

**НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ****ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОКАРБОНАТА КАЛИЯ  
С ПРИМЕНЕНИЕМ ДИЭТИЛАМИНА****Бобокулов Акбар Носирович**

*старший преподаватель Ташкентского химико-технологического института  
100011, Республика Узбекистан, г. Ташкент, улица Навои, 32  
E-mail: [kafedranmkt@mail.ru](mailto:kafedranmkt@mail.ru)*

**Эркаев Ақтам Улашев**

*профессор Ташкентского химико-технологического института  
100011, Республика Узбекистан, г. Ташкент, улица Навои, 32*

**Тоиров Зокир Каландарович**

*доцент Ташкентского химико-технологического института  
100011, Республика Узбекистан, г. Ташкент, улица Навои, 32*

**OBTAINING PROCESS RESEARCH OF POTASSIUM HYDROGENCARBONATE  
USING DIETHYLAMINE****Akbar Bobokulov**

*lecturer of Tashkent Chemical Technology Institute  
100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi st.,32*

**Aktam Erkayev**

*professor of Tashkent Chemical Technology Institute  
100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi st.,32*

**Zokir Toirov**

*assistant professor of Tashkent Chemical Technology Institute  
100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi st.,32*

**АННОТАЦИЯ**

Проведено исследование получения гидрокарбоната калия аминным способом, заключающееся в карбонизации растворов хлорида калия и диэтиламина с образованием суспензии, при охлаждении которой выпадают кристаллы гидрокарбоната калия. Установлены оптимальные параметры процесса:  $\Delta P=2-4$  кПа, температура –  $80^{\circ}\text{C}$ , продолжительность – 45 мин., мольное соотношение KCl: диэтиламин = 1:1. Получен продукт с содержанием основного вещества и выходом продукта не менее 95% и 95,6% соответственно. Изучены химический и минералогический состав, реологические свойства промежуточных растворов и суспензий в зависимости от технологических факторов.

**ABSTRACT**

Research of obtaining potassium hydrogencarbonate is conducted by the amine method consisting in carbonization of solutions of potassium chloride and diethylamine to form a suspension under the cooling of which crystals of potassium hydrogencarbonate precipitate. The optimal process parameters have been established:  $\Delta P = 2-4$  kPa, temperature -  $80^{\circ}\text{C}$ , duration - 45 min, molar ratio KCl: diethylamine = 1: 1. A product with the main substance content and a product yield of not less than 95% and 95,6%, respectively, has been obtained. The chemical and mineralogical composition, rheological properties of intermediate solutions and suspensions are studied depending on technological factors.

**Ключевые слова:** гидрокарбонат калия, хлорид калия, диэтиламин, карбонизация.

**Keywords:** potassium hydrogencarbonate; potassium chloride; diethylamine; carbonization.

Карбонат калия ( $K_2CO_3$ ) используется в производстве стекла, некоторых солей, фармацевтических препаратов и строительстве в качестве морозозащитной добавки.

Перспективы применения  $K_2CO_3$ , в особенности как бесхлорного калийного минерального удобрения, создают определенные условия организации его производства в Узбекистане. В настоящее время в Узбекистане отсутствует производство  $K_2CO_3$ , который, как правило, закупается в странах СНГ. В то же время в Узбекистане имеются разведанные достаточные запасы калийсодержащего сырья, который по технологическим, экономическим и, что особенно важно, рациональным уровням использования даст возможность получить собственный карбонат калия для обеспечения внутреннего и внешнего рынков потребления [5; 1]. Значительные запасы сильвинитовых руд, которые имеет Узбекистан на месторождении Тюбегатана, являются основанием для проведения научных и технологических исследований в области получения карбоната калия из хлорида калия.

Все существующие промышленные способы производства карбоната калия можно разделить на две группы. Первая группа схем основана на получении гидрокарбоната калия ( $KHCO_3$ ), подобно аммиачному способу [6; 7, с. 357] получения соды, и на карбонизации хлорида калия ( $KCl$ ) в присутствии различных алифатических аминов и их солей [9, с. 95; 10, с. 294].

Ко второй группе относится способ, который заключается в карбонизации электролитических щелочей, полученных электролизом гидроксида калия ( $KOH$ ) с последующей его карбонизацией в гидрокарбонат калия [10, с. 293]. Следует отметить, что при реализации указанной схемы могут возникнуть трудности, обусловленные проблемой использования хлора, который образуется по данной технологии. Производство гидроксида калия путем электролиза хлорида калия требует значительных затрат электроэнергии, а также характеризуется прямой зависимостью от потребления хлора. Эти факторы диктуют необходимость разработки новых эффективных способов получения щелочных соединений калия.

Рассмотрим подробно аминный способ получения карбоната калия. Проведенный аналитический обзор химических исследований в этой области показал, что большинство авторов характеризуют аминный способ получения карбоната калия как наиболее перспективный. Об этом говорит такой факт, что, начиная с 1950 года, в разных странах выдано значительное количество патентов, касающихся этого способа. Во многих патентах показано использование алифатических аминов первичного, вторичного и третичного ряда с температурой кипения менее или более  $100^\circ C$ . В качестве амина предлагается использование пиперидина  $C_5H_{10}NH$  и гексаметиленмина  $(CH_2)_6NH$ . Некоторые из них касаются одновременно получения гидрокарбоната калия и натрия из сильвинитов [3, с. 93].

Исходя из вышеизложенного, в данной работе были исследованы процессы получения гидрокарбоната калия аминным способом с помощью диэтиламина. Сущность его заключается в обработке раствора хлорида калия (1 моль) и диэтиламина (1 моль) диоксидом углерода под давлением  $\Delta P = 2-4$  кПа. При охлаждении образующегося раствора выпадает кристаллический гидрокарбонат калия, который отделяется от раствора хлорида диэтиламина, и из последнего регенерируется диэтиламин.

Процесс карбонизации проводили в политермическом реакторе в течение 45 мин. Оптимальная температура  $80^\circ C$  достигается в течение 25-35 мин. при  $\Delta P 2-4$  кПа. В отобранной пробе определяли содержание  $(C_2H_5)_2NH$  методом отгонки по Кьельдалю, содержание иона кальция устанавливали трилонометрическим методом, содержание иона хлора – аргентометрическим методом с использованием блока автоматического титрования БАТ-15. Содержание калия выявляли методом пламенной фотометрии.

Для определения оптимальных технологических условий осуществления контроля процесса и подбора насосов, перемешивающих устройств исследовались изменения pH, плотности и вязкости растворов и суспензий.

Измерение pH-системы проводили на иономере ЭВ-74, плотности – плотномером, а вязкости – ротационным вискозиметром [8, с. 1573], результаты которых представлены в табл. 4 и 5.

Для определения минералогического состава образцов проводили рентгенографический, микроскопический и термический анализы.

Идентификацию образцов устанавливали на основе дифрактограмм (рис. 1), которые снимали на аппарате XRD-6100 (Shimadzu, Japan), управляемом компьютером.

Применяли  $CuK_\alpha$ -излучение ( $\beta$ -фильтр, Ni, 1.54178; режим тока и напряжения трубки 30 mA, 30 kV) и постоянную скорость вращения детектора 4 град./мин. с шагом 0,02 град. ( $\omega/2\theta$ -сцепление), а угол сканирования изменялся от 4 до  $80^\circ$ . Для количественного определения авторы использовали комплекс программного обеспечения BGMN / Profex Rietveld (Doebelin & Kleeberg 2015) [4; 8]. Показано, что эта процедура позволяет определять состав из смеси кристаллических ингредиентов и оценивать статистическую ошибку, вытекающую из процедуры Ритвельда, в смеси веществ.

При проведении экспериментов ошибка не превышала 0,5%.

В табл. 1-3 приведены оптимальные параметры и химический состав полученных продуктов, выделенных из реакционной суспензии, и фильтрата при  $30^\circ C$ . Как показали полученные данные, с увеличением  $\Delta P$  от 2 до 4 кПа при одинаковой температуре  $80^\circ C$  и времени карбонизации 45 мин. степень осветления суспензии и влажность твердой фазы увеличиваются от 43,3 до 50,0% и от 4,9 до 22,2% соответственно.

Таблица 1.

## Технологические условия получения поташа

№	$\Delta P$ , кПа	Оптимальная температура, °С	Время карбонизации, мин.	Ж:Т	Степень осветления через 3 мин., %	Влажность твёрдой фазы, %	Выход продукта, %
1	4,0	80	45	4,63	50,0	22,2	95,6
2	2,0	80	45	3,57	43,3	4,9	95,5

В твёрдой фазе по сравнению с жидкой резко возрастает содержание К и  $\text{HCO}_3$  (табл. 2 и 3), что косвенно подтверждает высокий выход продукта (95,5-95,6%, табл. 1).

Таблица 2.

## Химический состав жидкой фазы

Номера опытов соответствуют нумерации таблицы 1	Содержание компонентов, мас. %.			
	$\text{CO}_3$	$\text{HCO}_3$	Cl	К
1	3,62	1,13	9,08	0,619
2	0,84	3,43	9,98	0,62

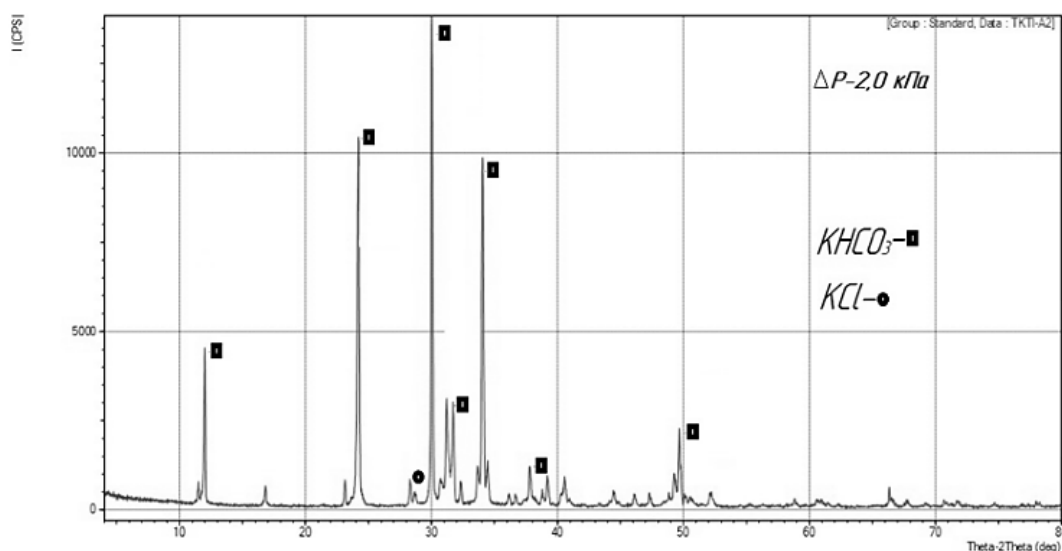
Таблица 3.

## Химический состав твёрдой фазы

Номера опытов соответствуют нумерации таблицы 1	Содержание компонентов, мас. %.			
	$\text{CO}_3$	$\text{HCO}_3$	Cl	К
1	3	40,26	8,86	36,67
2	3,6	48,8	1,68	36,67

Как показывают результаты рентгенофазового анализа (рис. 1), содержание бикарбоната калия в образце 1 составляет 89,74%, а хлорида калия – 10,26%.

В образце 2 эти показатели равны 95,15% и 4,75%, а в дифрактограмме более ярко выражены пики, характерные для гидратных соединений.



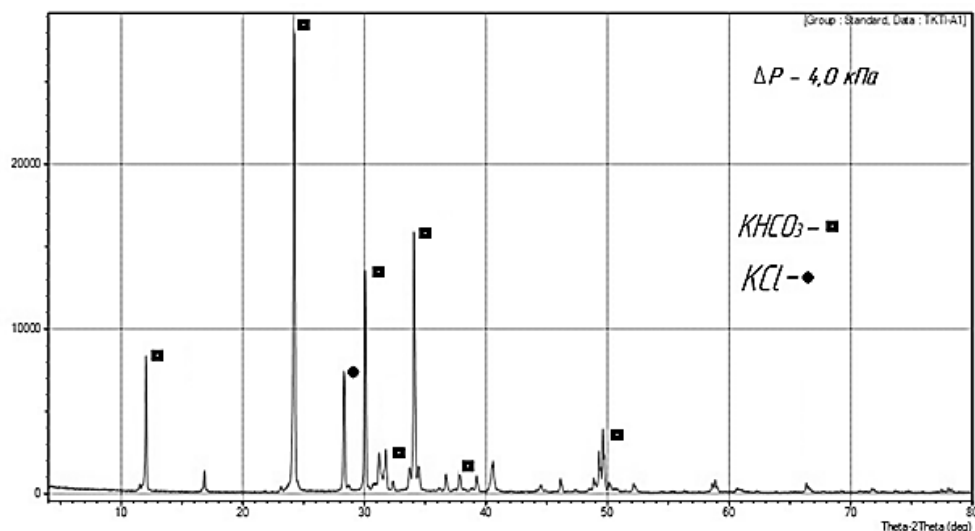
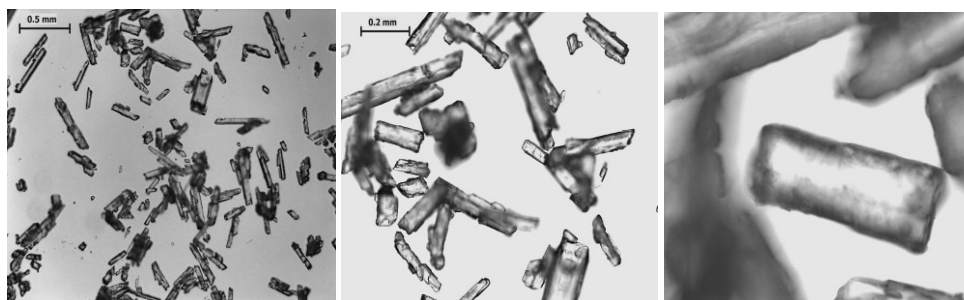


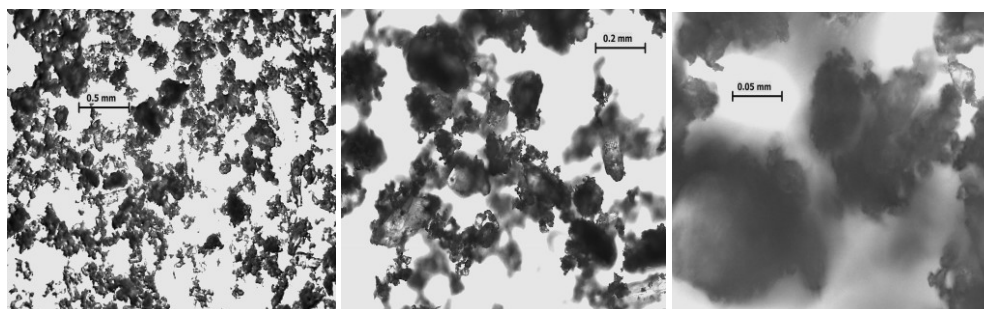
Рисунок 1. Рентгенограммы образцов гидрокарбоната калия. Номера образцов соответствуют нумерации табл. 1

Параметр	Значение	ЭСР
Образец - 1		
Калицинит / сумма	0.8974	0.0047
KCl/сумма	0.1026	0.0047
Образец - 2		
Калицинит / сумма	0.9515	0.0061
KCl/сумма	0.0475	0.002

Микроскопические анализы (рис. 2) продуктов показывают, что в составе образца 1 образуются иглообразные кристаллы, а во втором образце основная часть кристаллов представляет собой друзы.



Образец 1

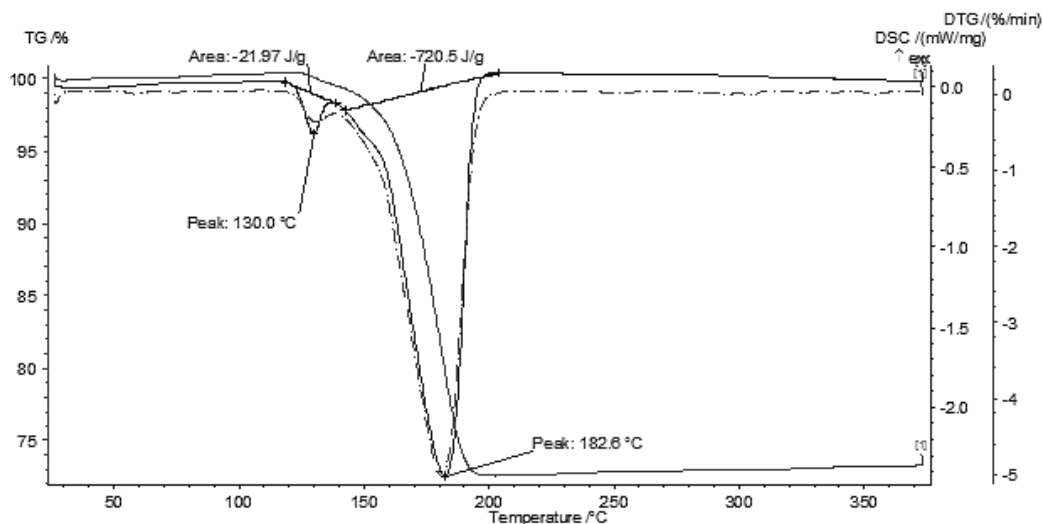


Образец 2

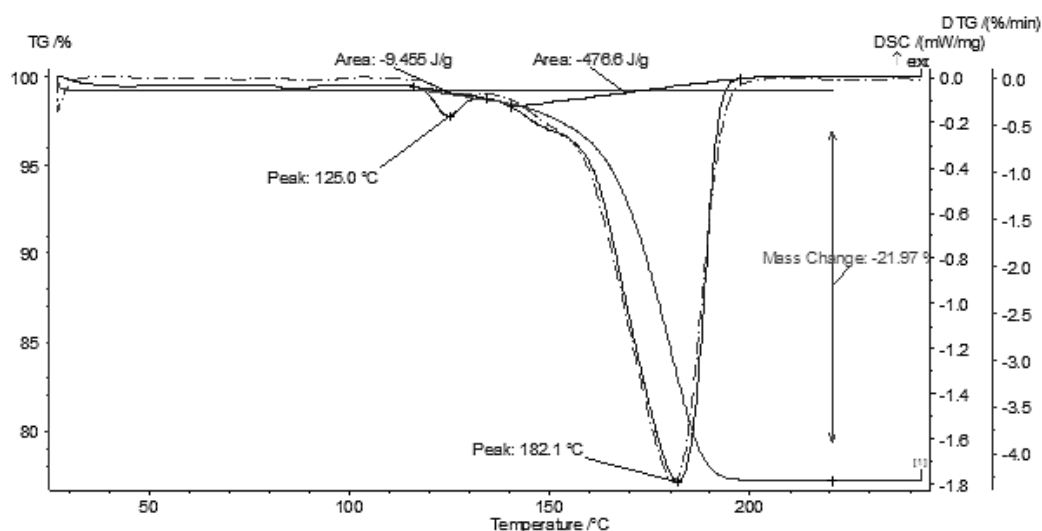
Рисунок 2. Микроснимки образцов гидрокарбоната калия. Номера образцов соответствуют номерам табл. 1

Термограмма образца (рис. 3а) показывает, что до температуры 120°C его состав не изменяется. При температуре 125,0°C происходит плавление образца (эндотермический процесс поглощения энергии  $\Delta Q = -9,45$  Дж/г), которое соответствует разложению кристаллогидрата карбоната калия. При  $T = 182,1^\circ\text{C}$  наблюдается эндотермический пик ( $\Delta Q = -476,6$  ж/г),

который связан с последующей деструкцией (разложением) бикарбоната калия с образованием карбоната калия и диоксида углерода, происходящей в одну стадию в интервале температуры 135-190°C. Потеря массы  $\Delta m = -22\%$  идет с максимальной скоростью – 4%/мин.



3а



3б

**Рисунок 3. Термограмма образцов гидрокарбоната калия**

Из термограммы образца (рис. 3б) следует, что максимум эндозффекта разложения кристаллогидратов перемещается к температуре 130°C с повышением поглощаемой энергии до  $a = -21,97$  Дж/г. Такая же картина соответствует второму эндозффекту, который соответствует разложению гидрокарбоната калия. Количество поглощаемой энергии достигает 20,5 Дж/г, что почти в 1,5 раза больше, чем в первом образце. Однако процесс происходит также в одну

стадию в интервале температуры 150-190°C с потерей массы  $\Delta m = 27\%$  при максимальной скорости 5%/мин.

Это объясняется тем, как показано при анализе рентгенограмм образцов, что во втором образце содержание гидрокарбоната калия и кристаллогидратов больше, чем в первом образце.

По данным табл. 4 со снижением соотношения Ж:Т, т. е. с увеличением гидрокарбоната калия в системе, рН увеличивается от 8,87 до 9,50, а с повышением температуры значение рН снижается.

Таблица 4.

**Изменения pH-фильтрата и суспензии гидрокарбоната калия в зависимости от соотношения Ж:Т и температуры**

№	Ж:Т	Температура, °С		
		20	40	60
$\Delta P = 2 \text{ кПа}$				
1	1:0	8,87	8,59	8,28
2	6:1	9,20	8,89	8,64
3	4:1	9,33	8,96	8,70
4	3:1	9,48	9,1	8,94
5	2:1	9,5	9,16	8,97
$\Delta P = 4 \text{ кПа}$				
6	1:0	9,80	9,50	9,15
7	6:1	9,65	9,24	8,85
8	4:1	9,92	9,53	9,10
9	3:1	9,97	9,57	9,16
10	2:1	10,01	9,62	9,20

Исследование реологических свойств показало, что при температуре 20°C вязкость системы увеличивается с уменьшением соотношения Ж:Т от 24,28 до 29,52 сПз (табл. 5).

Таблица 5.

**Реологические свойства суспензии**

Номера образцов соответствуют номерам таб. 4	Плотность, г/см <sup>3</sup> при температуре, °С			Вязкость, сПз, при температуре, °С		
	20	40	60	20	40	60
$\Delta P = 2 \text{ кПа}$						
1	1,015	1,006	1,00	24,28	8,90	3,30
2	1,021	1,041	1,059	28,09	10,07	3,46
3	1,024	1,04	1,057	29,44	10,78	3,62
4	1,024	1,04	1,061	25,36	12,78	3,83
5	1,028	1,044	1,061	29,52	12,86	4,04
$\Delta P = 4 \text{ кПа}$						
1	1,027	1,017	1,013	28,6	11,27	4,28
2	1,131	1,077	1,089	27,57	12,90	4,81
3	1,042	1,045	1,064	39,38	13,34	5,33
4	1,037	1,051	1,067	39,65	14,54	5,35
5	1,052	1,061	1,067	58,28	14,57	5,38

Повышение температуры снижает значения вязкости от 24,20 до 3,30 сПз при Ж:Т=1:0. Плотность системы с повышением соотношения Ж:Т до 1:0 снижается от 1,027 до 1,015 г/см<sup>3</sup> при 20°C. При одинаковых повышениях температуры и соотношений Ж:Т она увеличивается, особенно при низких значениях Ж:Т, что объясняется увеличением растворимости твердой фазы, которая обеспечивает увеличение плотности системы. Например, при Ж:Т=2:1 плотность увеличивается от 1,025 до 1,061 г/см<sup>3</sup>.

В изученных интервалах варьирования Ж:Т, температуры, продолжительности процесса карбонизации образуется подвижная масса, которая обеспечивает легкое протекание технологических стадий.

Таким образом, проведенные исследования показывают возможность получения карбонизацией хлорида калия гидрокарбоната калия с его содержанием не менее 95% и выходом более 95%.

**Список литературы:**

1. Исследование процесса получения карбоната калия / А. Н. Бобокулов и др. // Мат-лы 9-й междунар. науч. конф. «Горно-металлургический комплекс: достижения, проблемы и современные перспективы развития». – Навои: 2016. – 433 с.
2. Ковилис С.С. Техника измерения плотности жидкостей и твердых тел. – М.: Стандарт, 1969. – 70 с.

3. Получение соды и поташа из сильвинитов Карлюкского месторождения / С.А. Крашенинников // Химическая промышленность. – 1984. – № 2. – С. 93.
4. Практикум по физической химии / Н.К. Воробьев и др. – М.-Л.: Химия, 1964. – 384с.
5. Разработка получения поташа конверсией хлорида калия углеаммонийными солями / А. Бобокулов и др. // Технические и социально-экономические науки – важные вопросы в области Республики Узбекистан. – Ташкент: 2013. – Т. 1. – С. 26-27.
6. Технология кальцинированной соды: Учебник / О.Х. Панжиев и др. –Ташкент: 2017. – 187 с.
7. Эркаев А.У., Тоиров З.К. Пути повышения эффективности использования слабого печного газа в производстве кальцинированной соды // Тезисы докладов междунар. конф. по хим. технологии. – М.: 2007. – С. 357-358.
8. Doebelin N., Kleeberg R. (2015). Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN // Journal of applied crystallography, 48(5). P. 1573-1580.
9. Wasag T. Otrzymywanie potazu metoda aminowa z zastosowaniem dwuetyloaminy / [T. Wasag, T. Wasag, U. Siewielec, G. Poleszczuk] // Przemysl chemiczny. 1974. № 2. P. 94-97.
10. Wasag T. Zastosowanie amin do produkcji weglanow alkalicznych / T. Wasag, T. Wasag, G. Poleszczuk // Chemik. 1976. V. 29. № 9. P. 293-297.