

*В.А. Панасенко, Г.И. Гринь, Е.А. Очередко, Е.А. Семенов*

**МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЯТЕРНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ  
 $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+//\text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+//\text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  И  $\text{K}^+$ ,  
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+//\text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$**

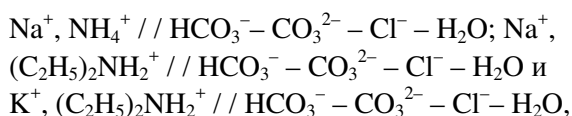
**Государственный научно-исследовательский и проектный институт основной химии (НИОХИМ),  
г. Харьков  
Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”**

Для получения надежных и достоверных результатов обоснован метод определения растворимости солей в пятерных взаимных системах, лежащих в основе технологий получения соды и поташа. Проведена триангуляция систем.

Для обоснования сложных химико-технологических процессов, протекающих при переработке природного минерального сырья в содовом, поташном, галургическом и других производствах необходимы сведения о составах равновесных жидких и твердых фаз [1–4]. Получение таких данных без методологии планирования исследований связано с проведением трудоемких экспериментов, требующих значительных затрат времени и огромного количества экспериментов.

В литературе приводятся данные многочисленных работ по методам планирования исследования многокомпонентных систем [4–6], которые в большинстве случаев не выходят за рамки двух-, трех-, максимум четырехкомпонентных систем [7–9]. Кроме того, как указывают авторы этих работ, выбор метода определения растворимости солей в многокомпонентных водно-солевых системах имеет решающее значение для решения проблемы получения надежных и достоверных результатов.

Объектом настоящего исследования являются пятерные взаимные системы



лежащие в основе технологического процесса получения соды, поташа (карбоната калия) из водных растворов  $\text{NaCl}$ , соответственно  $\text{KCl}$ , гидрокарбонатных, карбонатных солей аммония или диэтиламина.

Целью настоящего исследования является разработка методологии определения растворимости солей в названных системах и триангуляция систем.

Наименее точным методом определения растворимости солей является визуально-поли-термический, исключаяющий применение аналити-

ческих методов определения состава. Однако в случае, когда невозможно достигнуть четкой фиксации изменения свойств системы, метод не применим [4].

Изотермический метод [4] основан на испарении воды из исходной реакционной смеси заданного состава до постоянного значения активности воды, точность метода определяется точностью взвешивания количества испарившейся воды. Метод не позволяет получить данные необходимые для построения изотерм растворимости.

Классическими методами определения состава равновесных жидких и твердых фаз в изобарно-изотермических условиях являются метод остатков [4] и аналитический метод [10]. Общим недостатком этих методов является зависимость надежности получаемых результатов от точности выбранных аналитических методик определения ионов.

При изучении многокомпонентных водно-солевых систем широко используется изотермический метод сечений, разработанный Р.В. Мерцлиным [11,12]. Надежность метода сечений зависит от точности определения точек изломов функциональной зависимости легко измеряемого физического свойства жидкой фазы (показатель преломления) от состава исходных комплексов и природы слагающих систему солей. Метод позволяет идентифицировать твердую фазу сопоставлением физических свойств этой фазы и чистых компонентов, определять координаты точек, лежащих на изотерме растворимости и предельных соединительных линиях, связывающих на изотермах растворимости точки равновесных составов фаз.

За последние годы получил распространение прогностический метод исследования, сочетающий метод остатков и метод сечений, когда в качестве свойства системы используется состав насыщенного раствора, определяемый аналитическими методами, а состав исходной реакционной смеси расположен в строго определенных местах системы [13, 14].

Сочетание методов позволяет при минимальной затрате времени с достаточной точностью, надежностью и достоверностью исследовать равновесие жидких и твердых фаз в многокомпонентных системах.

Для определения природы и характера фаз любой части каждой многокомпонентной системы осуществляли ее триангуляцию (разбиение) на вторичные элементы, отображающие комбинации компонентов системы не вступающих между собой в химические взаимодействия.

При проведении триангуляции определяли стабильные пары солей во всех оконтуривающих четверных взаимных водно-солевых системах, путем сравнения произведения (Д) значений предельных растворимостей той или иной пары солей. Пары с наименьшим значением произведения Д образуют стабильную пару солей. При расчете Д учитывали стехиометрические коэффициенты уравнения реакций, связывающих взаимную солевую пару. Мольную растворимость солей возводили в степень, равной количеству ионов, образующихся из числа моль соли, участвующей в реакции [5].

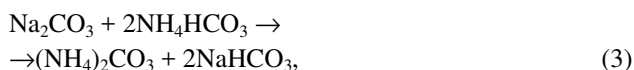
Уравнения реакций, связывающих взаимные солевые пары систем и Д, представляли ниже таким образом, что слева расположена нестабильная солевая пара, а справа стабильная. Д вычисляли по данным растворимости солей при 25 °С (моль/кг), приведенным в работе [14] и справочнике [15,16].



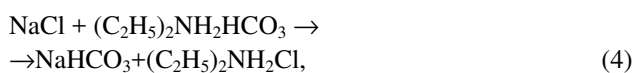
$$D_1 = 4,51 \cdot 2,53 = 11,41; D_1 = 1,09 \cdot 5,27 = 5,74.$$



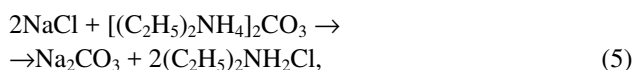
$$D_2 = 4,51^4 \cdot 6,0^3 = 89363; D_2 = 2,14^3 \cdot 5,27^4 = 7559.$$



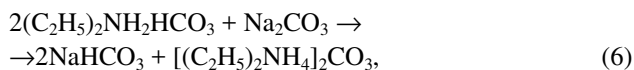
$$D_3 = 2,14^3 \cdot 2,53^4 = 401,5; D_3 = 6,0^3 \cdot 1,09^4 = 304,9.$$



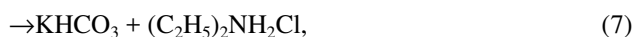
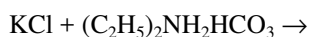
$$D_4 = 4,51 \cdot 4,25 = 19,17; D_4 = 0,87 \cdot 6,03 = 5,25.$$



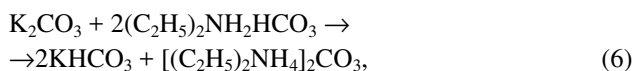
$$D_5 = 4,51^4 \cdot 4,05^3 = 27483,4; D_5 = 2,14^3 \cdot 6,37^4 = 16136.$$



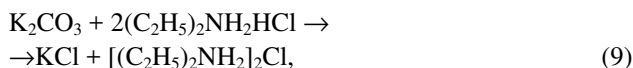
$$D_6 = 4,78^4 \cdot 2,14^3 = 5116; D_6 = 1,09^4 \cdot 4,05^3 = 93,8.$$



$$D_7 = 3,65 \cdot 4,78 = 17,4; D_7 = 6,37 \cdot 2,06 = 13,1.$$



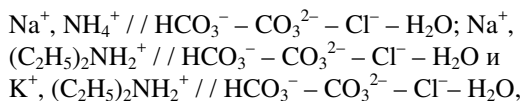
$$D_8 = 3,83^3 \cdot 4,78^4 = 29330; D_8 = 2,06^4 \cdot 4,05^3 = 1196.$$



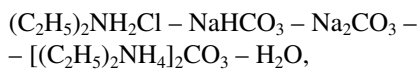
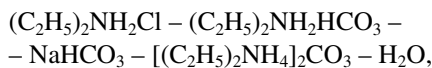
$$D_9 = 3,83^3 \cdot 6,37^4 = 92503; D_9 = 3,55^4 \cdot 4,05^3 = 10551.$$

Вычисленные по Д стабильные пары солей позволили триангулировать пятерные взаимные системы следующим образом:

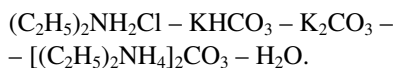
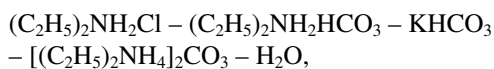
а) системы



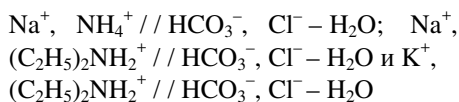
на три простые пятерные каждую из них:



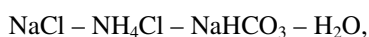
и соответственно

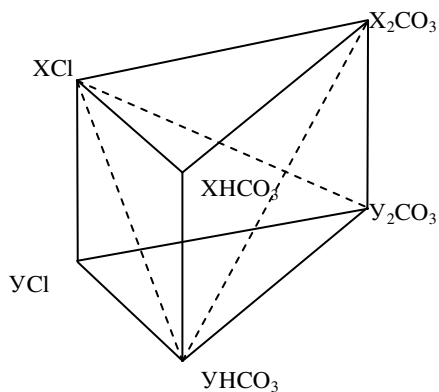


б) четверные взаимные системы

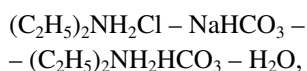
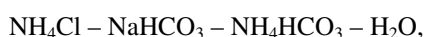


на две простые каждую:

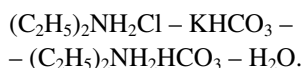
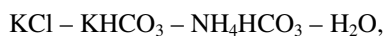
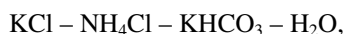




Солевая призма пятерной взаимной системы  $\text{Na}^+ (\text{K}^+)$ ,  $\text{NH}_4^+ ((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+) // \text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ :  
где Y – катионы  $\text{Na}^+ (\text{K}^+)$ ; X – катионы  $\text{NH}_4^+ ((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+)$



и соответственно



Для наглядности на рисунке графически изображена солевая призма пятерных взаимных систем  $\text{Na}^+ (\text{K}^+)$ ,  $\text{NH}_4^+ ((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+) // \text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ . Стабильные пары солей на рисунке соединены штрихпунктирными линиями.

Таким образом, методология исследования растворимости солей в пятерных взаимных системах, лежащего в основе технологий получения соды и поташа предполагает использование метода исследования, сочетающего метод остатков и метод сечений, определение нестабильных и стабильных пар солей с последующей триангуляцией систем.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федотьев П.П. Аммиачно-содовый процесс с точки зрения учения о фазах: Сборник исследовательских работ. – Л.: ОНТИ, Химтеорет, 1936. – С. 7-43.
2. Микулин Г.И. Некоторые вопросы теории

аммиачно-содового процесса. – Харьков: Труды Всесоюзного института содовой промышленности, 1949. – Т.5. – С. 137-162.

3. Ткач Г.Д., Шокарев В.П., Тутов В.М. Производство соды по малоотходной технологии. – Харьков: ХГПУ, 1999. – 429 с.

4. T. Wasag, T. Wasag., U. Slewec, G. Poleszczuk. Otrzymywanie potazu metoga aminowa z zastosowaniem dwuetulodminy. – Przemysle chemiczny. – 1974. – № 5312. – P. 94-97.

5. Аносов В.Я., Озерова М.Н., Фиалков Ю.А. Основание начала физико-химического анализа. – М.: Химия, 1985. – 448 с.

6. Викторов М.М. Графические расчеты в технологии неорганических веществ. – Л.: Химия, 1972. – 461 с.

7. Ксензенко В.И., Закчейм А.Ю., Гутионов С.М. и др. Опыт применения планирования эксперимента при исследовании процессов переработки природных солей // Сб. труд. Всесоюз. конф.: Планирование эксперимента при исследовании многокомпонентных систем. – Тбилиси, 1972. – 63 с.

8. Чемлева Т.А., Адлер Ю.П. Планирование эксперимента при построении диаграмм состав-свойство // Применение математических методов для исследования многокомпонентных систем. – М.: Металлургия, 1974. – С. 11-42.

9. 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.

10. Rant Z. Die Erzeugung von Soda nach dem Solvau Verfahren. – Sarajevo. – 1968. – P.171.

11. Ахутов Е.И., Васильев Б.М. К вопросу об исследовании водных растворов при повышенных температурах // Известия секц. Физ. Хим. Анализа. – 1936. – Т.9. – С. 295-300.

12. Мерцлин Р.В. О Методах нахождения канод для равновесий с жидкими фазами // Известия биологического научно-исследовательского института при Пермском Государственном Университете. – 1937. – Т.11, Вып. 1-2. – С.11-16.

13. Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. – Саратов, 1969. – 119 с.

14. Мазунин С.А. Физико-химические основы процесса получения фосфатов аммония из хлорида аммония содового производства: Дис... канд. хим. наук: 05.17.01 – М.: 1990. – 155 с.

15. Панасенко В.А. Физико-химические основы получения кальцинированной соды с использованием диэтиламина: Дис... канд. техн. наук: 05.17.01 – Харьков, 1992. – 203 с.

16. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. – Л.: Госхимиздат, 1954. – Т.1, 2. – 1270 с.

17. Справочник по растворимости. – Л.: Наука, 1969. – Т.3. – 1218 с.

Поступила в редакцию 4.07.2006