

исследовательского и проектного института основной химии (НИОХИМ). Серия : Химия и технология производств основной химической промышленности. – Х., 2001. – Т. 72. – С. 36–42.

2. Малакей З. А. О необходимости регулирования степени засульфачивания сырого рассола, получаемого из рапы Сиваша, для производства соды кальцинированной / В. И. Молчанов, З. А. Малакей, И. С. Заразилов // Вестник Национального технического университета «Харьковский политехнический институт». Серия : Химия, химические технологии и экология. – Х., 2003. – Т. 1. – Вып. 11. – С. 93 – 98.

3. Малакей З. А. Степень засульфачивания сырого рассола, получаемого из рапы Сиваша, для производства соды кальцинированной / З. А. Малакей // Вестник Белгородского Государственного Технологического Университета им. В. Г. Шухова «БГТУ им. В. Г. Шухова». Материалы II Международной научно-практической конференции «Экология: образование, наука, промышленность и здоровье». – Белгород, 2004. – № 8. – С. 110–113.

4. Малакей З. А. О комплексном использовании рапы Сиваша в производстве соды кальцинированной // Сборник научных трудов XII международной научно-технической конференции «Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов», Бердянск, 7–11 июня 2004 г. – Харьков, 2004. – Т. I. – С. 181 – 184.

5. Понизовский А. Соляные ресурсы Крыма / А. Понизовский. – Симферополь : Крым, 1965. – 163 с.

6. Малакей З. А. Содовое виробництво: причини підвищеного вмісту SO_4^{2-} в очищеному розсолі / В. І. Молчанов, З. А. Малакей та ін. // Хімічна промисловість України, 2002. – № 6. – С. 30 – 33.

7. Крашенинников С. А. Технология соды : учебное пособие для вузов / С. А. Крашенинников. – М.: Химия, 1988. – 304.

8. Пат. 68117 UA, МПК7 C 01 D 3/14, C 01 D 7/00. Спосіб одержання очищеного розсолу з морської ропи / Молчанов В. І. Заразілов І. С., Малакей З. А., Зуєв С. М., Яцишин В. А., Хомова Г. Д. ; заявник та власник охоронного документа Державний науково-дослідний і проектний інститут основної хімії, Відкрите акціонерне товариство «Кримський содовий завод». – № 2003109168 ; заявл. 10.10.2003 ; опубл. 15.07.2004, Бюл. № 7.

УДК 541.123.7:541.123.22

В.А. Панасенко, докт. техн. наук (ГУ «НИОХИМ»)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ИОНАМИ И СОЛЕВЫМИ КОМПОНЕНТАМИ В ПЯТЕРНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ Na^+ , NH_4^+ // HCO_3^- , CO_3^{2-} , $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$

Встановлено співвідношення між іонами та сольовими компонентами в п'ятірній взаємній системі Na^+ , NH_4^+ // HCO_3^- , CO_3^{2-} , $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$. Показана можливість відновити сольовий склад рідкої фази та його приналежність до тієї чи іншої частини системи, а отримані дані використовувати для знаходження складу розчинів з максимальним виходом гідрокарбонату натрію і вмістом зв'язаного аміаку.

Установлено соотношение между ионами и солевыми компонентами в пятерной взаимной системе Na^+ , NH_4^+ // HCO_3^- , CO_3^{2-} , $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$. Показана возможность восстановить солевой состав жидкой фазы и его принадлежность к той или иной части системы, а полученные данные использовать для

нахождения состава растворов с максимальным выходом гидрокарбоната натрия и содержанием связанного аммиака.

Relation between the ions and salt components in mutual quinary system Na^+ , NH_4^+ // HCO_3^- , CO_3^{2-} , $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ has been established. Possibility to restore the salt composition of liquid phase and its belonging to a particular part of the system, and possibility to use received data to determine composition of solutions with maximum yield of sodium bicarbonate and ammonia content of the linked ammonia has been shown

Ключевые слова: растворимость, пятерная система, триангуляция, ионы, солевые компоненты.

Растворимость солей и графическое представление состава насыщенных растворов на диаграмме имеют важное значение для технологии и всегда сохраняют свою научную ценность. На основе сведений о составах и свойствах многокомпонентных растворов выполняются химико-технологические и проектные расчеты большинства химико-технологических процессов основной химии [1, 2].

Взаимоотношения компонентов в четверной взаимной системе Na^+ , NH_4^+ // HCO_3^- , $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ являются теоретической и прикладной основой технологии соды методом Сольвэ [3 – 7]. Ранее принимали, что изучаемая система является полностью бикарбонатной, то есть количество абсорбированного диоксида углерода (CO_2) эквивалентно количеству аммиака в растворе. Однако образование в системе карбонат-ионов в соответствии с правилом фаз Гиббса увеличивает вариантность четырехкомпонентной взаимной системы и она становится пятерной взаимной системой Na^+ , NH_4^+ // HCO_3^- , CO_3^{2-} , $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$. Для нахождения соотношения между ионами и солевыми компонентами при определении солевого состава насыщенного раствора возникает проблема, с какими катионами связать карбонат-ионы. Для правильного ответа на этот вопрос необходимо провести триангуляцию пятерной взаимной системы Na^+ , NH_4^+ // HCO_3^- , CO_3^{2-} , $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$. Солевая часть пятикомпонентной взаимной системы в виде трехгранной призмы, имеющей соответствующее количество вершин и сторон, представлена на рисунке.

В основании призмы лежат равносторонние треугольники – две простые четверные системы: Na^+ // HCO_3^- , CO_3^{2-} , $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ и NH_4^+ // HCO_3^- , CO_3^{2-} , $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$, а боковыми гранями ее являются квадраты – четверные взаимные системы: Na^+ , NH_4^+ // HCO_3^- , $\text{CO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$; Na^+ , NH_4^+ // CO_3^{2-} , $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ и Na^+ , NH_4^+ // HCO_3^- , $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$.

Стабильные пары солей во всех оконтуривающих четверных системах определяли, основываясь на произведении растворимости (ПР) диагональных пар солей.

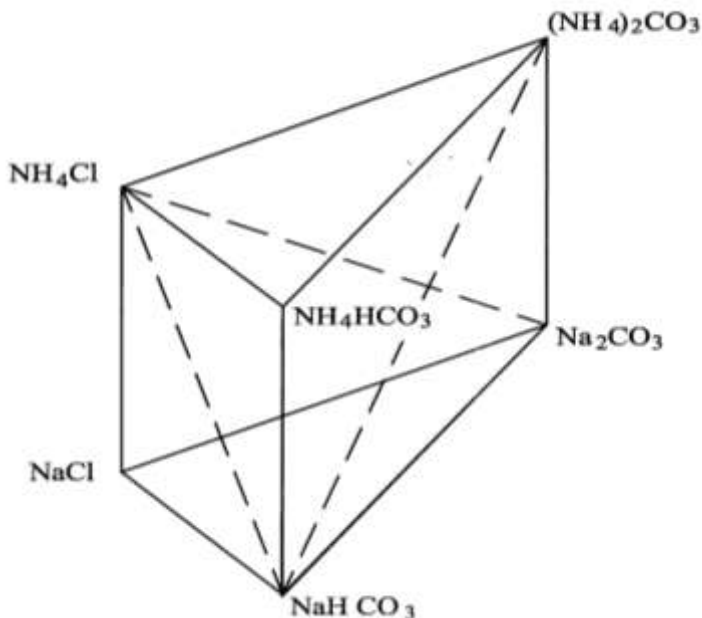


Рисунок. Солевая призма пятерной взаимной системы Na^+ , $\text{NH}_4^+ // \text{HCO}_3^-$, $\text{CO}_3^{2-}, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$

Пара с наименьшим ПР образует стабильную пару солей при данной температуре. Величины растворимости солей, выраженные в моль / кг насыщенного раствора для температуры 25 °С следующие: $\text{NaCl} - 4,51$; $\text{NH}_4\text{Cl} - 5,27$; $\text{NaHCO}_3 - 1,09$; $\text{NH}_4\text{HCO}_3 - 2,53$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 2,14$; NaHCO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 - 6,00$ [1, 8]. При определении ПР учитывали стехиометрические коэффициенты уравнения реакции, связывающей взаимную солевою пару. Величины растворимости солей возводили в степень, показатель которой равен количеству ионов, образующихся из данного числа молей соли, участвующей в реакции.

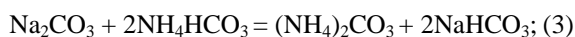
Ниже представлены уравнения реакций, связывающих взаимные солевые пары системы и вычисленные значения ПР.



$$4,51 \cdot 2,53 = 11,4103 \quad 1,09 \cdot 5,27 = 5,74$$



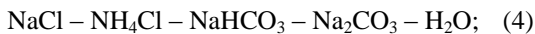
$$4,514 \cdot 6,003 = 89363 \quad 2,143 \cdot 5,274 = 7559$$



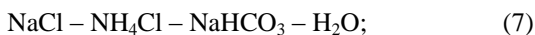
$$2,14^3 \cdot 2,53^4 = 401,5 \quad 6,00^3 \cdot 1,09^4 = 304,9.$$

Так как во всех уравнениях реакций (1 – 3) ПР солей в левой их части больше ПР для каждой солей в правой их части, то следует, что пара солей, находящаяся слева, является нестабильной (неустойчивой), а справа – стабильной (устойчивой). Неустойчивая пара солей не может существовать в твердой фазе при данной температуре.

Результаты определения стабильных пар солей (на рисунке они соединены пунктирными линиями) позволили провести триангуляцию солевой проекции пятерной взаимной системы на три простые пятерные системы (4 – 6). Компонент H_2O имеет связи со всеми солевыми компонентами, поэтому триангуляции солевой проекции записывали и H_2O .



В свою очередь четверную взаимную систему Na^+ , $\text{NH}_4^+/\text{HCO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ триангулировали на две простые четверные системы:



Обозначив квадратными скобками молярную концентрацию данного иона (компонента) для каждой из систем, полученной в результате триангуляции, при пересчете ионного состава на солевой состав; соотношение между ионами и солевыми компонентами определяли следующим образом:
система (4)

$$[\text{NaCl}] = [\text{Na}^+] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}], \quad [\text{NH}_4\text{Cl}] = [\text{NH}_4^+], \quad [\text{NaHCO}_3] = [\text{HCO}_3^-],$$

$$[\text{Na}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}];$$

система (5)

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = [\text{Cl}^-], \quad [\text{NH}_4\text{HCO}_3] = [\text{HCO}_3^-] - [\text{Na}^+], \quad [\text{NaHCO}_3] = [\text{Na}^+],$$

$$[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}];$$

система (6)

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = [\text{Cl}^-], \quad [\text{NaHCO}_3] = [\text{HCO}_3^-], \quad [\text{Na}_2\text{CO}_3] = ([\text{Na}^+] - [\text{HCO}_3^-])/2,$$

$$[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] = (2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] - [\text{Na}^+])/2;$$

система (7)

$$[\text{NaCl}] = [\text{Cl}^-] - [\text{NH}_4^+], \quad [\text{NH}_4\text{Cl}] = [\text{NH}_4^+], \quad [\text{NaHCO}_3] = [\text{HCO}_3^-];$$

система (8)

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = [\text{Cl}^-], \quad [\text{NaHCO}_3] = [\text{Na}^+], \quad [\text{NH}_4\text{HCO}_3] = [\text{HCO}_3^-] - [\text{Na}^+].$$

В этих зависимостях содержание солевого компонента определяли по концентрации одного из ионов (с учетом заряда) или как линейную комбинацию концентраций двух и более ионов.

Анализируя полученные зависимости, можно отметить следующее: если содержание ионов $[\text{Cl}^-]$ больше или равно $[\text{NH}_4^+]$, то карбонат-ионы свя-

заны с ионом $[\text{Na}^+]$, если $[\text{Cl}^-]$ меньше или равно $[\text{NH}_4^+]$, то карбонат-ионы связаны в первую очередь с ионами $[\text{NH}_4^+]$ и затем с ионом $[\text{Na}^+]$.

Принадлежность точки состава исходной реакционной смеси к той или иной части пятерной взаимной системы определяли из условия неравенства отрицательному числу концентрации компонентов искомой системы. Действительно, концентрация любого иона, полученная по результатам аналитического определения, не может быть отрицательным числом, иначе она теряет физический смысл. Ее значение может быть больше или равным нулю. Поэтому в каждой из систем проверяли неравенство отрицательной величины содержания компонентов. Например, точка состава будет принадлежать системе (6) при одновременном соблюдении двух условий

$$([\text{Na}^+] - [\text{HCO}_3^-]) \geq 0 \text{ и } (2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] - [\text{Na}^+]) \geq 0$$

На основании предложенного подхода показана возможность восстановить солевой состав жидкой фазы и принадлежность состава к той или иной части системы, а полученные данные использовать для нахождения состава растворов с максимальным выходом гидрокарбоната натрия и содержанием связанного аммиака.

Литература

1. Викторов М.М. Графические расчеты в технологии неорганических веществ [Текст] / М.М. Викторов. – Л. : Химия, 1972. – 461 с.
2. Кашкаров О.Д. Графические расчеты солевых систем [Текст] / О.Д. Кашкаров. – Л.: Госхимиздат, 1980. – 233 с.
3. Федотьев П.П. Сборник исследовательских работ [Текст] / П.П. Федотьев – Л.: ОНТИ, Химтеорет, 1936. – 276 с.
4. Микулин, Г.И. Физико-химическое равновесие в системе $\text{NaCl} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ при карбонизации аммиачного рассола [Текст] / Г.И. Микулин // Работы по технологии соды. – Л.: Госхимиздат, 1961. – Т.13. – С. 53 – 82.
5. Rant Z. Die Erzeugung von Soda nach dem Solvau Verfahren / Z. Rant – Sarajevo: Forschungsinstitut für Bergbau und Chem. Technol. – Tuzla, 1968. – 543 s.
6. Крашенинников С.А. Технология соды [Текст] / С.А. Крашенинников. – М. : Химия, 1988. – 304 с.
7. Ткач Г.А. Производство соды по малоотходной технологии [Текст] / Г.А. Ткач, В.П. Шаповров, В.М. Титов. – Харьков : ХГПУ, 1999. – 429 с.
8. Пельша А.Д. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем [Текст] / А.Д. Пельша. – Л. Химия, 1975. – Т.3. – 552 с.

УДК :661.833.623.069.1

Л.З. Васерман, Н.М. Воробьева, И.С. Тулунов (ГУ "НИОХИМ")

ВЛИЯНИЕ РЕПУЛЬПАЦИОННОЙ ПРОМЫВКИ ДВУУГЛЕКИСЛОГО НАТРИЯ НА ЕГО КАЧЕСТВО

Одноразова репульпаційна промивка двовуглекислого натрію дозволяє значно знизити вміст у ньому домішкових компонентів. Подальшого ж поліпшення