей и воды в насыщенных растворах по результатам анализов;
- контроль правильности проведенного эксперимента; вычисление равновесного состава твердой фазы;
- вычисление различных технологических параметров, построение математической модели, расчет промежуточных значений составов и свойств насыщенных растворов и др.

Содержание иона, который не анализировался или определялся наименее точно, рассчитывали по уравнению ионного баланса

$$\sum_{i=1}^n [Kat_i^+] = \sum_{j=1}^m [An_j^-] \quad (2)$$

где $[Kat_i^+]$ – содержание i -го катиона в насыщенном растворе (моль/кг раствора); n – количество типов катионов в системе; $[An_j^-]$ – содержание j -го аниона в насыщенном растворе (моль/кг раствора); m – количество типов анионов в системе.

Определение солевого состава насыщенного

раствора по его ионному составу как правило зависит от порядка и типа системы. Например, четверная взаимная система триангулируется на две простые четверные системы по стабильной паре солей. Для каждой простой четверной системы выводили свои формулы для расчета солевого состава. Принадлежность данного состава конкретной четверной системе определяли соотношением между содержанием ионов.

Массовое содержание воды (% мас.) в насыщенном растворе находили по формуле

$$W_{H_2O} = 100 - S_1 - \dots - S_n, \quad (3)$$

где S_1, \dots, S_n (% мас.) – содержание солевых компонентов в насыщенном растворе; n – число солевых компонентов.

Определение равновесного состава твердой фазы проводили после аналитического определения содержания компонентов в насыщенном растворе. Для систем простого эвтонического типа вычисляли соотношение равновесных твердых фаз по составам насыщенного раствора, исходной реакционной смеси или остатка. Эта задача сводится в общем случае к нахождению точки пересечения прямой, образованной составами насыщенного раствора, исходной реакционной смеси или остатка, с плоскостью, образованной кристаллизующимися твердыми фазами.

Для системы, кристаллизующиеся фазы в которой представлены чистыми солевыми компонентами, состав равновесной твердой фазы определяли по уравнению прямой с учетом нулевого содержания воды в твердой фазе. Расчет в этом случае производили по формуле

$$X_{TФ} = \frac{W_{HP}}{W_{HP} - W_{ИРС}} \cdot (X_{ИРС} - X_{HP}) + X_{HP}, \quad (4)$$

где $X_{TФ}$ – содержание солевого компонента в твердой фазе; W_{HP} – содержание воды в насыщенном растворе; $W_{ИРС}$ – содержание воды в исходной реакционной смеси или остатке; $X_{ИРС}$ – содержание соответствующего солевого компонента в исходной реакционной смеси или остатке; X_{HP} – содержание соответствующего солевого компонента в насыщенном растворе.

В четверных водно-солевых системах, в которых образуются кристаллогидраты или смешан-

ные химические соединения, вычисление составов равновесных твердых фаз производили определением координат точки пересечения прямой с плоскостью. В этом случае прямая задается составами насыщенного раствора (x_1^1, y_1^1, z_1^1) и исходной реакционной смеси или остатка (x_2^1, y_2^1, z_2^1) , а плоскость – тремя составами твердых фаз:

$$\begin{cases} \begin{vmatrix} x - x_1 & y - y_1 & z - z_1 \\ a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \end{vmatrix} = 0 \\ \frac{x - x_1^1}{a} = \frac{y - y_1^1}{b} = \frac{z - z_1^1}{c} = k \end{cases} \quad (5)$$

где $a = x_2^1 - x_1^1$; $b = y_2^1 - y_1^1$; $c = z_2^1 - z_1^1$;

$$a_1 = x_2 - x_1; b_1 = y_2 - y_1; c_1 = z_2 - z_1;$$

$$a_2 = x_3 - x_1; b_2 = y_3 - y_1; c_2 = z_3 - z_1.$$

(x_1^1, y_1^1, z_1^1) – координаты первой точки на линии;

(x_2^1, y_2^1, z_2^1) – координаты второй точки на линии;

(x_1, y_1, z_1) – координаты первого состава твердой фазы;

(x_2, y_2, z_2) – координаты второго состава твердой фазы;

(x_3, y_3, z_3) – координаты третьего состава твердой фазы.

Решением системы (5) являются следующие выражения для координат точки пересечения:

$$x = \frac{F \cdot x_1 - G \cdot \left(\frac{b}{a} x_1^1 - y_1^1 + y_1\right) - H \cdot \left(\frac{c}{a} x_1^1 - z_1^1 + z_1\right)}{F - G \cdot \frac{b}{a} - H \cdot \frac{c}{a}}, \quad (6)$$

$$y = \frac{b}{a} (x - x_1^1) + y_1^1, \quad (7)$$

$$z = \frac{c}{a} (x - x_1^1) + z_1^1, \quad (8)$$

где $F = b_1 c_2 - b_2 c_1$; $G = a_1 c_2 - a_2 c_1$; $H = a_2 b_1 - a_1 b_2$.

Поскольку в процессе насыщения гидрокарбонат калия и N,N-диэтиламмония гидрокарбонат в растворе подвергаются частичному гидролизу и декарбонизации, с целью его уменьшения опыты производили в токе диоксида углерода. Исходную навеску помещали в сосуд, снабженный термостатируемой рубашкой, механической мешалкой и приспособлением для барботирования CO_2 . С целью наиболее быстрого установления равновесия (2–3 ч.) компоненты исходной реакционной смеси смешивали в такой последо-

вательности. Сначала в воду добавляли наименее растворимый компонент N,N-диэтиламмония гидрокарбонат, термостатировали при перемешивании в сосуде в течение 3–5 мин., затем добавляли более растворимую соль (N,N-диэтиламмония хлорид) и исходную смесь термостатировали до полного установления равновесия. Состав равновесной твердой фазы определяли видоизмененным методом остатков [37, 38]. Состав жидкой фазы устанавливали аналитическим методом [39–41]. Определение содержания хлорид-ионов проводили аргентометрическим титрованием. Содержание гидрокарбонат- и карбонат-ионов устанавливали прямым потенциометрическим ацидометрическим титрованием [41].

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 при температуре 30 °С 27,31 % мас.; N,N-диэтиламмония хлорид – ч. (перекристаллизованный, растворимость в воде 70,05 % мас., при температуре 30 °С); ДЭА – 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 г/см³). N,N-диэтиламмония гидрокарбонат получали в реакторе из ДЭА и диоксида углерода. Растворимость его в воде при температуре 30 °С составляет 56,32 % мас., (содержит примесь 13,01 % мас., ди-N,N-диэтиламмония карбоната).

Выход KHCO_3 (U_{KHCO_3}) коэффициент использования диэтиламина $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$ ($U_{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+}$), степень карбонизации системы (R_c), степень декарбонизации раствора (R_d), соответственно, вычисляли по уравнениям:

$$U_{\text{KHCO}_3} = \frac{[\text{Cl}^-] - [\text{K}^+]}{[\text{Cl}^-]} \cdot 100; \quad (9)$$

$$U_{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+} = \frac{[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+] - [\text{HCO}_3^-] - 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+]} \cdot 100; \quad (10)$$

$$R_c = \frac{[\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + (2 \cdot [\text{Cl}^-] - [\text{K}^+])}{[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+]} \cdot 100; \quad (11)$$

$$R_d = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]} \cdot 100; \quad (12)$$

где $[\text{Cl}^-]$, $[\text{K}^+]$, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$ молярная концентрация ионов: хлора, калия, N,N-диэтиламмония, гидрокарбоната, карбоната, соответственно, %.

Результаты и их обсуждение

Данные о растворимости в тройных оконтуривающих системах и диагональных разрезах четверной взаимной системы $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$, K^+ // HCO_3^- , Cl^- – H_2O , полученные при 30 °С, представлены в работах [42–47].

Изотерма растворимости четверной взаимной системы $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$, K^+ // HCO_3^- , Cl^- – H_2O при 30 °С (табл. 1) не имеет стабильной диагонали, о чем свидетельствует нахождение обеих неваринантных точек по одну сторону от диагонали, соединяющей стабильную пару солей – KHCO_3 и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$. В связи с отсутствием в ней стабильной диагонали данная четверная взаимная система, помимо большого практического значения для производства гидрокарбоната калия диэтиламинным способом, представляет большой научный интерес. Первый тройной эвтонический раствор, насыщенный относительно гидрокарбоната калия, хлорида диэтиламмония и гидрокарбоната диэтиламмония, имеет конгруэнтный характер (точка E на рис.1). Второй тройной эвтонический раствор, насыщенный относительно гидрокарбоната калия, хлорида калия и хлорида диэтиламмония, является инконгруэнтным (точка P на рис.1).

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_{12P} , e_{23P} , e_{34E} , e_{14E} и EP находятся составы растворов, насыщенных относительно гидрокарбоната и хлорида калия, хлоридов калия и диэтиламмония, хлорида и гидрокарбоната диэтиламмония, гидрокарбонатов калия и диэтиламмония, гидрокарбоната калия и хлорида диэтиламмония соответственно. Наличие в насыщенном растворе карбонат-ионов приводит к превращению линий в куски поверхностей.

Таблица 1

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

n_D^{30}	Состав насыщенного раствора, % мас.					Твердая фаза
	$KHCO_3$	$(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$	$[(C_2H_5)_2NH_2]_2CO_3$	$(C_2H_5)_2NH_2Cl$	H_2O	
1,4428	0,36	25,70	6,14	47,20	20,60	$KHCO_3 + (C_2H_5)_2NH_2Cl + (C_2H_5)_2NH_2HCO_3$
1,4443	0,16	23,53	13,07	44,22	19,03	$KHCO_3 + (C_2H_5)_2NH_2Cl + (C_2H_5)_2NH_2HCO_3$
1,4398	0,23	6,94	0,43	66,05	26,35	$KHCO_3 + KCl + (C_2H_5)_2NH_2Cl$
1,4388	0,23	3,48	0,47	66,61	29,21	$KHCO_3 + KCl + (C_2H_5)_2NH_2Cl$
1,4397	0,22	6,15	0,43	67,05	27,15	$KHCO_3 + KCl + (C_2H_5)_2NH_2Cl$
1,4397	0,22	6,50	0,43	65,81	27,03	$KHCO_3 + KCl + (C_2H_5)_2NH_2Cl$
1,4391	0,22	10,68	0,95	62,07	26,07	$KHCO_3 + KCl$
1,4349	0,44	13,29	0,76	55,62	29,89	—
1,4219	1,63	10,85	0,42	48,11	38,99	—
1,4127	3,20	6,29	0,82	43,72	45,96	—
1,4430	—	23,53	8,43	46,96	21,08	$(C_2H_5)_2NH_2Cl + (C_2H_5)_2NH_2HCO_3$
1,4218	0,79	64,56	4,56	—	30,09	$KHCO_3 + (C_2H_5)_2NH_2HCO_3$
n_D^{30}	Состав насыщенного раствора, % мас.					Твердая фаза
	$KHCO_3$	K_2CO_3	KCl	$(C_2H_5)_2NH_2Cl$	H_2O	
1,3975	8,32	0,26	0,31	36,70	54,41	$KHCO_3 + KCl$
1,3899	9,23	0,36	4,94	24,09	61,38	—
—	13,39	1,24	20,14	—	65,23	—
1,4370	—	—	0,24	69,57	30,19	$KCl + (C_2H_5)_2NH_2Cl$

На комбинированной безводной проекции изотермы растворимости четверной взаимной системы $(C_2H_5)_2NH_2^+$, $K^+ // HCO_3^-, Cl^- - H_2O$ (рис. 1) выявлены следующие поля: $KHCO_3$ – e_{12} – P – E – e_{14} – $KHCO_3$, KCl – e_{23} – P – e_{12} – KCl , $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ – e_{34} – E – P – e_{23} – $(C_2H_5)_2NH_2Cl$, $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$ – e_{14} – E – e_{34} – $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$, соответствующие двухфазным равновесиям насыщенных растворов и кристаллов гидрокарбоната калия, хлорида калия, N,N -диэтиламмония хлорида и N,N -диэтиламмония гидрокарбоната соответственно. Гидрокарбонат калия и N,N -диэтиламмония гидрокарбонат на диаграмме являются условными компонентами, содержание которых равно сумме содержаний $KHCO_3$ и K_2CO_3 и содержаний $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$ 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.

Наибольшую часть площади диаграммы занимает поле кристаллизации гидрокарбоната калия, тогда как площадь поля кристаллизации N,N -диэтиламмония хлорида практически вырождена в линию, а N,N -диэтиламмония гидрокарбоната незначительна, что свидетельствует о большом высаливающем действии солей N,N -диэтиламмония на гидрокарбонат калия. Наличие в насыщенных растворах карбонат-ионов фактически приводит к уменьшению поля кристаллизации гидрокарбоната калия. Следовательно, в промышленных условиях необходимо максимально увеличивать степень карбонизации системы и уменьшать степень декарбонизации раствора с целью повышения выхода $KHCO_3$. Сетка изолиний выхода $KHCO_3$ (рис. 1) на без-

водной проекции показывает составы растворов и области, в которых можно получать гидрокар-

бонат калия с наибольшим выходом сразу в кристаллическом виде.

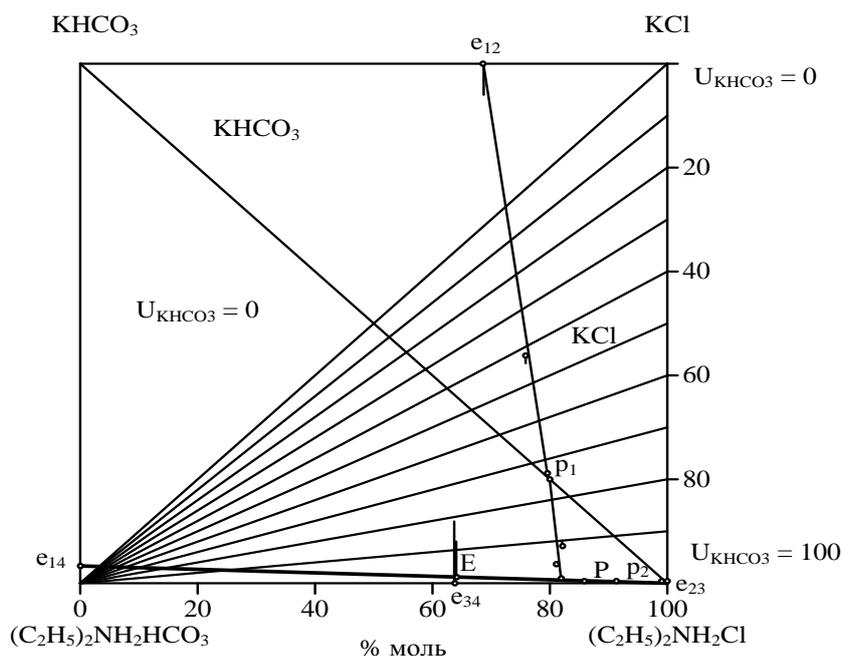


Рис. 1. Комбинированная проекция изотермы растворимости четверной взаимной системы K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+ // HCO_3^-, Cl^- - H_2O$ при $30\text{ }^\circ\text{C}$

Таблица 2

Влияние соотношения $(C_2H_5)_2NH_2^+ / Cl^-$ в исходной реакционной смеси системы K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+ // HCO_3^-, Cl^- - H_2O$ при $30\text{ }^\circ\text{C}$ на показатели процесса получения гидрокарбоната калия

Соотношение $(C_2H_5)_2NH_2^+ / Cl^-$, моль / моль	Наименование показателя					
	$U_{KHCO_3}, \%$	$U_{(C_2H_5)_2NH_2^+}, \%$	$R_C, \%$	$R_d, \%$	Содержание в растворе ионов, % моль	
					CO_3^{2-}	HCO_3^-
1,05	99,62	94,88	195,60	7,45	0,0023	0,0280
1,08	99,64	92,14	192,79	4,15	0,0021	0,0477
1,08	99,63	91,64	192,29	3,94	0,0021	0,0503
1,09	99,62	91,19	191,86	3,71	0,0021	0,0536
1,13	91,99	80,78	188,77	4,78	0,0039	0,0785
1,15	99,61	86,10	187,14	5,32	0,0046	0,0812
1,19	96,29	80,70	184,21	2,05	0,0020	0,0966
1,20	99,13	81,95	183,27	3,43	0,0036	0,1027
1,51	99,17	61,14	166,23	13,21	0,0295	0,1937
1,59	99,60	52,97	163,01	26,32	0,0627	0,1757

Из данных, приведенных в табл. 2, можно увидеть, что с увеличением мольного соотношения $(C_2H_5)_2NH_2^+ / Cl^-$ (моль/моль) в исходной реакционной смеси выход $KHCO_3$ уменьшается незначительно. Такая зависимость наблюдается и для коэффициента использования $(C_2H_5)_2NH_2^+$. В случае дальнейшего увеличения избытка $(C_2H_5)_2NH_2^+$ к Cl^- имеет место уменьшение степени декарбонизации раствора от 5,32 до 2,05 %, а затем при избытке более чем 1 к 1,19 резкое ее увеличение до 26,32 % (рис. 2, 3) и, вследствие этого, возрастание в карбонизируемом растворе ионов CO_3^{2-} , не дающих кристаллы $KHCO_3$ и не увеличивающих его выход. Одновременно с уве-

личением степени декарбонизации раствора (рис. 3) степень карбонизации системы аналогичным образом уменьшается (рис. 4). Характер кривых свидетельствует о том, что при возрастании избытка $(C_2H_5)_2NH_2^+ / Cl^-$ система находится в неустойчивом состоянии и введенный избыточный диэтиламин, в основном, превращается в ди-N,N-диэтиламмония карбонат. Такой механизм подтверждается данными содержания в растворе ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} (рис. 1) и согласуется с фактом инконгруэнтного образования в процессе карбонизации ионов CO_3^{2-} [9, 29], что фактически приводит к уменьшению поля кристаллизации гидрокарбоната калия.

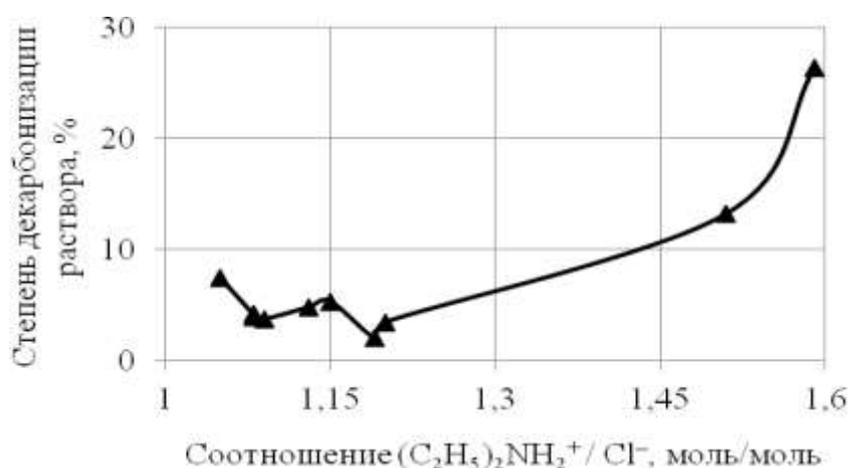


Рис. 2. Влияние мольного соотношения $(C_2H_5)_2NH_2^+ / Cl^-$ на степень декарбонизации раствора

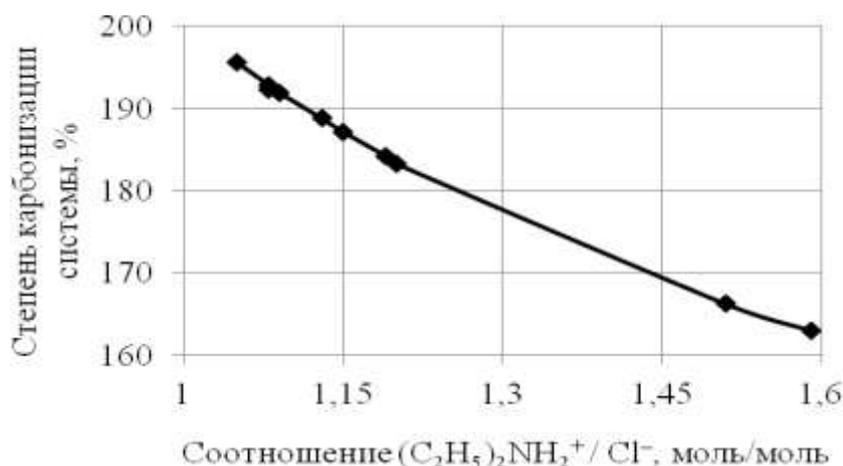


Рис. 3. Влияние мольного соотношения $(C_2H_5)_2NH_2^+ / Cl^-$ на степень карбонизации системы

Нами было установлено, что процесс, сопровождающийся образованием карбонат-ионов является нежелательным. Возрастание их содержа-

ния в растворе фактически приводит к уменьшению выхода $KHCO_3$ и коэффициента использования $(C_2H_5)_2NH_2^+$, соответственно, увеличению

удельных объемов диэтиламина на одну тонну образующегося KHCO_3 , возрастанию потерь диэтиламина и энергетических затрат на его транспортировку по технологическому циклу. Увеличение степени карбонизации системы и уменьшение степени декарбонизации раствора способствует повышению выхода KHCO_3 . Из полученных экспериментальных данных следует, что механизм наибольшего высаливающего действия солей N,N -диэтиламмония на гидрокарбонат калия обеспечивается поддержанием мольных соотношений $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+/\text{Cl}^-$ в исходной реакционной смеси 1:1,15 и степени карбонизации системы более 185 %. При таких соотношениях выход KHCO_3 сразу в кристаллическом виде достигает своего наибольшего значения – 99,6 %.

Выводы

Изучена растворимость в четверной взаимной системе K^+ , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ // \text{HCO}_3^-$, $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ при 30 °С, являющейся лабораторной моделью технологии карбоната калия методом высаливания.

Показано, что наибольшую часть площади диаграммы растворимости занимает поле кристаллизации гидрокарбоната калия, тогда как площадь поля кристаллизации хлорида N,N -диэтиламмония практически вырождена в линию, а N,N -диэтиламмония гидрокарбоната – незначительна. Доказано, что на нестабильность реакционной системы и выход KHCO_3 влияет процесс инконгруэнтного образования в растворе ионов CO_3^{2-} , что фактически приводит к уменьшению поля кристаллизации гидрокарбоната калия.

Установлено, что механизм наибольшего высаливающего действия солей N,N -диэтиламмония на гидрокарбонат калия обеспечивается поддержанием мольных соотношений $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+/\text{Cl}^-$ в исходной реакционной смеси 1:1,15 и степени карбонизации системы более 185 %.

Показана возможность эффективного использования прогностического способа для исследований изотерм растворимости систем инконгруэнтного типа. Найдены основные технологиче-

ские параметры различных способов получения гидрокарбоната калия сразу в кристаллическом виде из хлорида калия, диоксида углерода и диэтиламина.

Библиографический список

1. Kathryn S., Ash Khana U.G., Micheal Simionia at el. Recent developments in solvent absorption technologies at the CO_2 // Energy Procedia. 2009. № 1. P. 1549–1555.
2. Eisa O., Shuhaimi M. Thermodynamic study of hot potassium carbonate solution using Aspen Plus // World Academy of Science, Engineering and Technology. 2010. № 8. P. 704–708.
3. Обзор рынка карбоната калия. URL: http://www.infomine.ru/otchets/ru_potash.pdf. (дата обращения: 15.05.2016)
4. Калийные удобрения URL: http://www.demetra-plus.com/fertilizers/kalievie_udobreniya.html. (дата обращения: 15.05.2016)
5. Состояние и перспективы мирового рынка поташа / Бюллетень иностранной коммерческой информации. Москва, 2008. № 57. С. 13–15.
6. Позин М.Е. Технология минеральных солей. Л.: Химия, 1970. 675 с.
7. Ullmanis Encuklopedie der technischen Chemie. 1977.4. Band 13. 717.
8. Process for the recuperation of potassium carbonate from ash from biogenic fuels: пат. Европейского патентного ведомства / Steindl Roman Dipling, Gumpinger Franzing, заявитель патентообладатель SF Soepenbergr Compag GMBH – № 1741673; заявл. 04.07.2005; опубл. 10.01.2007.
9. Камалова Н.К., Абрамова В.В. Исследование возможности получения поташа из золы сельскохозяйственных растений // Экология, 2003: тез. молодежн. Междунар. конф. / Архангельск, 17–19 июня, 2003. Архангельск, 2003. С. 103–104.
10. Саймон Грайвер. Грани израильской экономики. Сырье как основа URL: <http://posolstvo.narod.ru/lib/rawmaterials.html>. (дата обращения: 15.05.2016)

11. Чернов В.Ф. Производство кальцинированной соды. М.: Госхимиздат, 1956. 316 с.
12. Варламов М.Л., Беньковский С.В., Кричевская Е.Л. и др. Производство кальцинированной соды и поташа при комплексной переработке нефелинового сырья. М.: Химия, 1977. 173 с.
13. Способ получения поташа: пат. Рос. Федерация / А.А. Битнер, С.А. Николаев, В.Г. Тесля, и др.; Заявитель и патентообладатель АОО «Всероссийский алюминиево-магниевый институт», ОАО Пикалевское объединение «Глинозем» – № 2132301; заявл. 10.04.97; опубл. 27.06.99.
14. Абрамов В.Я., Алексеев А.И., Бадалянс Х.А. Комплексная переработка нефелино-апатитового сырья. М.: Металлургия, 1990. 392 с.
15. Римкевич В.С., Маловицкий Ю.Н, Богйдаев С.А. и др Эффективные технологии для переработки небокситовых руд // Известия вузов. Цветная металлургия, 2008. №2. С. 34–40.
16. Ткач Г.А., Шапорев В.П., Титов В.М. Производство соды по малоотходной технологии. Харьков: ХГПУ, 1999. 429 с.
17. Зубарев М.П. Фазовые равновесия в системе K^+ , Na^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+$ // Cl^- , HCO_3^- – H_2O : дис... канд. хим. наук. Пермь, 2000. 191 с.
18. Крашенинников С.А., Греф Т.С. и др. Получение соды и поташа из сильвинитов Карлюкского месторождения. М.: Химическая промышленность, 1984. № 2. 93 с.
19. Process for producing potassium carbonate: пат. США / William W., Thomas E., James M.; заявитель и патентообладатель K-Technologies, Inc., Mulberry, Fla – № 5449506; опубл. 06.06.1994; заявл. 12.09.1995.
20. Production process of potassium carbonate: пат. Китай / Xianyu Wang, Xueming Qian, заявитель и патентообладатель Jiande Dayang Chemical co LTD – № 101481124; заявл. 22.12.2008; опубл. 15.07.2009.
21. Process for the manufacture of potash solutions including pre-carbonation: пат. США / Karl W.; заявитель и патентообладатель Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Patent Abteilung Troisdorf, Germany, a corporation of Germany – № 3254946; заявл. 17.11.64; опубл. 07.06.66.
22. Process for producing potassium carbonate: пат. США / William W., Thomas E., James M.; заявитель и патентообладатель K-Technologies, Inc., Mulberry, Fla – № 5449506; заявл. 06.06.1994; опубл. 12.09.1995.
23. Production process of potassium carbonate: пат. Китай / Xianyu Wang, Xueming Qian, заявитель и патентообладатель Jiande Dayang Chemical co LTD – № 101481124 заявл. 22.12.2008; опубл. 15.07.2009.
24. Process for the manufacture of potash solutions including pre-carbonation: пат. США / Karl W., заявитель и патентообладатель Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Patent Abteilung Troisdorf, Germany, a corporation of Germany – № 3254946; заявл. 17.11.64; опубл. 07.06.66.
25. Микулин Г.И. Исследование процесса получения поташа из хлористого калия с применением гексаметиленмина: отчет о НИР, тема № 281–66. Харьков: НИОХИМ, 1969. 122 с.
26. Беньковский С.В., Круглый С.М., Секованов С.К. Технология содопродуктов. М.: Химия, 1972. 352 с.
27. Manufacture of potassium bicarbonate: пат. Япония / Okazaki Toshimasa, Itou Atsuji, Matsubayashi Shigeyasu, заявитель и патентообладатель Тоа Gosei Chem IND – № 55089485; заявл. 26.12.1978; опубл. 07.07.1980.
28. Verfahren zur vollautomatischen Regelung der Karbonisierung von Kalilauge zu Pottaschelauge: пат. Германия / Honigschmid-Grossich, заявитель и патентообладатель Niederkassel, Degussa AG, 40474 Dusseldorf – № 19730573; заявл. 21.01.1999; опубл. 06.10.2005.
29. Porous potassium carbonate having special pore structure and method for its production: пат. США / Hachiro Hirano, Yasunori Yamaguchi, Minako Okamura, заявитель и патентообладатель Asahi Glass Company, Limited, Tokyo (JP) – № 7514060; заявл. 30.12.2004; опубл. 07.04.2009.
30. Monteil C. Techniques de L'ingenieur–Chimie-Genie Chimique. Paris, 1965. Т. IV. J 6-020-

- 755.
31. *Поведская И.Б., Вересова И.В.* Состояние экономики и химической промышленности Франции: обзор. информ. М.: НИИТЭХИМ, 1983. Вып. 7. С. 34–56. (Химическая промышленность за рубежом).
 32. *Wasag T., Wasag T., Siewielec U., Poleszczuk G.* Otrzymywanie potazu metoda aminowa z zastosowaniem dwuetyloaminy. // *Przemisl chemiczny*. 1974. № 2. Р. 94–97.
 33. *Панасенко В.В., Гринь Г.И., Лавренко А.А. и др.* Исследование термических свойств кристаллов гидрокарбоната калия // Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье: тез. Докл. XXI Междунар. научно-практ. конф., Ч. II (29–31 мая 2013 г., г. Харьков) под ред. Л. Л. ТОВАЖНЯНСКОГО. Харьков: НТУ «ХПИ», 2013. С. 266.
 34. *Мазунин С.А., Шульгина Н.П., Зубарев М.П.* Физико-химические основы получения бесхлорных калийных удобрений / Пути решения проблем окружающей среды: сб. науч. тр. Пермь: Изд-во Пермского техн. ун-та, 1993. С. 51–58.
 35. *Мазунин С.А., Зубарев М.П., Шульгина Н.П. и др.* Исследование растворимости в разрезах системы K^+ , Na^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+$ // Cl^- , HCO_3^- – H_2O при $25^\circ C$: сб. тр. междунар. науч. конф. "Перспективы развития естественных наук на Западном Урале". Пермь, 1996. Т.1. 198 с. С. 154–159.
 36. *Мазунин С.А., Зубарев М.П., Панасенко В.А.* Растворимость в системе Na^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+$ // HCO_3^- , Cl^- – H_2O при $10^\circ C$ // *Журнал неорганической химии*. 2001. Т. 46, № 4.
 37. *Мазунин С.А.* Основы физико-химического анализа. Многокомпонентные водно-солевые системы. Пермь: ПГУ, 2000. 212 с.
 38. *Мазунин С. А.* Растворимость в системе Na^+ , NH_4^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+$ // HCO_3^- , Cl^- – H_2O : дис. ... докт. хим. наук. Пермь, 2000.
 39. *Аносов В.Я., Озерова М.И., Филалков Ю.Я.* Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 503 с.
 40. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. М.: Химия, 1969. 1204 с.
 41. *Крешков А.П.* Основы аналитической химии: учебник для студентов химико-технологических специальностей вузов. М.: Химия, 1976. Т. 2: Количественный анализ. 456 с.
 42. *Панасенко В.В., Гринь Г.И., Мазунин С.А.* Фазовые равновесия в тройной системе KCl – $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ – H_2O при $30^\circ C$. Вестник НТУ «ХПИ», Харьков, 2010. № 11. С. 103–107.
 43. *Панасенко В.В., Гринь Г.И., Мазунин С.А. и др.* Растворимость в системе $KHCO_3$ – $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ – H_2O при $30^\circ C$ // *Журнал неорганической химии*. М.: 2012. Т. 57, № 2. С. 330–333.
 44. *Панасенко В.В., Гринь Г.И., Мазунин С.А. и др.* Исследование растворимости и взаимодействия в системе $KHCO_3$ – KCl – H_2O при $30^\circ C$ // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. Харьков. 2011. № 3/6 (51). С. 51–53.
 45. *Панасенко В.В., Гринь Г.И., Панасенко В.А. и др.* Растворимость солей в области избытка N,N -диэтиламмония гидрокарбоната четверной взаимной системы K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+$ // HCO_3^- , Cl^- – H_2O при $30^\circ C$ // Вестник НТУ «ХПИ». Харьков, 2011. № 27. С. 67–73.
 46. *Панасенко В.В., Гринь Г.И., Панасенко В.А. и др.* Изучение растворимости солей в системе $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ – $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$ – H_2O при $30^\circ C$ // XVIII Украинская конференция из неорганической химии с участием зарубежных ученых: тезисы докладов, (27 июня – 1 июля 2011 г., г. Харьков). Харьков: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2011. С. 278.
 47. *Панасенко В.В., Гринь Г.И., Панасенко В.А. и др.* Зависимость между составом и свойствами системы K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+$ // HCO_3^- – H_2O при $30^\circ C$ // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. Харьков. 2011. № 4/6 (52). С. 38–41.

References

1. *Kathryn S., Ash Khana U.G., Micheal Simionia et al.* Recent developments in solvent absorption technologies at the CO_2 / Energy Procedia. 2009. № 1. P. 1549–1555.
2. *Eisa O., Shuhaimi M.* Thermodynamic study of hot potassium carbonate solution using Aspen

- Plus / O. Eisa, // World Academy of Science, Engineering and Technology. 2010. № 8. P. 704–708.
3. Overview potassium carbonate market: [*Electronic resource*]. Access mode http://www.infomine.ru/otchets/ru_potash.pdf. (In Russ.)
 4. Калийные удобрения [Electronic resource]. Access mode http://www.demetra-plus.com/fertilizers/kalievie_udobreniya.html. (In Russ.)
 5. Status and prospects of the world market of potash / Foreign Commercial Information Bulletin. Moscow, 2008. № 57. P. 13–15. (In Russ.)
 6. *Pozin M.E.* Minerals technology. L.: Chemistry, 1970. 675 p. (In Russ.)
 7. Ullmanis Encyklopedie der technischen Chemie. 1977.4. Band 13. 717.
 8. Pat. 1741673 (A2) EP, MKI B01F11/00P; B01F3/12D; C01D7/00; C05D9/00. Process for the recuperation of potassium carbonate from ash from biogenic fuels / Steindl Roman Dipling, Gumpinger Franzing, assignor to SF SoepenberG Compag GMBH; Application 04.07.2005; Published 10.01.2007.
 9. *Kamalova N.K., Abramova V.V.* Research opportunities for potash from the ash of agricultural plants / Environment 2003: Abstracts of the International Youth Conference, Arkhangelsk, 17–19 June, 2003. Arkhangelsk 2003. P. 103–104. (In Russ.)
 10. *Simon Grayver.* Facets of the Israeli economy. Raw materials as the basis of the economy [Electronic resource]. Access mode <http://posolstvo.narod.ru/lib/rawmaterials.html>. (In Russ.)
 11. *Chernov, V.F.* Production of soda ash. M.: Goskhimizdat, 1956. 316 p. (In Russ.)
 12. *Varlamov M.L., Beñkovsky S.V., Krichevskiy E.L., Romanchikov I.V., Romanet A.S., Timoshenky V.V.* / Production of soda ash and potash at complex processing of nepheline raw materials. M.: Chemistry. 1977. 173 p. (In Russ.)
 13. Pat. 2132301 RU, MKI C01D 7/00. Method for producing potash / Bitner A.A., Nikolaev S.A., Tesla V.G., AEO "Russian National Aluminium–Magnesium Institute", Of Pikalevo union "Alumina"; Stated. 10.04.97; Publ. 06.27.99. (In Russ.)
 14. *Abramov V.Y., Alekseev A.I., Badalyans H.A.* Complex processing of apatite-nepheline raw materials. M.: Metallurgy, 1990. 392 p. (In Russ.)
 15. *Rimkevich V.S., Malovitsky Y.N., Bogidaev S.A., Demyanova L.P., Pushkin A.A., Eranskaya T.Y.* Effective technology for the processing of ores neboksitovyh / Proceedings of the universities. Non-ferrous metallurgy, 2008. №2. P. 34–40. (In Russ.)
 16. *Tkach G.A., Shaporev V.P., Titov V.M.* Soda production by low-waste technology. Kharkov: KHSPU, 1999. 429 p. (In Russ.)
 17. *Zubarev M.P.* Phase equilibria in the system K^+ , Na^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+$ // Cl^- , HCO_3^- – H_2O : Thesis Cand.Sc. (Techn.): 02.00.01. Перм, 2000. 191 p. (In Russ.)
 18. *Krashennnikov S.A., Gref T.S. et al.* Production of soda and potash from the sylvinites Karlyuk field. M.: Chemical Industry, 1984. № 2. 93 c. (In Russ.)
 19. Pat. 5449506 US, MKI C01D 7/00. Process for producing potassium carbonate / William W., Thomas E., James M., assignor to K–Technologies, Inc., Mulberry, Fla; Application 06.06.1994; Published 12.09.1995.
 20. Pat. 101481124 (A) CN, MKI C01D 7/12; C01D 7/00. Production process of potassium carbonate / Xianyu Wang, Xueming Qian, assignor to Jiande Dayang Chemical co LTD; Application 22.12.2008; Published 15.07.2009.
 21. Pat. 3254946 US, MKI C01D 23/63. Process for the manufacture of potash solutions including pre-carbonation / Karl W., assignor to Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Patent Abteilung Troisdorf, Germany, a corporation of Germany; Application 17.11.64; Published 07.06.66.
 22. Pat. 5449506 US, MKI C01D 7/00. Process for producing potassium carbonate / William W., Thomas E., James M., assignor to K–Technologies, Inc., Mulberry, Fla; Application 06.06.1994; Published 12.09.1995.
 23. Pat. 101481124 (A) CN, MKI C01D 7/12; C01D 7/00. Production process of potassium carbonate / Xianyu Wang, Xueming Qian, assignor to Jiande

- Dayang Chemical co LTD; Application 22.12.2008; Published 15.07.2009.
24. Пат. 3254946 US, МКИ C01D 23/63. Process for the manufacture of potash solutions including pre-carbonation / Karl W., assignor to Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Patent Abteilung Troisdorf, Germany, a corporation of Germany; Application 17.11.64; Published 07.06.66.
 25. *Mikulin G.I.* Investigation of the process of producing potash potassium chloride using hexamethyleneimine: scientific research report, theme № 281–66. Kharkov: NIOCHIM 1969. 122 p. (In Russ.)
 26. *Bieńkowsky S.V., Krugly S.M., Sekovanov S.K.* Soda products technology. M.: Chemistry, 1972. 352 p. (In Russ.)
 27. Пат. 55089485 (A) JP, МКИ C01D 7/07. Manufacture of potassium bicarbonate / Okazaki Toshimasa, Itou Atsuji, Matsubayashi Shigeyasu, assignor to Toa Gosei Chem IND; Application 26.12.1978; Published 07.07.1980.
 28. Пат. DE 19730573 B4, МКИ C01D 7/07. Verfahren zur vollautomatischen Regelung der Karbonisierung von Kalilauge zu Pottaschelage / Honigschmid–Grossich, Niederkassel., Degussa AG, 40474 Dusseldorf; Anmeldetag 21.01.1999; Offenlegungstag 06.10.2005.
 29. Пат. 7514060 US, МКИ C01D 7/12. Porous potassium carbonate having special pore structure and method for its production / Hachiro Hirano, Yasunori Yamaguchi, Minako Okamura, assignor to Asahi Glass Company, Limited, Tokyo (JP); Application 30.12.2004; Published 07.04.2009.
 30. *Monteil C.* Techniques de L'ingenieur-Chimie-Genie Chimique / C. Monteil. Paris, 1965. T. IV. s. J 6-020-755.
 31. *Povedskaya I.B., Veresova I.V.* The economy and the chemical industry in France / Overview. "Chemical Industry Abroad" series. M.: HIITEXIM, 1983, release 7. P. 34–56. (In Russ.)
 32. *Wasag T., Wasag T., Siewielec U., Poleszczuk G.* Otrzymywanie potazu metoda aminowa z zastosowaniem dwuetyloaminy. Przemisl chemiczny. 1974. № 2. P. 94–97.
 33. *Panasenko V.V., Grin G.I., Lavrenko A.A., Fedorchenko T.V., Bondarenko L.N.* The study of the thermal properties of crystals of potassium bicarbonate / Drugstores: science, engineering, technology, education, health: Abstracts of the XXI International Scientific and Practical Conference, Part II (29–31 May 2013, Kharkov) // edited by Tovazhnyansky L.L. Kharkov: NTU "KPI", 2013. С. 266. (In Russ.)
 34. *Mazunin S.A., Shulginy N.P., Zubarev M.P.* Physical and chemical bases of reception of chlorine-free potassium fertilizers / solving environmental problems Path Environment: Proceedings. Perm: Publishing house of Perm tehn. University Press, 1993. P. 51–58. (In Russ.)
 35. *Mazunin S.A., Zubarev M.P., Shulgina N.P., Mazunina E.L.* Dissolution Test in sections system $K^+, Na^+, (C_2H_5)_2NH_2^+ // Cl^-, HCO_3^- - H_2O$ at 25 °C / Sb. proceedings of the international scientific conference "Prospects of development of natural sciences in the Western Urals", Vol.1, Perm, 1996, 198 p. P. 154–159. (In Russ.)
 36. *Mazunin S.A., Zubarev M.P., Panasenko V.A.* Solubility in system $Na^+, (C_2H_5)_2NH_2^+ // HCO_3^-, Cl^- - H_2O$ при 10 °C / // Journal of Inorganic Chemistry. M.: 2001. T. 46, № 4. (In Russ.)
 37. Fundamentals of physical and chemical analysis. Multi-component system of water and salt. Perm: PSU, 2000. 212 p. (In Russ.)
 38. *Mazunin S.A.* Solubility in system $Na^+, NH_4^+, (C_2H_5)_2NH_2^+ // HCO_3^-, Cl^- - H_2O$: Thesis. ... Dr.Sc. (Techn.). Perm, 2000.
 39. *Anosov V.Y., Ozerovy M.I., Fialkov Y.Y.* Fundamentals of physical and chemical analysis. M.: Nauka, 1976. 503 p. (In Russ.)
 40. Charlo G., Methods of Analytical Chemistry. M.: Chemistry, 1969. 1204 p. (In Russ.)
 41. *Kreshkov A.P.* Fundamentals of Analytical Chemistry: the textbook for students of chemical and technological professions universities. M.: Chemistry, 1976. T. 2: Quantitative analysis. 456. p (In Russ.)
 42. *Panasenko V.V., Grin G.I., Mazunin S.A.* Phase equilibria in the ternary system $KCl - (C_2H_5)_2NH_2Cl - H_2O$ 30 °C. Kharkiv. Vestnik NTU "KPI". 2010. № 11. S. 103–107. (In Russ.)
 43. *Panasenko V.V., Grin G.I., Mazunin S.A., Panasenko V.A.* Solubility in system $KHCO_3 - (C_2H_5)_2NH_2Cl - H_2O$ at 30 °C / Journal of Inorganic Chemistry. M.: 2012. T. 57, № 2. P. 330–333. (In Russ.)
 44. *Panasenko V.V., Grin G.I., Mazunin S.A., Panasenko V.A.* The study of solubility and interaction $KHCO_3 - KCl - H_2O$ при 30 °C / East Evropeysky Journal of advanced technologies. Kharkiv. 2011. № 3/6 (51). P. 51–53. (In Russ.)
 45. *Panasenko V.V., Grin G.I., Panasenko V.A., Mazunin S.A.* The solubility of the salts in excess

N, N-diethylammonium hydrogencarbonate quaternary reciprocal system K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+ // HCO_3^-$, $Cl^- - H_2O$ при 30 °C / Vestnik NTU "KPI". Kharkov, 2011. № 27. P. 67–73. (In Russ.)

46. Panasenko V.V., Grin G.I., Panasenko V.A., Mazunin S.A. Изучение растворимости солей в системе $(C_2H_5)_2NH_2Cl - (C_2H_5)_2NH_2HCO_3 - H_2O$ при 30 °C / XVIII Украинская конференция из неорганической химии с участием зарубежных ученых: Тезисы докладов, (27 июня – 1 июля 2011 г., г. Харьков). Харьков: ХНУ

имени В. Н. Каразина, 2011. С. 278. (In Russ.)
47. Panasenko V.V., Grin G.I., Panasenko V.A., Mazunin S.A. Зависимость между составом и свойствами системы K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+ // HCO_3^- - H_2O$ при 30 °C / Восточно-Европейский журнал передовых технологий. Харьков. 2011. № 4/6 (52). С. 38–41. (In Russ.)

Поступила в редакцию 03.06.2016

Об авторах

Панасенко Владимир Владимирович
кандидат технических наук
кафедра химической технологии
неорганических веществ, катализа
и экологии
Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»
61002, Украина, г. Харьков. ул. Багалия, 21
panasenkovv@i.ua

Гринь Григорий Иванович
доктор технических наук, профессор
кафедра химической технологии
неорганических веществ, катализа
и экологии
Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»
61002, Украина, г. Харьков. ул. Багалия, 21
gryn@kpi.kharkov.ua

Панасенко Владимир Алексеевич
доктор технических наук, профессор
кафедра химической технологии
неорганических веществ, катализа
и экологии
Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»
61002, Украина, г. Харьков. ул. Багалия, 21
panasenko2004@bk.ru

Мазунин Сергей Александрович
доктор химических наук, профессор
Заведующий кафедрой неорганической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, Россия, г. Пермь. ул. Букирева, 15
smazunin@psu.ru

About the authors

Panasenko Vladimir Vladimirovich
candidate of Technical Sciences
Department of Chemical Engineering inorganic
Catalysis and ecology substances
National Technical University «Kharkiv Polytechnic
Institute»
61002, Ukraine, Kharkov. Str. Bagaley, 21
panasenkovv@i.ua

Grin Grigory Ivanovich
Doctor of Technical Sciences, Professor
Department of Chemical Engineering inorganic
Catalysis and ecology substances
National Technical University «Kharkiv Polytechnic
Institute»
61002, Ukraine, Kharkov. Str. Bagaley, 21
gryn@kpi.kharkov.ua

Panasenko Vladimir Alekseevich
Doctor of Technical Sciences, Professor
Department of Chemical Engineering inorganic
Catalysis and ecology substances
National Technical University «Kharkiv Polytechnic
Institute»
61002, Ukraine, Kharkov. Str. Bagaley, 21
panasenko2004@bk.ru

Mazunin Sergey Aleksandrovich
Doctor of Chemical Sciences, Professor
Head of the Department of Inorganic Chemistry
614015, Perm State University 15, Bukireva st.,
Perm. Russia
smazunin@psu.ru

Информация для цитирования

Панасенко В.В., Гринь Г.И., Панасенко В.А. и др. Особенности исследования растворимости в четверной взаимной системе $(C_2H_5)_2NH_2^+$, $K^+ // HCO_3^-$, $Cl^- - H_2O$ при 30 °C // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2016. Вып. 2(22). С. 41–54.

Panasenko V.V., Grin G.I., Panasenko V.A. et al. *Osobennosti issledovaniya rastvorimosti v chetvernoy vzaimnoy sisteme $(C_2H_5)_2NH_2^+$, $K^+ // HCO_3^-$, $Cl^- - H_2O$ pri 30 °C* [Features of studies mutual solubility in the quaternary system $(C_2H_5)_2NH_2^+$, $K^+ // HCO_3^-$, $Cl^- - H_2O$ at 30 °C] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. Chemistry. 2016. № 2(22). P. 41–54 (In Russ.)