

УДК 661.311:661.065.31.51

Г.И. Гринь, д-р техн. наук, проф.,  
В.В. Панасенко, магистр,  
А.А. Лавренко, канд. техн. наук, ст. науч. сотр.,  
Нац. техн. ун-т "ХПИ"

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ВЫСАЛИВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ТЕХНОЛОГИИ КАРБОНАТА КАЛИЯ

*Г.И. Гринь, В.В. Панасенко, А.О. Лавренко. Дослідження кінетики процесу висолювання і кристалізації в технології карбонату калію.* Встановлено, що механізм утворення аномальної ділянки на кінетичній кривій залежності рН розчину від часу полягає в різній швидкості процесів гідролізу та декарбонізації карбонатних солей  $(C_2H_5)_2NH$ , а також утворення і гідролізу карбамату  $(C_2H_5)_2NCOONH_2(C_2H_5)_2$ .

*Ключові слова:* кристалізація, карбонат калію, аномальна ділянка.

*Г.И. Гринь, В.В. Панасенко, А.А. Лавренко. Исследование кинетики процесса высаливания и кристаллизации в технологии карбоната калия.* Установлено, что механизм образования аномального участка на кинетической кривой зависимости рН раствора от времени состоит в различной скорости процессов гидролиза и декарбонизации карбонатных солей  $(C_2H_5)_2NH$ , а также образования и гидролиза карбамата  $(C_2H_5)_2NCOONH_2(C_2H_5)_2$ .

*Ключевые слова:* кристаллизация, карбонат калия, аномальный участок.

*G.I. Grin, V.V. Panasenko, A.A. Lavrenko. Study of kinetics of the salting out and crystallization process in potassium carbonate technology.* It is found that the mechanism of the abnormal area formation on the kinetic curve of the solution pH dependence on time consists in varying the time rate of hydrolysis and decarbonization process of carbonate salts  $(C_2H_5)_2NH$ , as well as of the formation and hydrolysis of the carbamate  $(C_2H_5)_2NCOONH_2(C_2H_5)_2$ .

*Keywords:* crystallization, potassium carbonate, abnormal portion/area.

Недостатками известных методов получения карбоната калия (поташа), таких как электролиз KCl, переработка нефелинового сырья и золы биогенного топлива [1, 2] являются многостадийность, большое потребление энергии из-за необходимости выделения кристаллов путем концентрирования (выпаривания) [3], что соответственно приводит к большой стоимости поташа. По результатам исследования растворимости солей в системе  $K^+$ ,  $(C_2H_5)_2NH_2^+/HCO_3^-$ ,  $Cl^-H_2O$  при 30 °C предложено на практике высаливание с кристаллизацией  $KHCO_3$  вести за счет химической реакции, обеспечивающей пересыщение раствора и получение осадка кристаллов  $KHCO_3$  крупного размера частиц при минимальном содержании в них влаги [4].

Высаливание с кристаллизацией  $KHCO_3$  в результате химической реакции в растворе протекает по уравнению



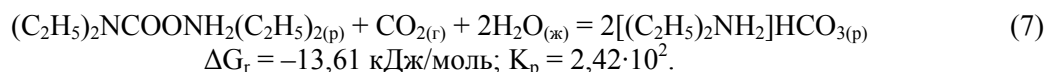
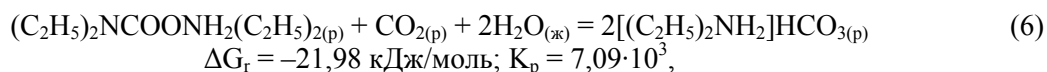
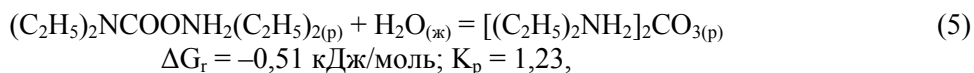
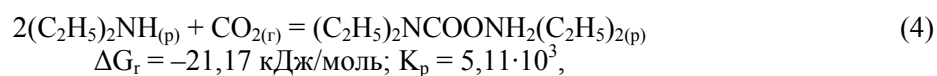
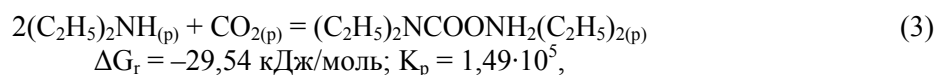
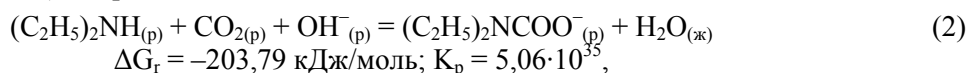
отвечающей стадии абсорбции диоксида углерода с кристаллизацией  $KHCO_3$  в осадительной колонне, содержащей верхнюю абсорбционную часть и нижнюю холодильную [5]. Реакцию (1) образования  $KHCO_3$  можно проводить как разовым смешением исходных реагентов с тем, чтобы в ходе реакции высаливатель  $(C_2H_5)_2NH_2Cl$  постепенно накапливался в растворе максимально или вводя в рассол  $(C_2H_5)_2NH$  отдельными равными частями [5]. Недостатком разового ввода является низкий выход  $KHCO_3$  в конце процесса осаждения, составляющий лишь 90 %. Он обусловлен выдуванием более 15 %  $(C_2H_5)_2NH$  диоксидом углерода при неудовлетворительных

фильтрационных свойствах получаемой гидрокарбонатной суспензии, в результате чего отфильтрованный осадок кристаллов  $\text{KHCO}_3$  имеет влажность более 20 %, загрязнен хлоридами и содержит основного вещества  $\text{KHCO}_3$  лишь 94...95 %.

Исследования процесса высаливания с кристаллизации проводили на экспериментальной установке, состоящей из реактора с раствором  $\text{KCl}$ , дозирующего устройства раствора  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  и газообразного  $\text{CO}_2$ . Контроль процесса осуществляли по величине рН раствора. Этому направлению исследований применительно к водно-аммиачным растворам хлорида натрия посвящены работы А.Е. Войцеховского, а для хлорида калия — Т. Васонга. Показано, что в процессе образования  $\text{KHCO}_3$  из  $\text{KCl}$  при температуре 20 °С и степени карбонизации 100 % имеет место значительное подобие между ходом кинетических кривых для процесса карбонизации водных растворов  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  и ходом соответствующих кривых для процесса карбонизации аммонизированных растворов содового производства. Самой медленной стадией процесса является поступление молекул  $\text{CO}_2$  в раствор соответствующих хлоридов. Т. Васонг указывает на образование аномалий на кривой зависимости абсорбции  $\text{CO}_2$  водными растворами  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  и  $\text{KCl}$ , которые подобны таким же аномалиям для аммонизированных рассолов содового процесса.

Опыты, в которых раствор  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  вводился в рассол  $\text{KCl}$  равными частями при общем давлении диоксида углерода 103,32 кПа и расходе  $\text{CO}_2$  0,033  $\text{дм}^3/\text{с}$ , показали, что зависимость рН раствора от времени имеет сложный характер. При абсорбции  $\text{CO}_2$  водными растворами  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  с  $\text{KCl}$  при вводе в рассол  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  равными частями образуется аномалия. На кривой кинетики поглощения  $\text{CO}_2$  имеет место при начальной величине рН раствора 10,2, образование при третьем вводе  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  минимума при рН = 8,25 и максимума при рН = 8,5, который при последующем пятом вводе уменьшается до 8,05. При дальнейших вводах на кривой кинетики имеет место их сглаживание от 8,0 до 8,10 рН. Установлено, что при каждом вводе конечное значение рН раствора при достижении 20 мин возрастает от 6,30 до 6,95, а в дальнейших вводах  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  остается практически неизменным. Визуально при достижении времени насыщения диоксидом углерода раствора 20 мин наблюдалось образование зародышей кристаллов  $\text{KHCO}_3$ .

Механизм образования аномального участка на кинетической кривой процесса высаливания с кристаллизацией состоит в различной скорости процессов гидролиза и декарбонизации карбонатных солей  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ , а также образования и гидролиза карбамата  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCOONH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  по реакциям:



Такой вывод подтверждает также факт инконгруэнтного образования карбонат ионов при исследовании растворимости солей в базовой для технологии карбоната калия системы  $\text{K}^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ // \text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  при 30 °С [4].

## Литература

1. Пат. 1741673 (A2) EP, МКИ 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.
2. Камалова, Н.К. Исследование возможности получения поташа из золы сельскохозяйственных растений / Н.К. Камалова, В.В. Абрамова // Экология-2003: Тез. молодеж. междунар. конф., Архангельск, 17 — 19 июня, 2003. — Архангельск, 2003. — С. 103 — 104.
3. Ткач, Г.А. Производство соды по малоотходной технологии / Г.А. Ткач, В.П. Шаповрев, В.М. Титов. — Харьков: ХГПУ, 1999. — 429 с.
4. Растворимость в системе  $\text{KHCO}_3\text{-(C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl-H}_2\text{O}$  при 30 °C / В.В. Панасенко, Г.И. Гринь, С.А. Мазунин, В.А. Панасенко // Журн. неорган. химии. — 2012. — Т. 57, № 2. — С. 330 — 333.
5. Пат. 75894 Україна, МПК<sup>7</sup> C01D17/00. Спосіб одержання карбонату калію / Панасенко В.В., Гринь Г.І., Лобойко О.Я., Панасенко В.О.; заявник та патентовласник НТУ “ХПІ”. — № u 2011 10104; заявл. 16.08.11; опубл. 25.12.12, Бюл. № 24.

## References

1. Pat. 1741673 (A2) EP, МКИ 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.
2. Kamalova, N.K. Issledovanie vozmozhnosti polucheniya potasha iz zoly sel'skokhozyaystvennykh rasteniy [Study of the possibility of obtaining potash from the ashes of crops] [Text] / N. Kamalova, V. Abramov // Ecology-2003: Proceedings of the International Youth Conference, Arkhangelsk, 17 — 19 June 2003. — Arkhangelsk, 2003. — pp. 103 — 104.
3. Tkach, G.A. Proizvodstvo sody po malootkhodnoy tekhnologii [Soda production by low-waste technology] [Text] / G. Tkach, V. Shaporev, V. Titov. — Kharkov, 1999. — 429 p.
4. Panasenko, V.V. Rastvorimost' v sisteme  $\text{KHCO}_3\text{-(C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl-H}_2\text{O}$  pri 30 °C [Solubility in the system  $\text{KHCO}_3\text{-(C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl-H}_2\text{O}$  at 30 °C] [Text] / V. Panasenko, G. Grin, S. Mazunin, V. Panasenko // Journal of Inorganic Chemistry. — Moscow. — 2012. — Vol. 57, # 2. — pp. 330 — 333.
5. Pat. 75894 Ukraine, MPK 7 C01D17/00. Sposib oderzhannia karbonatu kaliu [A method for producing potassium carbonate] / Panasenko V.V., Hryn H.I., Loboiko O.Ya., Panasenko V.O.; zaiavnyk ta patentovlasnyk NTU “KhPI” [applicant and patentee NTU “KhPI”] — № u201110104; appl. 16.08.11, publ. 25.12.12, Bull. # 24.

Рецензент д-р техн. наук, проф. НИОХИМ Фрумин В.М.

Поступила в редакцию 9 октября 2013 г.