

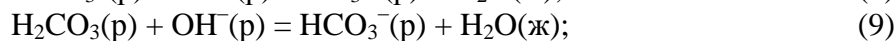
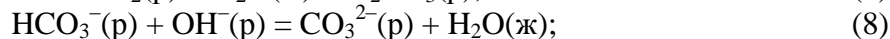
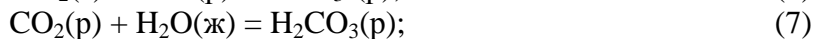
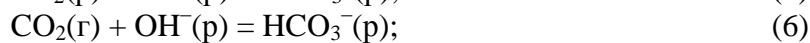
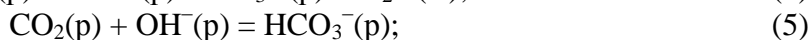
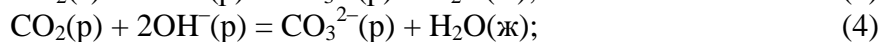
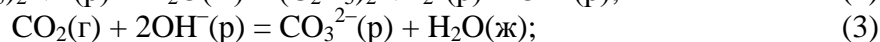
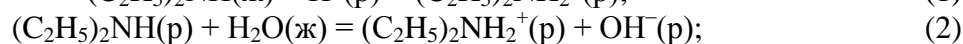
Панасенко В.В., Гринь Г.И., Лобойко В.А., Лавренко А.А., Кобзев А.В.

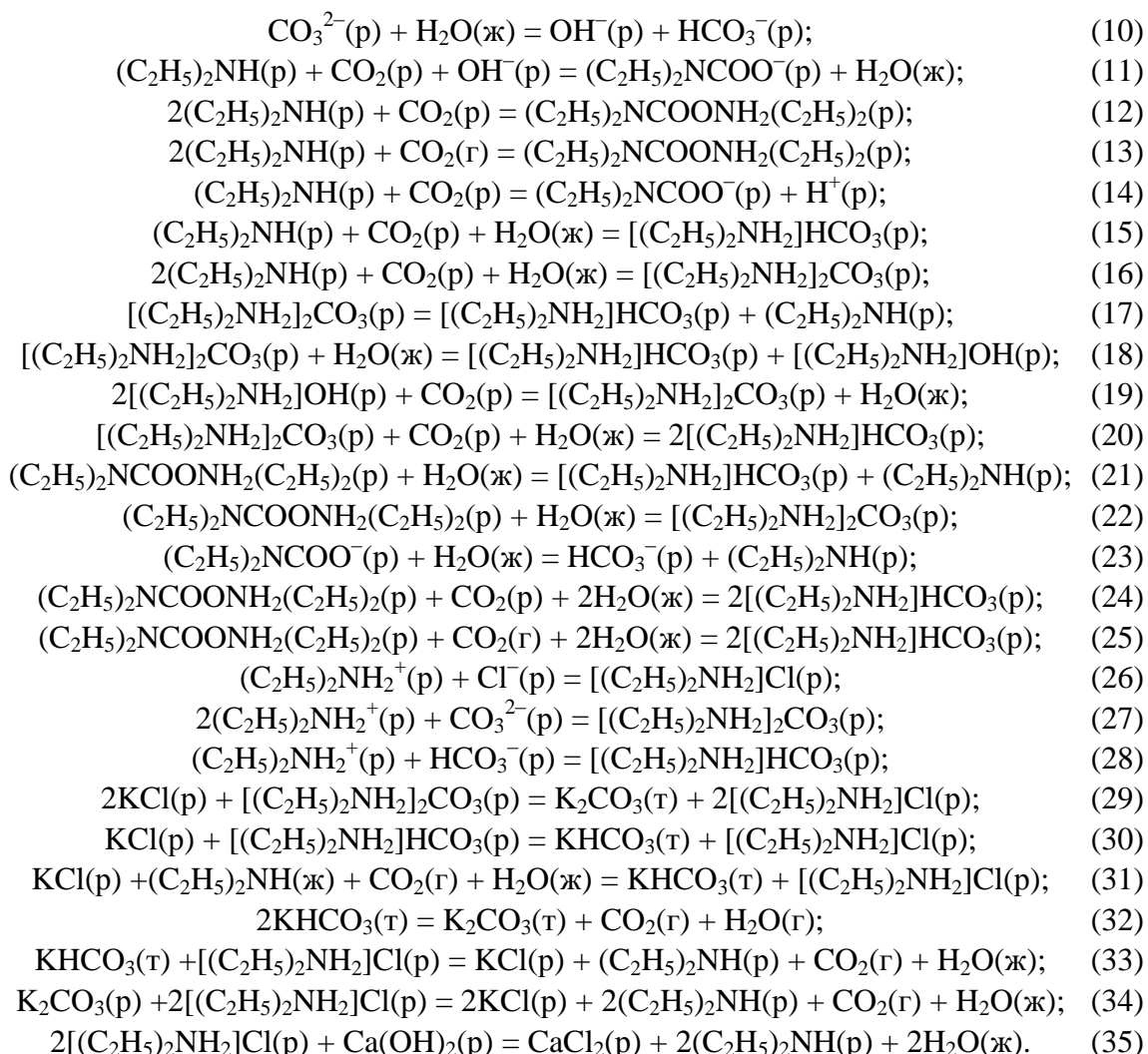
ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ТЕХНОЛОГИИ КАРБОНАТА КАЛИЯ

Введение. Карбонат калия (поташ) относится к числу многотоннажных химических продуктов и широко применяется в различных 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. Карбонат калия используют для очистки технологических газов от диоксида углерода и сероводорода [1, 2], он является бесхлорным калийным удобрением, пользующимся большим спросом на внутреннем и мировом рынках, эффективность которого особенно высока для кислых почв [3].

Постановка задачи. Правильное направление разработки химической технологии и ее создания практически невозможно без знания термодинамики реакций, лежащих в ее основе. Исследованиям процессов получения поташа из сильвинита, хлорида калия, содо-поташных растворов глиноземного производства за последние годы уделяется существенное внимание [4–10]. Согласно ранним представлениям, сформулированных С. Фаурфольтом и В. Лоудом [11, 12], о химизме абсорбции CO_2 водными растворами аммиака и этиламина применительно к технологии соды и поташа имеет место карбаматный механизм, который предполагает образование в карбонизируемом растворе промежуточных соединений – карбаматов с последующей их диссоциацией до гидрокарбонат-иона. Эти взгляды в последующем были развиты Э.К. Беляевым [13], В.П. Шапоровым [14], В.И. Молчановым [15] применительно к содовому производству, а к технологии поташа Т. Васонг [16]. Однако данных об энергии Гиббса и константе равновесия процесса получения карбоната калия из хлорида калия с применением диэтиламина (ДЭА) мало представлено в литературе, кроме того они носят неполный противоречивый характер, не учитывают неизотермичность химических реакций в процессе карбонизации, кальцинации и не принимают во внимание образование в растворе карбонат-ионов [4, 17]. Термодинамический анализ реакций, лежащих в основе технологии поташа, определение условий их протекания стало целью настоящих исследований.

Учитывая сходство механизма процесса карбонизации содовой и поташной технологии, его можно описать следующими возможными уравнениями химических реакций:





Расчет реакций производили с использованием программного комплекса «Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics» [18] и методик, приведенных в [19]. Исходными данными для расчетов служили термодинамические величины, рекомендованные КОДАТА, и справочные данные (табл. 1) [20–24]. В случае отсутствия литературных данных концентрации веществ принимали за единицу, а стандартные термодинамические константы веществ брали в кристаллическом состоянии.

Расчеты равновесия $(\Delta_r G_{T,K}, K_p)$ производили путем комбинирования уравнений возможных химических реакций на стадии карбонизации первоначально для процесса гидратации диоксида углерода в стандартном состоянии – реакции 5, 7–10, а затем для этих же реакций в температурном интервале от 298,15 до 333,15 К с шагом 5° К (табл. 2). Верхний предел температуры определяли температурой кипения ДЭА и температурой разложения его карбонатных солей в растворе.

Результаты и обсуждения. Как видно из (табл. 2, 3) реакции 5, 8, 9 термодинамически возможны во всем заданном интервале температур. Реакция 7 согласно расчетов имеет $\Delta_r G_{T,K}$ близкое к нулю, поэтому можно считать, что она имеет малую термодинамическую вероятность протекания.

Таблица 1 – Термодинамические данные веществ (ионов) в стандартном состоянии для расчета реакций

Вещество (ион)	$\Delta_f G_{298K}^0$, кДж/моль	$\Delta_f H_{298K}^0$, кДж/моль	$\Delta_f S_{298K}^0$, кДж/моль·К	$\Delta_f Cp_{298K}^0$, кДж/моль·К	Литературный источник
(C ₂ H ₅) ₂ NH(p)	72,89				[15, 19–22]
(C ₂ H ₅) ₂ NH(ж)	69,06	-103,87	0,116754		
(C ₂ H ₅) ₂ NH(г)		-71,16	0,3524		
(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ ⁺ (p)	9,62				
[(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂]Cl(p)	-121,55	-357,407	0,19098	0,157167	
[(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂]HCO ₃ (p)	-576,96				
[(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂] ₂ CO ₃ (p)	-508,36				
(C ₂ H ₅) ₂ NCOONH ₂ (C ₂ H ₅) ₂ (p)	-270,33				
(C ₂ H ₅) ₂ NCOO ⁻ (p)	-279,95				
[(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂]OH(p)	-147,94				
ОН(p)	-226,74	-229,99	-0,010878	-0,122601	
Cl ⁻ (p)	-131,45	-167,40	0,056565	-0,14659	
H ₂ O(г)	-228,93	-242,16	0,188994	0,033625	
H ₂ O(ж)	-237,52	-286,24	0,070015	0,075399	
KCl(кр)	-409,19	-436,49	0,08257	0,0513	
K ₂ CO ₃ (кр)	-1070,54	-1151,5	0,1555	0,11443	
KHCO ₃ (кр)	-999,98	-965,55	0,1155	0,0876	
CO ₂ (г)	-394,94	-393,51	0,213647	0,037135	
CO ₂ (p)	-386,57	-414,39	0,117739		
CO ₃ ²⁻ (p)	-528,65	-678,11	-0,056984	0,421876	
HCO ₃ ⁻ (p)	-586,55	-691,92	0,091211	0,009999	
H ₂ CO ₃ (p)	-624,06	-700,65	0,187712		
CaCl ₂ (кр)	-826,98	-795,79	0,104602	0,072846	
Ca(OH) ₂ (p)	-899,88	-1001,79	-0,066202		
CaCO ₃ (кр)	-1130,25	-1206,6	0,09171	0,083472	

Обозначения: $\Delta_f G_{T,K}^0$ – энергия Гиббса вещества, кДж/моль; $\Delta_f H_{T,K}^0$ – энтальпия вещества, кДж/моль; $\Delta_f S_{T,K}^0$ – энтропия вещества, кДж/моль·К; $\Delta_f Cp_{298K}^0$ – теплоемкость вещества при постоянном давлении, кДж/моль·К.

Таблица 2 – Изменение энергии Гиббса и константы равновесия процесса гидратации диоксида углерода в зависимости от температуры

№ реакции	Параметры	Температура, К							
		298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15	328,15	333,15
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5	$-\Delta_r G_{T,K}$	42,87	42,80	42,72	42,64	42,56	42,48	42,41	42,33
	K_p	$3,2 \cdot 10^7$	$2,3 \cdot 10^7$	$1,7 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^7$	$9,7 \cdot 10^6$	$7,3 \cdot 10^6$	$5,6 \cdot 10^6$	$4,3 \cdot 10^6$
7	$-\Delta_r G_{T,K}$	0,0050	0,0048	0,0045	0,0043	0,0040	0,0038	0,0035	0,0033
	K_p	1,0021	1,0019	1,0018	1,0017	1,0015	1,0014	1,0013	1,0012

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
8	$-\Delta_r G_{T,K}$	22,37	22,04	21,70	21,36	21,03	20,69	20,35	20,02
	K_p	$8,3 \cdot 10^3$	$6,2 \cdot 10^3$	$4,7 \cdot 10^3$	$3,6 \cdot 10^3$	$2,8 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^3$
9	$-\Delta_r G_{T,K}$	42,87	42,79	42,71	42,64	42,56	42,48	42,40	42,32
	K_p	$3,2 \cdot 10^7$	$2,3 \cdot 10^7$	$1,7 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^7$	$9,7 \cdot 10^6$	$7,3 \cdot 10^6$	$5,6 \cdot 10^6$	$4,3 \cdot 10^6$
10	$\Delta_r G_{T,K}$	22,37	22,04	21,70	21,36	21,03	20,69	20,35	20,02
	K_p	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,110^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$

Обозначения: $\Delta_r G_{T,K}$ – энергия Гиббса реакции, кДж/моль; K_p – константа равновесия реакции.

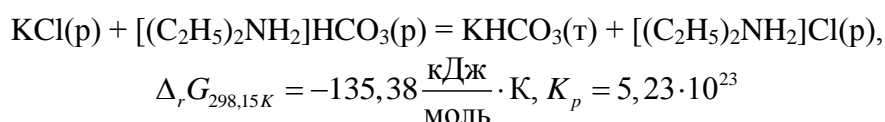
Таблица 3 – Величины $\Delta_r G_{298,15K}$, K_p и $\Delta_r H_{298,15K}$ химических реакций технологии карбоната калия

№ реакции	$\Delta_r G_{298,15K}$, кДж,моль	K_p	$\Delta_r H_{298,15K}$, кДж,моль	Литературный источник
1	-59,44	$2,59 \cdot 10^{10}$		
2	-52,49	$1,57 \cdot 10^7$		[15]
3	-57,53	$1,2 \cdot 10^{10}$	-110,85	
4	-65,25	$2,71 \cdot 10^{11}$	-89,98	
5	-42,87	$3,26 \cdot 10^7$	-47,54	
6	-35,16	$1,45 \cdot 10^9$	-68,42	
7	-0,0050	1,0021	-0,02	
8	-22,37	$8,33 \cdot 10^3$	-42,44	
9	-42,87	$3,26 \cdot 10^7$	-47,52	
10	22,37	$1,2 \cdot 10^{-4}$	42,44	
11	-203,79	$5,06 \cdot 10^{-3}$		[15]
12	-29,54	$1,49 \cdot 10^3$		[15]
13	-21,17	$5,11 \cdot 10^3$		[15]
14	33,73	$1,23 \cdot 10^{-10}$		[15]
15	-25,76	$3,25 \cdot 10^4$		[15]
16	-30,05	$1,84 \cdot 10^3$		[15]
17	4,29	0,18		[15]
18	20,98	$2,1 \cdot 10^{-4}$		[15]
19	-63,43	$1,29 \cdot 10^{11}$		
20	-21,47	$5,77 \cdot 10^3$		[15]
21	3,78	0,22		[15]
22	-0,51	1,23		[15]
23	3,81	0,21		[15]
24	-21,98	$7,09 \cdot 10^3$		[15]
25	-13,61	$2,42 \cdot 10^4$		[15]
26	0,28	0,89		[15]
27	1,05	0,65		[15]
28	-0,03	1,01		[15]
29	13,1	$5,06 \cdot 10^{-3}$		
30	-135,38	$5,23 \cdot 10^{-3}$		
31	-148,94	$1,24 \cdot 10^{-10}$		
32	305,55	$2,93 \cdot 10^{-54}$		
33	221,63	$1,48 \cdot 10^{-39}$		
34	-3,83	4,68		
35	-43,63	$4,4 \cdot 10^7$		

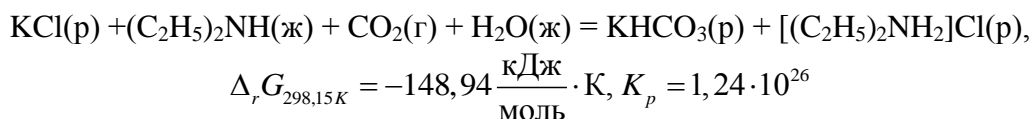
Обозначения: $\Delta_r H_{T,K}$ – энтальпия реакции.

Анализ данных, представленных в (табл. 2, 3), показывает, что реакции 1, 3–9, 19, 30, 31, 34, 35 протекают в стандартных условиях. С увеличением температуры возможно протекание реакций гидратации диоксида углерода 3 – 9, кальцинации гидрокарбоната калия 32, 33. Результаты вычислений величин $\Delta_r G_{298,15K}$ и K_p реакции 29 непосредственного получения из хлорида калия, ДЭА и диоксида углерода карбоната калия сразу в кристаллическом виде свидетельствуют о том, что несмотря на образования в растворе значительного количества карбонат-ионов реакция 29 термодинамически невозможна.

Из полученных расчетным путем величин энергии Гиббса и константы их равновесия возможных реакций при $\Delta_r G_{T,K} < 0$, процесс карбонизации с образованием гидрокарбоната калия протекает по следующему наиболее вероятному механизму. Он включает образование карбамата ДЭА по реакциям 1, 2, 11–13, 15, 16, его гидролиза по реакциям 21–23 с получением в растворе гидрокарбонат и карбонат-ионов. Одновременно имеется большая вероятность прохождения реакций 3–9 гидратации диоксида углерода при температурах от 298,15 до 333,15 К. По мере накопления в растворе гидрокарбонат – ионов протекает реакция (30) образования гидрокарбоната калия сразу в кристаллическом виде



и реакция (31) прямого взаимодействия жидкого ДЭА с газообразным диоксидом углерода в растворе



Исследования реакций 32, 33 и 34 на стадии кальцинации, а также реакции 35, протекающей при регенерации амина гидроксидом кальция, представляют практический интерес для определения области температур термического разложения гидрокарбоната калия с образованием карбоната калия и позволяет сделать выводы относительно возможных побочных реакций 33 и 34.

Величины энергии Гиббса и константы равновесия реакции кальцинации 32 соответственно $\Delta_r G_{T,K} = 305,55$ кДж/моль, $K_p = 2,93 \cdot 10^{-54}$ для исследуемой температуры показывают ее неосуществимость. Однако с возрастанием температуры равновесие реакции смещается вправо в сторону образования карбоната калия (табл. 4, рисунок 1).

Таблица 4 – Изменение энергии Гиббса и константы равновесия реакции 32 в зависимости от температуры

Параметр	Температура, К									
	418,15	428,15	438,15	448,15	458,15	468,15	478,15	488,15	498,15	510,15
$\Delta_r G_{T,K}$	8,83	5,56	2,29	-0,98	-4,24	-7,52	-10,79	-14,06	-17,33	-21,25
K_p	$7,8 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-1}$	$5,3 \cdot 10^{-1}$	1,30	3,05	6,90	$1,5 \cdot 10^1$	$3,2 \cdot 10^1$	$6,5 \cdot 10^1$	$1,5 \cdot 10^2$

Таблица 5 – Изменение энергии Гиббса и константы равновесия реакций 33 и 34 (рисунок) в зависимости от температуры

Номер реакции, параметр	Температура, К										
	298,15	308,15	318,15	328,15	338,15	348,15	358,15	368,15	378,15	388,15	
33	$\Delta_r G_{T,K}$	21,28	15,97	10,66	5,35	0,04	-5,27	-10,58	-15,90	-21,21	-26,52
	K_p	$1,87 \cdot 10^{-4}$	$1,96 \cdot 10^{-3}$	$1,78 \cdot 10^{-2}$	$1,41 \cdot 10^{-1}$	$9,87 \cdot 10^{-1}$	6,18	$3,50 \cdot 10^1$	$1,80 \cdot 10^2$	$8,50 \cdot 10^2$	$3,71 \cdot 10^3$
34	$\Delta_r G_{T,K}$	-3,83	-11,18	-18,53	-25,88	-33,23	-40,58	-47,93	-55,28	-62,64	-69,99
	K_p	4,68	$7,85 \cdot 10^1$	$1,10 \cdot 10^3$	$1,32 \cdot 10^4$	$1,36 \cdot 10^5$	$1,23 \cdot 10^6$	$9,80 \cdot 10^6$	$6,99 \cdot 10^7$	$4,49 \cdot 10^8$	$2,62 \cdot 10^9$

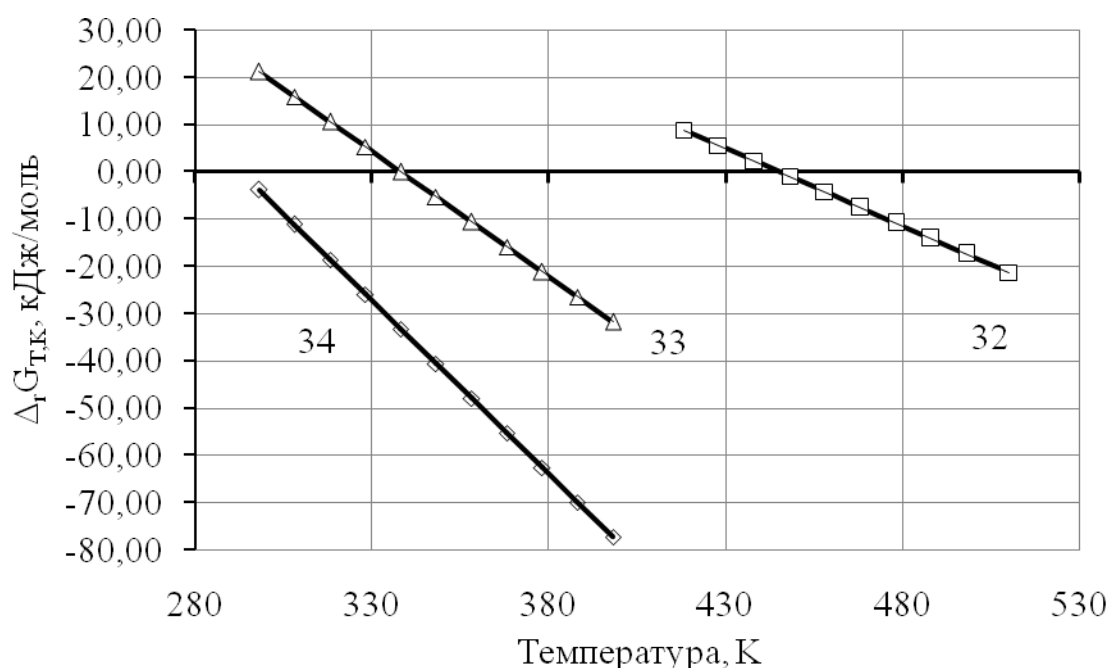


Рисунок 1 – Зависимость энергии Гиббса от температуры реакций 32, 33 и 34.

Обработка полученных данных (табл. 4, 5) методами математической статистики с использованием прикладных программ позволила получить эмпирические зависимости изменения $\Delta_r G_{T,K}$ реакции кальцинации KHCO_3 , взаимодействия KHCO_3 и K_2CO_3 с $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ от температуры (реакции 32–34) соответственно $\Delta_r G_{T,K} = -0,327 \cdot T + 145,56$; $\Delta_r G_{T,K} = -0,5311 \cdot T + 179,64$; $\Delta_r G_{T,K} = -0,7351 \cdot T + 215,35$. Решением найденных зависимостей определена температура начала реакций. Расчетная температура начала образования карбоната калия для реакции 34 равна 445,15 К (172 °С), для реакций 33 и 34 – соответственно 339,15 К (66 °С) и 293,15 К (20 °С). Величина коэффициента корреляции для полученных зависимостей $R^2 = 1$ свидетельствует об их адекватности результатам вычислений.

Процесс регенерации определяет возможность циклического использования ДЭА аналогично тому, как это происходит в замкнутом цикле использования аммиака в производстве соды. Представленные в табл. 3 данные свидетельствуют, что реакция ре-

генерації ДЕА із N,N-діетиламмонія хлориду гідроксидом кальція оборотима і протікає з помітною швидкістю уже при стандартній температурі 298,15 К ($\Delta_r G_{T,K} = -43,62$ кДж/моль, $K_p = 4,4 \cdot 10^7$).

Висновки

Методами термодинамічного аналізу встановлено залежності енергії Гіббса і константи рівноваги від температури для процесу гідратації діоксида вуглецю. Визначено, що реакції гідратації діоксида вуглецю з утворенням гідрокарбонат- і карбонат-іонів в розчині термодинамічно можливі в інтервалі температур від 298,15 до 333,15 К.

Показано, що утворення кристалічного карбонату калію безпосередньо із розчинів хлориду калію, діетиламіну і діоксида вуглецю термодинамічно неможливо.

Представлено найбільш ймовірний механізм процесу карбонізації з утворенням гідрокарбонату калію одразу в кристалічному вигляді.

Отримано емпіричні залежності енергії Гіббса від температури для процесу кальцинації KHCO_3 . Розв'язком знайдених залежностей більш точно визначено температуру початку реакції утворення K_2CO_3 із KHCO_3 , що становить 445,15 К (172 °С) і температура взаємодії KHCO_3 з $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ і K_2CO_3 з $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$, яка відповідно становить 339,15 К (66 °С) і 293,15 К (20 °С).

Встановлено, що реакція регенерації ДЕА із N,N-діетиламмонія хлориду гідроксидом кальція оборотима і протікає з помітною швидкістю уже при стандартній температурі 298,15 К.

Література

1. Kathryn S. Recent developments in solvent absorption technologies at the CO_2 [Текст] / [S. Kathryn, U.G. Ash Khana, Micheal Simionia et al.] // Energy Procedia. – 2009. – № 1. – С. 1549–1555.
2. Eisa O. Thermodynamic study of hot potassium carbonate solution using Aspen Plus [Текст] / O. Eisa, M. Shuhaimi // World Academy of Science, Engineering and Technology. – 2010. – № 8. – С. 704–708.
3. Обзор рынка карбоната калия [Электронный ресурс]. Режим доступа http://www.infomine.ru/otchets/ru_potash.pdf.
4. Зубарев М.П. Фазовые равновесия в системе K^+ , Na^+ , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$ // Cl^- , HCO_3^- – H_2O : дис. кандидата хим. наук: 02.00.01 [Текст] / Зубарев Михаил Павлович. – Пермь, 2000. – 191 с.
5. Пат. 5449506 US, МКИ C01D 7/00. Process for producing potassium carbonate [Текст] / William W., Thomas E., James M., assignor to K-Technologies Inc., Mulberry, Fla; Application 06.06.1994; Published 12.09.95.
6. Пат. 19730573 B4, DE, МКИ C01D 7/07. Verfahren zur vollautomatischen Regelung der Karbonisierung von Kalilauge zu Pottaschelauge [Текст] / Honigschmid-Grossich, Niederkassel., Degussa AG, 40474 Dusseldorf; Anmeldetag 21.01.99; Offenlegungstag 06.10.05.
7. 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 [Текст] /

Steindl Roman Dipling, Gumpinger Franzing, assignor to SF SoepenberG Compag GmbH; Application 04.07.05; Published 10.01.07.

8. Пат. 7514060 US, МКИ C01D 7/12. Porous potassium carbonate having special pore structure and method for its production [Текст] / Hachiro Hirano, Yasunori Yamaguchi, Minako Okamura, assignor to Asahi Glass Company, Limited, Tokyo (JP); Application 30.12.04; Published 07.04.09.

9. Пат. 101538056 (A) CN, МКИ C01D7/12; C01D7/00. Technical method for producing potassium carbonate by ion exchange method [Текст] / Hongyan Liu, Bin Zhao, Baisong Hu, Jingli Zhao, assignor to Univ Hebei Technology; Application 30.04.09; Published 23.09.09.

10. Квас А. Перспективы для калийных проектов в Украине, 2010. [Электронный ресурс]. Режим доступа <http://h.ua/story/256186/>.

11. Faurholt C. Über die Prozesse $\text{NH}_2\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ und $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$ // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. – 1922. – В. 120. – С. 85–92.

12. V. Loud, C. Faurholt. Dansk. Tidss. Farm., 22, 1948. – 109 с.

13. Беляев Э.К. Термодинамическое изучение процесса карбонизации аммонизированного рассола в производстве кальцинированной соды [Текст] / Э.К. Беляев, В.М. Томенко // Сборник научных трудов НИОХИМ. Химия и технология производств основной химии. – Харьков: НИОХИМ, 1975. – Т.60. – 114 с.

14. Шапорев В.П. Термодинамическое изучение процесса карбонизации аммонизированного рассола в производстве кальцинированной соды [Текст] / В.П. Шапорев, В.М. Титов // Вестник Харьковского Государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ, 1999. – Вып.85. – С. 123–129.

15. Молчанов В.И. Термодинамика процесса карбонизации в содовом производстве [Текст] / В.И. Молчанов, В.А. Панасенко, Н.В. Марков, И.С. Тулупов. // Сб. научных трудов НИОХИМ. Химия и технология производств основной химической промышленности. – Харьков: НИОХИМ, 2001. – Т. 72. – С. 10–21.

16. Wasag T. Zastosowanie amin do produkcji weglanow alkalicznych. Mechanizm procesu karbonizacji wodnych roztworow dwuetyloaminy zawierajacych chlorek potasowy [Текст] / T. Wasag, G. Poleszczuk. // Prace naukowe politechniki Szczecinskiej. – 1977. – N. 86. – Р. 51–58.

17. Панасенко В.В. Растворимость в системе $\text{KHCO}_3-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ при 30 °С [Текст] / В.В. Панасенко, Г.И. Гринь, С.А. Мазунин, В.А. Панасенко // Журнал неорганической химии. – Москва, 2012. – Т. 57, № 2. – С. 330–333.

18. Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics [Электронный ресурс]. Режим доступа <http://www.crct.polymtl.ca/fact/>.

19. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций [Текст] / В.А. Киреев. – М., Химия, 1975. – 535 с.

20. Карапетьянц М.Х. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ [Текст] / М.Х. Карапетьянц, М.Л. Карапетьянц. – М.: Химия, 1968. – 469 с.

21. Термодинамические свойства индивидуальных веществ [Текст]: справочное издание в 4-х т. / Ин-т высоких температур АН СССР, Гос. ин-т прикладной химии АН СССР; отв. ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1978 – 1982 с.

22. Моисеев Г.К. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА.OWN) [Текст]

/ Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин, Л.А. Маршук, Н.И. Ильиных. – Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 230 с.

23. Д. Стал. Химическая термодинамика органических соединений [Текст] / Д. Стал, Э. Вестрам, Г. Зинке. – М.: Мир, 1971. – 807 с.

24. Лидин Р.А. Константы неорганических веществ [Текст] / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко. – М.: Дрофа, 2006. – 685 с.

УДК 661.311:536.7

Панасенко В.В., Гринь Г.І., Лобойко В.О., Лавренко А.О., Кобзев О.В.

ТЕРМОДИНАМІКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ В ТЕХНОЛОГІЇ КАРБОНАТУ КАЛІЮ

Методами термодинамічного аналізу встановлено залежності енергії Гіббса та константи рівноваги від температури для процесу гідратації діоксиду вуглецю. Представлений найбільш вірогідний механізм процесу карбонізації з утворенням гідрокарбонату калію відразу в кристалічному вигляді. Визначено температуру початку реакції кальцинації, що становить 445,15 К (172 °С) і температуру взаємодії KHCO_3 з $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ та K_2CO_3 з $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$, яка відповідно становить 339,15 К (66 °С) та 293,15 К (20 °С). Встановлено, що реакція регенерації діетиламіну з N,N-діетиламмонія хлориду гідроксидом кальцію зворотна і протікає з помітною швидкістю вже при стандартній температурі 298,15 К.

Panasenko V.V., Gryn G.I., Loboyko V.A., Lavrenko A.A., Kobzev A.V.

THERMODYNAMICS OF CHEMICAL REACTIONS IN POTASSIUM CARBONATE TECHNOLOGY

Methods of thermodynamic analysis showed dependence of Gibbs energy and equilibrium constants on temperature for the process of carbon dioxide hydration. Presented the most probable mechanism of the carbonization process with the formation of potassium bicarbonate immediately in crystalline form. Early reaction temperature detected for calcination of K_2CO_3 KHCO_3 , which is 445,15 K (172 °C) and interaction temperature of KHCO_3 with $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ and of K_2CO_3 with $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$, which are 339,15 K (66 °C) and 293,15 K (20 °C). Using respectively it was established that regeneration reaction of Dea from N,N-diethylammonium chloride calcium hydroxide was reversible and takes place at a substantial rate already at standard temperature of 298,15 K.