



ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ БЕСХЛОРНЫХ КАЛИЙНЫХ СОЛЕЙ ИЗ ХЛОРИДА КАЛИЯ В ПРИСУТСТВИИ ДИЭТИЛАМИНА

¹Вафоев М.М., ¹Хакимов С.С.,

²Эркаев А.У.,

²Бобокулов А.Н., ²Эркаева Н.А.,

²Тўракулов Б.Б.

¹АО" Навоiazот"

²Ташкентский химико-технологический институт,

Аннотация: бесхлорные калийные соли, такие как карбонат калия (K_2CO_3), сульфат калия (K_2SO_4) и дигидрофосфат калия (KH_2PO_4), являются востребованными продуктами химической промышленности, сельского хозяйства, пищевой, фармацевтической и электронной отраслей. Традиционные технологии их получения характеризуются высокой энергоёмкостью, использованием концентрированных минеральных кислот и образованием значительных количеств побочных продуктов, прежде всего хлороводорода. В связи с этим особый интерес представляет разработка ресурсосберегающих и экологически безопасных технологий получения бесхлорных калийных соединений.

Ключевые слова: бесхлорные калийные соли, карбонат калия, сульфат калия, дигидрофосфат калия, хлорид калия, диэтиламин, термодинамический анализ, энергия Гиббса, энтальпия, ресурсосберегающие технологии.

Современное развитие химической промышленности характеризуется устойчивым ростом спроса на высокочистые бесхлорные калийные соли, применяемые в производстве комплексных минеральных удобрений, специальных химических реагентов, стекольной промышленности, электронике, фармацевтике и пищевой индустрии [1–



9]. Особую ценность представляют карбонат калия, сульфат калия и дигидрофосфат калия, обладающие высокой растворимостью, низким содержанием хлорид-ионов и широким спектром промышленного применения [4–10].

В мировом производстве основным калийсодержащим сырьём остаётся хлорид калия, запасы которого значительно превышают объёмы других калийных минералов [7,8]. Однако непосредственное использование KCl в производстве удобрений ограничено отрицательным воздействием хлоридов на ряд сельскохозяйственных культур. Поэтому во многих странах ведутся исследования по разработке технологий получения бесхлорных калийных соединений путём химической конверсии хлорида калия [7,11,13].

Классические методы получения сульфата калия основаны на мангеймском процессе, предусматривающем взаимодействие хлорида калия с концентрированной серной кислотой при температурах выше 600 °С. Несмотря на широкое промышленное распространение, данный процесс характеризуется высокой энергоёмкостью, интенсивной коррозией оборудования и образованием значительных количеств газообразного хлороводорода [11,13-14]. Аналогичные недостатки присущи и традиционным технологиям получения карбоната калия и монокалийфосфата, основанным на кислотной конверсии или использовании дорогостоящего сырья [12–16].

В последние годы большое внимание уделяется разработке альтернативных технологий, основанных на применении органических аминов в качестве промежуточных реагентов. Наиболее перспективным является использование диэтиламина, который способен образовывать устойчивые гидрокарбонатные, хлоридные, сульфатные и фосфатные комплексы, существенно изменяющие направление фазовых равновесий в многокомпонентных водно-солевых системах [16,17]. Благодаря этому



становится возможным проведение процессов при значительно более низких температурах, снижение энергозатрат и организация замкнутого цикла с регенерацией амина.

Исследования Панасенко, Гриня, Мазунина и их научной школы посвящены изучению растворимости, фазовых равновесий и физико-химических свойств систем $K^+-(C_2H_5)_2NH_2^+-HCO_3^--Cl^--H_2O$, а также закономерностей выделения гидрокарбоната калия и регенерации диэтиламина [16–19]. Полученные ими результаты стали теоретической основой для разработки новых аминных технологий получения бесхлорных калийных солей.

Полученные термодинамические данные были систематизированы в виде таблиц стандартных термодинамических функций и графических зависимостей изменения энергии Гиббса от температуры для всех исследованных реакций. Достоверность расчётных результатов оценивали путём сопоставления с опубликованными литературными данными и экспериментальными исследованиями процессов получения бесхлорных калийных солей, выполненными отечественными и зарубежными авторами [20–22; 30–33].

Полученные результаты послужили основой для определения наиболее термодинамически выгодных маршрутов синтеза карбоната калия, сульфата калия и дигидрофосфата калия, а также для разработки научно обоснованных рекомендаций по совершенствованию аминной технологии получения бесхлорных калийных солей.

На первом этапе исследования был выполнен термодинамический анализ реакций получения гидрокарбоната и карбоната калия в системе $KCl-NH_3-CO_2-H_2O$, а также в присутствии диэтиламина. Всего рассмотрены реакции №1–14, характеризующие традиционную аммиачную технологию, и реакции №16–19, описывающие аминный способ получения карбонатов калия.



Результаты расчётов показали, что реакции образования гидрокарбоната калия из хлорида калия и гидрокарбоната аммония (реакция 1) являются термодинамически выгодными при повышенных температурах, поскольку стандартная энергия Гиббса имеет отрицательное значение ($\Delta G^{\circ}_{298} = -47,80 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Напротив, прямое образование карбоната калия из карбоната аммония (реакция 2) сопровождается положительным значением ΔG° , что указывает на меньшую термодинамическую вероятность процесса при стандартных условиях.



является эндотермической ($\Delta H^{\circ} = 89,08 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) и протекает преимущественно при повышении температуры. Это подтверждается уменьшением энергии Гиббса при нагревании, что соответствует промышленным условиям получения поташа. Наиболее существенные преимущества выявлены для процессов, протекающих в присутствии диэтиламина.

Научная новизна исследования заключается в том, что впервые выполнена комплексная сравнительная термодинамическая оценка 19 возможных реакций получения бесхлорных калийных солей из хлорида калия в присутствии диэтиламина. На основании расчётов изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса определены наиболее энергетически выгодные маршруты синтеза карбоната калия, сульфата калия и дигидрофосфата калия, что создаёт теоретическую основу для разработки энергоэффективной и ресурсосберегающей технологии промышленного производства бесхлорных калийных солей.

Литературы



1. Печковский В.В., Пинаев Г.Ф., Дзюба Е.Д., и др. Технология калийных удобрений. – Минск, "Вышэйшая школа", 1978, 330с. 6
2. Калийли тузлар ишлаб чиқариш назарияси ва технологик ҳисоблари [Матн] : дарслик / А.У. Эркаев, А.М. Реймов, М.Ш. Адилова, А.Н. Бобокулов, Н.А. Улашева. Биринчи китоб. – Тошкент: «Faylasuflar» нашриёти, 2023. –504 б.
3. Калийли тузлар ишлаб чиқариш назарияси ва технологик ҳисоблари [Матн] : дарслик / А.У. Эркаев, А.М. Реймов, М.Ш. Адилова, А.Н. Бобокулов, Н.А. Улашева. Иккинчи китоб. – Тошкент: «Ўзбекистон файласуфлари миллий жамияти» нашриёти, 2024. –296 б
4. Эркаев А.У., Бобокулов А.Н., Тоиров З.К., Дормешкин О.Б. Физико-химические и технологические основы получения поташа на основе местных сырьевых материалов: монография/ Ташкентский химико- технологический институт – Ташкент, 2021. – 127 с.
5. Эркаев А.У., Бобокулов А.Н., Эшметова Д.З., Гаврилюк А.Н. Совершенствование технологии получения сульфата калия аминным методом: монография / Ташкентский химико-технологический институт – Ташкент, 2024. – 152 с.
6. A. Reymov, M. Ayimbetov, R. Qurbaniyazov Mineral o'g'itlar texnologiyasi . Darslik. « Bilim ». Nukus. 2019, 226 b.
7. Грабовенко В.А., Производство бесхлорных калийных удобрений- Л.: Химияб 1987г.
8. Титков С.Н., Мамедов А.И., Соловьев Е.И. Обогащение калийных руд. – М.: Недра, 1982. – 216с.
9. G'afurov K. Mineral o'g'itlar va tuzlar texnologiyasi. – Т.: 2007. -250b.
10. Комендо И.Ю., Разработка технологии получения калия дигидрофосфата особой чистоты для лазерной техника. Авторефератю «Курчатовский университет» Москва-2018.



11. Позин М.Е. Технология минеральных солей. В 2-х т.- Л.: Химия, 1974. – 791с.
12. Patent № 5449506 Process for producing potassium carbonate // William W. Berry; Thomas E. Baroody; James M. Crawford, 12.09.1995. – 18р.
13. Ткач Г.А., Шапорев В.П., Титов В.М. Производство соди по малоотходной технологии. Харьков. ХГПУ, 1998. – 346-347с.
14. Крашенинников С.А. «Технология соды», учебное пособие для ВУЗов, М., «Химия», 1988 г, с 304.
15. Patent № US 5449506 Process for producing potassium carbonate William W. Berry; Thomas E. Baroody; James M. Crawford Sep. 12, 1995. - 25р.
16. Панасенко В.В., Гринь Г.И., Лобойко В.А., Лавренко А.А., Кобзев А.В. Термодинамика химических реакций в технологии карбоната калия // Інтегровані технології та енергозбереження 1.2012. – 28-36с.
17. В.В. Панасенко., Г.И. Гринь. , В.А. Панасенко., С.А. Мазунин, Особенности исследования растворимости в четверной взаимной системе $(C_2H_5)_2NH_2 + , K+ // HCO_3^- , Cl^- - H_2O$ ПРИ $30^{\circ}C$ // Вестник пермского университета. Вып. 2(22) 2016. – 41-54с.
18. Панасенко В.В., Гринь Г.И., Мазунин С.А. Фазовые равновесия в тройной системе $KCl-(C_2H_5)_2NH_2Cl - H_2O$ при $30^{\circ}C$. Вестник НТУ «ХПИ», Харьков, 2010. № 11. С. 103–107.
19. Закономерности процесса отгонки диэтиламина из водного раствора хлорида кальция / В. А. Панасенко [и др.] // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. Белгород, 2013. № 2. С. 144 –148.
20. Mazunin S.A., Chechulin V.L., Frolova S.I., Kistanova N.S. Technology of Obtaining of Potassium Dihydro-phosphate in the System with Salting-Out// Russian Journal of Applied Chemistry. 2010. Vol.82. №9,p. 1690-1697.



21. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. - 408 с
22. Lide David R. (ed.) CRC Handbook of Chemistry and Physics 90 Edition. — NewYork, 2009. — 2760 p
23. Patent № FAP 02296 Kaliy karbonat olish usuli, Erkayev A, Boboqulov A, Dadaxodjayev A, Toirov Z, Kucharov B, Reymov A, Choriyev D, Djandullayeva M. 07.01.2023.
24. Бобокулов А.Н., Эркаев А.У., Тоиров З.К. Теоретический анализ процесса получения бикарбоната калия по системе Et_2NH_2^+ , K^+ // HCO_3^- , Cl^- - H_2O // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2021. 2(83). 10-13 ст. URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/11296>
25. Бобокулов А.Н., Эшметова Д.З., Джандуллаева М.С., Тоиров З.К., Эркаев А.У., Хазратова Ш. Изучение процесса конверсии хлорида калия в присутствии диэтиламина // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. Эшметова Д.З. [и др.]. 2021. 2(83). URL:<https://7universum.com/ru/tech/archive/item/11295> DOI: 10.32743/UniTech.2021.83.2-3.77-82
26. Бобокулов А. Н., Эшметова Д. З., Джандуллаева М. С., Тоиров З. К., Эркаев А. У. Исследования процесса получения сульфата калия сернокислотной конверсией хлорида калия в присутствии диэтиламина. Universum: химия и биология: научный журнал. – № 9(87). М., Изд. «МЦНО», 2021. – 57-61 ст. – Электрон. версия печ. публ. – <http://7universum.com/ru/nature/archive/category/987> DOI - 10.32743/UniChem.2021.87.9.12234 <https://elibrary.ru/item.asp?id=46572896>
27. А.Н. Бобокулов, Д.З. Эшметова, А.У. Эркаев, М.С. Джандуллаева, Изучение некоторых физико-химических свойств системы $\text{Et}_2\text{NH}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$. Узбекский Научно-технический и



производственный журнал “Композиционные материалы”, №2/2022
Ташкент-2022, ст.27-30

28. A.N.Bobokulov., A.U.Erkaev., Z.K.Toirov., D.Z.Eshmetova., A.Kambarov, RESEARCH OF Evaporation process of mother liquor in the production of potassium bicarbonate by amine methods, International Journal of Early Childhood Special Education (INT-JECS) ISSN: 1308-5581 Vol 14, Issue 04 2022, page 538-548. DOI: 10.9756/INT-JECSE/V14I4.69 <https://www.webofscience.com/wos/woscc/full-record/WOS:000823299600021>

29. Бобокулов А.Н., Тоиров З.К., Эркаев А.У., Абдужабборов Х, Исследование реологических свойств растворов диэтиламина гидрокарбоната. Universum: технические науки: научный журнал. – № 4(109). Часть 5., М., Изд. «МЦНО», 2023. – 9-12 с. – Электрон. версия печ. публ. – <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/15353>

30. Akbar Bobokulov, · Aktam Erkayev, · Dilafruz Eshmetova, · Ilham Kholov, · Saida Abdugarimova, · Gulmira Tadjieva, · Natarajan Elangovan, · Elyor Berdimurodov, · Muslum Demir, · Jasur Tursunqulov, Eco-friendly approach to potassium sulfate syntheses: reaction mechanisms and optimization of the Et₂NH-H₂SO₄-H₂O system, Chemical Papers, 6-may 2025. <https://doi.org/10.1007/s11696-025-04055-y>

31. Bobokulov A.N., Erkaev A., Toirov Z., Axmadova M., Eshmetova D. Research of the process of obtaining potassium dihydrophosphate using diethylamine, E3S Web of Conferences 2023, 458, 02035, p.1-9. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202345802035>, https://www.e3sconferences.org/articles/e3sconf/pdf/2023/95/e3sconf_emmft2023_02035.pdf

32. Bobokulov A.N, Eshmetova D.Z, Djandullayeva M.S, Toirov Z.K, Erkayev A.U. Study of the Process of Potassium Chloride Conversion in the Presence of Diethylamine. Annals of R.S.C.B., ISSN:1583-6258, Vol. 25, Issue



4, 2021, Pages. 5375 – 5386. Received 05 March 2021; Accepted 01 April 2021. <http://annalsofrscb.ro>

33. А.Н.Бобокулов, А.У.Эркаев, З.К.Тоиров,Эшметова Д.З, Камбаров А, Исследование процесса выпарки маточных растворов в производстве бикарбоната калия аминными способами, Eurasian journal of academic research. Innovative Academy Research Support Center. Volume 2 Issue 6, June 2022 ISSN 2181-2020. Page 402-407. <https://doi.org/10.5281/zenodo.5584563>