МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

С. А. Мазунин, В. Л. Чечулин

Высаливание как физико-химическая основа малоотходных способов получения фосфатов калия и аммония

Монография

Пермь 2012

УДК 543.3; 661.15 ББК 24.6 М 139

Мазунин С. А., Чечулин В. Л.

Высаливание как физико-химическая основа малоотходных спо-М139 собов получения фосфатов калия и аммония: монография / С. А. Мазунин, В. Л. Чечулин; Перм. гос. нац. исслед. ун-т. — Пермь, 2012.— 114 с.

ISBN 978-5-7944-1860-6

В монографии описаны физико-химические основы безотходных способов получения фосфатов аммония и калия, а также комплексных удобрений на их основе сразу в кристаллическом виде из водно-солевых систем с помощью алифатических аминов: фосфатов аммония и калия в системах с диэтиамином и фосфатов аммония при использовании триэтиламина. В первой главе приводится описание подходов к разработке физико-химических основ безотходных способов синтеза неорганических солей и минеральных удобрений с использованием алифатических аминов; приведена сравнительная характеристика наиболее часто использующихся для этих целей аминов. Во второй главе приводятся экспериментальные данные о растворимости в многокомпонетных водно-солевых системах, лежащие в основе способа получения дигидрофосфата калия из хлорида калия фосфорной кислоты и диэтиламина; определены оптимальные условия синтеза, упомянуты особенности регенерации диэтиламина. В третьей главе описаны физико-химические основы способа получения дигидрофосфата и гидрофосфата аммония из хлорида аммония, фосфорной кислоты и диэтиламина методом высаливания. В главах четвёртой, пятой, шестой описаны способы получения фосфатов аммония из хлорида аммония (полупродукта производства соды аммиачным способом), фосфорной кислоты и триэтиламина методом высаливания. Описаны особенности регенерации диэтиламина и триэтиламина. Приведены результаты экспериментальных исследований практических синтезов фосфатов аммония и их удобрительных смесей, которые сопоставлены с равновесными данными выхода полезного продукта.

Книга предназначена для научных работников, инженеров, аспирантов, студентов старших курсов высших учебных заведений.

(Библиография 97 наимен., 37 рис., 46 табл.)

УДК 543.3; 661.15 ББК 24.6

Печатается по решению редакционно-издательского совета Пермского государственного национального исследовательского университета

Рецензенты: А. А. Кетов, д-р. техн. н, проф., кафедры технологии неорганический веществ Пермского национального исследовательского политехнического университета; В. Н. Басов, д-р. хим. н., профессор кафедры химии и биотехнологии Пермского национального исследовательского политехнического университета

ISBN 978-5-7944-1860-6

© Мазунин С. А., Чечулин В. Л., 2012

Mazunin S. A., Chechulin V. L.

Salting-out as a physical-chemical basis of low-waste methods of obtaining potassium and ammonium phosphates: monography / S. A. Mazunin, V. L. Chechulin. Russia, Perm State University.— Perm, 2012.— 114 p.

ISBN 978-5-7944-1860-6

The book describes the physical and chemical bases of waste-free way of obtaining ammonium and potassium phosphates and complex fertilizers based on them once in a crystalline form of water-salt systems with aliphatic amines, ammonium and potassium phosphates in systems with dietiaminom ammonium and phosphate by using triethylamine. The first chapter provides a literature review of approaches to the development of physical-chemical bases of waste-free methods of synthesis of inorganic salts and mineral fertilizers with the use of aliphatic amines, shows comparative analysis of the most commonly used for this purpose amines. The second chapter presents experimental data on the solubility in aqueous salt mnogokomponetnyh systems underlying the method of producing potassium dihydrogen phosphate potassium chloride from phosphoric acid, and diethylamine, the optimal synthesis conditions are listed features of the regeneration of diethylamine. The third chapter describes the physical and chemical basis of method of producing hydrogen phosphate and ammonium dihydrogen phosphate of ammonium chloride, phosphoric acid and diethylamine by the method of salting out. The chapters in the fourth, fifth, sixth, describes methods for producing ammonium phosphate from ammonium chloride (intermediate production of soda ash ammonia method), phosphoric acid and triethylamine by the method of salting out. The features of the regeneration of diethylamine and triethylamine were described. The experimental results of practical syntheses of ammonium phosphates and their fertilizing mixtures are compared with equilibrium data yield a useful product.

The book is intended for scientists, engineers, graduate student in the senior undergraduate colleges and universities.

(Bibliography 97, 37 fig., 46 tab.)

Printed by the decision of the Editorial Board Perm State University (Russia)

Reviewers: A. A. Ketov, Dr. Technical. Sc. professor of Department of Technology of inorganic substances of Perm State Polytechnic University (Russia); *V. N. Basov*, Dr.. Chem. Sc., Professor of Department of Chemistry and Biotechnology Perm State Polytechnic University (Russia)

ISBN 978-5-7944-1860-6

© Mazunin S. A., Chechulin V. L., 2012

Содержание

Contents	5
Предисловие авторов	6
Глава 1. Безотходные способы получения неорганических солей и удобрений	
методом высаливания при использовании аминов	7
§1. Прикладные аспекты использования алифатических аминов	7
§2. Безотходные способы производства кальцинированной соды	8
§3. Общий принцип построения технологий с высаливанием	11
§4. Свойства аминов	12
§5. Получение удобрений с использованием диэтиламина	13
§6. Методика исследований	14
Глава 2. Получение дигидрофосфата калия с ипользованием диэтиламина	18
§7. Система K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+ // H_2PO_4^-$, $Cl^ H_2O$	18
§8. Расчеты оптимальных концентрационных условий	32
§9. Принципиальная технологическая схема	34
Глава 3. Получение дигидрофосфата аммония с ипользованием диэтиламина	37
§10. Система NH ₄ Cl − NH ₄ H ₂ PO ₄ − (C ₂ H ₅) ₂ NHCl − H ₂ O при 20 и 25°C	38
§11. Использование данных о растворимости для вычисления равновесного	
коэффициента использования фосфора и ионов аммония	46
Глава 4. Получение фосфатов аммония с использованием триэтиламина	51
§12. Триангуляция пятерной взаимной системы	51
\$13. Изотермы растворимости системы NH ₄ H ₂ PO ₄ - (NH ₄) ₂ HPO ₄ - (C ₂ H ₅) ₃ NHC	l -
H ₂ O при 20 и 60°С	53
§14. Система NH ₄ Cl - NH ₄ H ₂ PO ₄ - (C_2H_5) ₃ NHCl - H ₂ O	66
§15. Система NH ₄ Cl - (NH ₄) ₂ HPO ₄ - (C ₂ H ₅) ₃ NHCl - H ₂ O	68
§16. Система NH ₄ CI–NH ₄ H ₂ PO ₄ –(NH ₄) ₂ HPO ₄ –H ₂ O	/ 1
\$1/. Система (NH ₄) ₂ HPO ₄ –NH ₄ CI–NH ₄ H ₂ PO ₄ –(C ₂ H ₅) ₃ NHCI–H ₂ O	72
§18. СИСТЕМЫ $NH_4H_2PO_4 - (NH_4)_2HPO_4 - (C_2H_5)_3NHCI - (C_2H_5)_3NH_3PO_4 - H_2O И (NH_4)_2HPO_4 - (C_2H_5)_3NH_2PO_4 - (C_2H_5)_3NH_2PO_4 - H_2O И (NH_4)_2HPO_4 - H_2O И (NH_4)_2HPO_4 - H_2O И (NH_4)_2HPO_4 - (C_2H_5)_3NH_2PO_4 - H_2O И (NH_4)_2HPO_4 - (C_2H_5)_3NH_2PO_4 $	77
$(NH_4)_2HPO_4 - (C_2H_5)_3NHCI - (C_2H_5)_3NH_3PO_4 - [(C_2H_5)_3NH]_2HPO_4 - H_2O_{$	/ /
§19. Использование данных о растворимости в пятерной взаимной системе для	70
Технологических прогнозов	/0
1 лава 5. Практическое получение фосфатов аммония	04
§20. Методика проведения экспериментов	84
угт. получение дигидрофосфата аммония из хлорида аммония и раствора	85
822. Получение смоси пилофосфото и липирофосфото смосина из удорила	05
угг. Получение смеси Гидрофосфата и дигидрофосфата аммония из хлорида	80
аммония, фосфорной кислоты и триэтиламина	09
угорина эммония, фосфорной кислоти и триотинамина	0/
Глара 6. Особенности регенерации аминор	94
824 Регенерация пиртиламина	96
824. ΓΟ ΟΤΟΡΑЦИЯ ДИЭТИЛАМИНА	90
825. Cherema Maer - (0211533 M - 1120 hph 20 C, 55 C, 40 C, 50 C, 05 C	102
3аклычение	102
Поспесловие	105
Библиографический список	106
Прелметный указатель	113
Index	113
	-

Contents

Contents 5

Foreword by the authors 6

Chapter 1. Waste-free processes for the preparation of inorganic salts and fertilizers by using the salting-out of amines 7

§ 1. Applied aspects of aliphatic amines 7§ 2. Waste-free methods of production of soda ash 8

§ 3. The general principle of construction technology with salting out 11

§ 4. Properties of amine 12

§ 5. Preparation of fertilizers with the use of diethylamine 13

§ 6. Research Methodology 14

Chapter 2. Getting the programs included with the potassium dihydrogen phosphate diethylamine 18

§ 7. The system of K +, $(C_2H_5)_2NH_2 + //H_2PO_4$ -, Cl-- H_2O 18

§ 8. Calculations of the optimum conditions of concentration 32

§ 9. Process flow diagram 34

Chapter 3. Getting the programs included with ammonium dihydrogen phosphate diethylamine 37

§ 10. The system of $NH_4Cl - NH_4H_2PO_4 - (C_2H_5)_2NHCl - H_2O$ at 20 and 25 ° C, 38 § 11. Using data on the solubility equilibrium to calculate the utilization of phosphorus and ammonium ions 46

Chapter 4. Preparation of ammonium phosphate with triethylamine 51

§ 12. Triangulation quinary reciprocal system 51

§ 13. Isotherms of the solubility of NH₄H₂PO₄ - (NH₄2HPO₄ - (C₂H₅)₃NHCl - H₂O at 20 and 60 ° C, 53 § 14. The system of NH₄Cl - NH₄H₂PO₄ -(C₂H₅)₃NHCl - H₂O 66 § 15. The system of NH₄Cl - (NH₄)₂HPO₄ - (C₂H₅)₃NHCl - H2O 68 § 16. The system of NH₄Cl-NH₄H₂PO₄-(NH₄)₂HPO₄-H₂O 71 § 17. The system of $(NH_4)_2HPO_4-NH_4Cl-NH_4H_2PO_4-(C_2H_5)_3NHCl-H_2O$ 72 § 18. Systems $NH_4H_2PO_4 - (NH_4)_2HPO_4 - (C_2H_5)_3NHCl - (C_2H_5)_3NH_3PO_4 - H_2O$ and $(NH_4)_2HPO_4 - (C_2H_5)_3NHCl - (C_2H_5)_3NH_3PO_4 - [(C_2H_5)_3NH_2HPO_4-H_2O$ 77

§ 19. Using data on mutual solubility in the quinary system for the technological forecasts 78

Chapter 5. How to obtain an ammonium phosphate 84

§ 20. The methodology of the experiments, 84

§ 21. Preparation of ammonium dihydrogen phosphate solution of ammonium chloride and triethylamine dihydrogen 85
§ 22. Obtaining a mixture of hydrogen phosphate and ammonium dihydrogen phosphate of ammonium chloride, phosphoric acid and triethylamine 89
§ 23. Process flow diagram of the receiving phosphate ammonium chloride, ammonia, phosphoric acid and triethylamine 94

Chapter 6. Features regenaration amines 96

§ 24. Regeneration of diethylamine 96 § 25. The system NaCl - $(C_2H_5)_3N$ - H_2O at 20 ° C, 35 ° C, 40 ° C, 50 ° C, 65 ° C 97 § 26. Technological calculations regeneration 102

Conclusion 104

Epilogue 105

Bibliography 106

Index (Russian) 113 Index 113

Предисловие авторов

Данная монография написана на основании исследований, выполненных при кафедре неорганической химии Пермского государственного национального исследовательского, проводившихся в период 1970– 2012 гг.

Основное внимание в книге уделено описанию физико-химических основ безотходных способов получения фосфатов аммония, калия и удобрений на их основе из водно-солевых систем методом высаливания солями алифатических аминов.

Авторы благодарят всех тех, кто непосредственно содействовал выполнению экспериментальных исследований, результаты которых приведены в этой книге.

Author's preface

This monograph was written based on research carried out at the department of inorganic chemistry, Perm State University (Russia), conducted during 1970–2012 years.

The focus of the book devoted to the description of physical and chemical bases of waste-free way of obtaining phosphate, ammonium and potassium fertilizers on the basis of their water-salt systems by salting-out salts of aliphatic amines.

Authors wish to thank all those who directly or indirectly contributed to the implementation of pilot studies, the results are given in this book.

Глава 1. Безотходные способы получения неорганических солей и удобрений методом высаливания при использовании аминов

В этой главе описаны методы использования аминов для получения некоторых неорганических веществ; приведён обзор свойств аминов, указаны технологические особенности проведения реакций получения ряда неорганических веществ с использованием аминов в водносолевых системах с высаливанием; отмечено, что детальное обоснование физико-химических условий каждого из этих процессов основано на изучении диаграмм состояния соответствующих многокомпонентных систем.

§1. Прикладные аспекты использования алифатических аминов

Крупнотоннажные производства неорганических веществ: минеральных удобрений, соды, а также ряда других продуктов неорганической химии являются важнейшими составляющими химической промышленности. Потребность в этих неорганических веществах исчисляется миллионами тонн в год. По оценкам [15], потребность РФ в минеральных удобрениях для поддержания баланса выноса-вноса минеральных веществ составляет для азотных удобрений 9 млн. т в год, фосфорных – 2,5 млн. т в год, калийных – 5 млн. т в год; потребности в соде также измеряются сопоставимыми величинами [32].

Учитывая необходимость модернизации промышленности страны, обусловленную объективными потребностями сдвига производства в сферу сложных и высокотехнологичных конечных продуктов, при имеющихся наличных экономических ограничениях в материальных (энергетических) и кадровых ресурсах, необходимых также и для использования в этих высокотехнологичных отраслях, требуется усовершенствование технологий производства неорганических веществ для достижения безотходности производства, для уменьшения энергоёмкости, фондоёмкости технологий при одновременном снижении как издержек, так и трудозатрат на получение единицы конечного продукта.

Достижение безотходности производства является основным условием, обеспечивающим возможность существования промышленного производства в неограниченно продолжающемся времени при сохранении качества окружающей среды (экологического биосферного равновесия [48]).

Описание общего подхода к конструированию безотходных и энергосберегающих технологий получения широкого ряда неорганических веществ является основанием для перспективного развития химической промышленности страны.

Ниже приведен обзор немногочисленных российский и зарубежных исследований, относящихся к созданию технологий получения неорганических веществ в водно-солевых системах с высаливанием при использовании аминов; наиболее близко подходящих к требованиям безотходности, энерго- и фондосбережения.

§2. Безотходные способы производства кальцинированной соды

Одним из перспективных путей использования аминов является производство соды, допускающее повышение экологической чистоты производства.

Производство соды по методу Леблана в период его расцвета было безотходным [4], [6], [47], [54]. Получение соды и сульфата аммония из природного сульфата натрия (мирабилита) [34] и безаммиачный способ переработки мирабилита на соду и серу [8] являются современным развитием способа Леблана.

Был предложен способ совместного получения соды, поташа, глинозема и цемента при комплексной переработке нефелинов [7]. Способ азотнокислой переработки сильвинитов Верхнекамского месторождения с получением соды, хлора, нитратов аммония и калия [30] также относится к наиболее удачному пути решения проблемы создания безотходных способов производства соды.

В связи с тем, что основным сырьем для получения соды в России является хлорид натрия, необходимо решать проблему комплексного использования именно этого вида сырья.

Известна попытка замены извести в производстве соды по способу Сольве на оксид магния на стадии регенерации аммиака и получения газообразного хлора совместно с содой [31].

Согласно данным польского патента [92], регенерацию аммиака из фильтровой жидкости содового производства проводят гидроксидом натрия, а образующийся раствор хлорида натрия подвергают электролизу. Таким образом, совместно с содой получают хлор и водород.

Кроме означенных выше, выделяются две большие группы работ по обеспечению достижения безотходности производства соды, использующих в технологиях амины:

1) технологии получения соды с заменой аммиака на амины;

2) технологии переработки отходов или полупродуктов производства соды аммиачным способом (в некоторых из них используются амины).

1. Многочисленные способы достижения малоотходности производства соды посвящены замене аммиака в содовом процессе на амины, что позволяет увеличить степень использования иона натрия. Некоторые способы регенерации аминов из маточных жидкостей позволяют

сделать производство соды практически безотходным [10], [35], [41], [55], [56], [57], [59], [60], [72], [73], [75], [76], [78], [79], [86], [87], [88], [89], [90], [91], [94], [95].

Наиболее простым способом регенерации аминов, позволяющим использовать хлорид-ионы сырья, является обработка растворов гидрохлоридов аминов гидроксидом натрия. Образовавшийся раствор хлорида натрия подвергается электролизу. В этом случае совместно с содой получается хлор и водород [44]. Электрохимическая регенерация аминов приводит к таким же результатам [1], [14], [43].

Голландская фирма ACSO предложила использовать в производстве соды триметиламин. При регенерации этого амина получают винилхлорид — ценный хлоропродукт [93].

2. При сохранении неизменной технологии получения соды достижение безотходности производства сводится к переработке побочных продуктов на полезные вещества. Особую актуальность проблема использования отходов приобретает в производстве кальцинированной соды, большая часть которой производится аммиачным способом. При получении 1 т соды этим способом с дистиллерной жидкости выбрасывается примерно 1 т хлорида кальция и 0,5 т хлорида натрия [32].

Использование фильтровой жидкости содового производства для получения полезных для народного хозяйства веществ также позволяет сделать производство соды безотходным. Одной из первых работ в этом направлении была переработка фильтровой жидкости на смесь хлоридов аммония и калия, называемую потазотом.

Сущность способа заключалась в том, что при введении в аммонизированную фильтровую жидкость сильвинита при охлаждении содержащийся в нем хлорид натрия растворяется, при этом из раствора высаливается хлорид аммония, а хлорид калия не растворяется и остаётся в донной фазе совместно с хлоридом аммония. После отделения осадка хлоридов аммония и калия аммонизированный раствор направляется на стадию карбонизации производства соды.

При насыщении аммонизированной фильтровой жидкости хлоридом натрия в осадок выделяется чистый хлорид аммония. Хлорид аммония может быть получен также и упариванием фильтровой жидкости [6], [47].

Комбинирование производств соды и хлорида аммония, или потазота (смесь хлоридов аммония и калия), делало бы производство соды безотходным. Однако ни хлорид аммония, ни потазот не нашли применения (сопоставимого с объемом выпускаемой соды) в качестве удобрений из-за высокого содержания иона хлора.

Можно указать на ряд направлений использования хлорида аммония для получения ценных народно-хозяйственных продуктов. Из хло-

рида аммония можно получать хлороводород и использовать его для производства безводного хлорида кальция из отходов известняка [42].

Заслуживает внимание работа [7] по получению газообразного хлора из хлорида аммония. Для проведения этого процесса хлорид аммония возгоняют и проводят реакцию с оксидом магния, в результате получается хлорид магния, аммиак и вода. Хлорид магния нагревается в токе кислорода, при этом регенерируется оксид магния и выделяется хлор.

В литературе имеются данные о возможности переработки хлорида аммония на фосфаты аммония. Под руководством И. Н. Шокина разработан способ получения дигидрофосфата аммония из хлорида аммония и разбавленной фосфорной кислоты при комнатной температуре с экстракцией изоамиловым или н-бутиловым спиртом выделяющейся соляной кислоты. Недостатками способа являются: необходимость добавления сверхстехиометрического количества фосфорной кислоты (115%) и упаривания растворов с целью выделения дигидрофосфата аммония [36].

А. А. Волков и О. Е. Соснина [39], [77] нашли, что из хлорида аммония, фосфорной кислоты и триэтиламина можно получать фосфаты аммония вплоть до трехзамещенного с высоким выходом (95–98 % от теоретического) сразу в кристаллическом виде по реакции

 $3NH_4Cl_{T,+Hac,p-p} + 2H_3PO_{4p-p} + 3(C_2H_5)_3N_{opr.\varphi_{a3a}} \leftrightarrow$

 \leftrightarrow NH₄H₂PO_{4 T.} + (NH₄)₂HPO_{4 T.} + 3(C₂H₅)₃NHCl _{p-p.}

В работе [19] приводятся результаты исследования растворимости в пятерной взаимной системе NH_4^+ , $(C_2H_5)_3NH^+$ // $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , $CI^- - H_2O$ при 20 и 60°С, лежащей в основе процесса получения гидрофосфата-, дигидрофосфата аммония или их смеси любого состава из хлорида аммония, фосфорной кислоты и триэтиламина. В системе выявлена и изучена обширная монотектическая область совместного существования твердых и двух жидких фаз, имеющая разное строение при 20 и 60°С и лежащая в основе процесса получения фосфатов аммония сразу в гранулированном виде.

Применение хлорида аммония для получения фосфатов аммония избавляет содовое производство от необходимости регенерации аммиака, степень использования натрия возрастает при этом практически до 100 %. Данный способ получения фосфатов аммония [19], ввиду получения продуктов в кристаллическом виде без упаривания, приводит к экономии тепловой энергии как в производстве соды, так и в производстве фосфатов аммония, позволяет использовать все компоненты сырья — решает важную экологическую задачу.

§3. Общий принцип построения технологий с высаливанием

Общим недостатком ряда имеющихся технологий получения неорганических солей является необходимость упаривания растворов (как видно из рассмотренных выше примеров — упаривание раствора хлорида аммония [6], [47] или упаривание раствора дигидрофосфата аммония [36]), сопровождаемая значительными энергозатратами. Поэтому для энергоэкономии необходимо исключить или свести к минимуму из технологии процесс упаривания растворов, получая продукт сразу в кристаллическом виде,— это может быть достигнуто при создании условий для малой растворимости получаемого продукта (при его высаливании).

Например, получение дигидрофосфата калия из хлорида калия по реакции

 $KCl + H_3PO_4 \leftrightarrow KH_2PO_4 + HCl$ (1) в водной среде не происходит, а при экстракции получающейся соляной кислоты амиловым спиртом [36] равновесие смещается вправо

 $KCl + H_3PO_4 \leftrightarrow KH_2PO_4 \downarrow + HCl (экстр. амил. спирт),$ (2) но требует упаривания маточных растворов для выделения дигидрофосфата калия, что сопровождается значительным расходом тепловой энергии. Кроме того, требуется ректификационная очистка используемого экстрагента.

Применение аминов позволяет получать дигидрофосфат калия по реакции

 $KCl + H_3PO_4 + Et_2NH \rightarrow KH_2PO_4 \downarrow + Et_2NH_2Cl$, (3) протекающей в две стадии:

1. $H_3PO_4 + Et_2NH \rightarrow [Et_2NH_2]H_2PO_4$ (4)

2. KCl + [Et₂NH₂]H₂PO₄ \rightarrow KH₂PO₄ \downarrow + Et₂NH₂Cl , (5)

сразу в кристаллическом виде, ввиду высокого высаливающего действия солей аминов на дигидрофосфат калия. Кристаллический продукт остаётся отфильтровать, промыть и высушить.

Оптимальные условия для высаливания продукта в реакциях (4–5) определяются физико-химическими свойствами соответствующей многокомпонентной водно-солевой системы, содержащей один из видов аминов, и по аналогии распространяется и на построение других технологических процессов получения удобрений в водно-солевых системах с высаливанием.

Работы по исследованию основ технологий получения неорганических солей с высаливанием при использовании аминов известны с конца 60-х гг. XX в.

Ограниченная растворимость триэтиламина в воде и растворах солей температурах выше критической привлекает внимание многих исследователей. В работах [11–12] доказана возможность применения триэтиламина для опреснения морской воды. Это же свойство позволяет отделять 99 % триэтиламина простым делением фаз после регенерации, поэтому триэтиламин широко используется для синтеза неорганических соединений.

Л. Филипеску (Румыния) предложил использовать триэтиламин для получения дигидрофосфата, сульфата, гидрокарбоната и нитрата калия из хлорида калия и соответствующей кислоты [61], [69–71]. Имеются сведения о возможности замены аммиака в производстве соды на триэтиламин [81–83], [84].

Все эти интересные свойства триэтиламина позволяют сделать вывод о возможности создания гибкой технологии производства неорганических веществ, которая позволит на одном и том же оборудовании получать из хлорида аммония гидрофосфат аммония и дигидрофосфат аммония или их смесь любого состава, из потазота производить смесь дигидрофосфата калия и гидрофосфата или дигидрофосфата аммония – тройное комплексное удобрение. При отсутствии фосфорной кислоты можно использовать серную и получать сульфаты калия и аммония.

§4. Свойства аминов

Основные свойства нескольких членов гомологических рядов аминов приведены в табл. 1.

Одним из аминов, применяемых для использования в производстве неорганических солей, является триэтиламин [69–71]. Триэтиламин слабо раздражает слизистые оболочки глаз и носа [9], [45], [46].

В двойной системе триэтиламин–вода образуется конгруентно плавящееся при –22 °С соединение состава $(C_2H_5)_3N \cdot H_2O$, при температуре выше 18 °С в ней происходит расслаивание на водную и органическую фазы, содержание примесей триэтиламина и воды в которых при увеличении температуры уменьшается, и при 75 °С возникает нонвариантное равновесие двух жидких фаз с парообразной, содержащей 10 % мас. воды. При температуре –26 °С в системе кристаллизуется эвтектическая смесь кристаллов моногидрата триэтиламина ($(C_2H_5)_3N \cdot H_2O$) и воды, содержащая 67,0 % мас. триэтиламина. При температуре –117°С кристаллизуется вторая эвтектическая смесь кристаллов (C_2H_5)₃N·H₂O и триэтиламина, содержание амина в ней 98 % мас. [62]. Применение триэтиламина, несмотря на его удобное, с технологической точки зрения, расслаивание с водными растворами солей, требует отгонки следов аминов из больших объёмов этих водных растворов.

Недостатком при использовании ряда аминов является то, что они образуют азеоторопные смеси с водой, а это затрудняет возможность регенерации этих аминов для использования их в замкнутом цикле.

Одним из аминов, не образующих азеотропных смесей с водой, является диэтиламин, который представляет собой соединение менее опасное по воздействию на человека, нежели большинство других аминов [3],— имеет значительные технологические преимущества по сравнению с ними,— что обуславливает актуальность исследования путей его применения и регенерации в технологиях получения неорганических солей [74].

Проблема регенерации диэтиламина из маточных жидкостей производства соды аминным методом поднимается в работах [7], [80].

В работе [7] регенерацию диэтиламина предлагается осуществлять известковым молоком. При этом концентрация раствора хлорида кальция возрастает до 15–17 %, потери амина с дистиллерной жидкостью уменьшаются в 2,4 раза по сравнению с аммиаком в аналогичных условиях. Внедрение данной технологии позволяет сделать аминное производство соды энергосберегающим и безотходным.

Использование диэтиламина для создания условий высаливания получаемых неорганических солей позволяет создавать энергосберегающие технологии получения некоторых удобрений.

§5. Получение удобрений с использованием диэтиламина

Описанный в §3 способ создания условий высаливания получаемого продукта, указывает на общие физико-химические основы энергосберегающих, малоотходных технологий синтеза неорганических солей с использованием диэтиламина. Технологии получения различных неорганичсеких солей при этом аналогичны.

Возможно проведение следующих гетерогенных реакций: 1) $KCl_{(p-p)} + CO_2 + (C_2H_5)_2NH_{(p-p)} \rightarrow KHCO_{3(r)} \downarrow + (C_2H_5)_2NH_2Cl_{(p-p)};$ 2) $KCl_{(p-p)} + (C_2H_5)_2NH_{(p-p)} + H_3PO_{4(p-p)} \rightarrow KH_2PO_{4(r)} \downarrow + (C_2H_5)_2NH_2Cl_{(p-p)};$ 3) $2KCl_{(p-p)} + 2(C_2H_5)_2NH_{(p-p)} + H_2SO_{4(p-p)} \rightarrow K_2SO_{4(r)} \downarrow + 2(C_2H_5)_2NH_2Cl_{(p-p)};$ 4) $2NH_4Cl_{(p-p)} + 2(C_2H_5)_2NH_{(p-p)} + H_2SO_{4(p-p)} \rightarrow (NH_4)_2SO_{4(r)} \downarrow + 2(C_2H_5)_2NH_2Cl_{(p-p)};$ 5) $NH_4Cl_{(p-p)} + (C_2H_5)_2NH_{(p-p)} + H_3PO_{4(p-p)} \rightarrow NH_4H_2PO_{4(r)} \downarrow + (C_2H_5)_2NH_2Cl_{(p-p)};$ 6) $2NH_4Cl_{(p-p)} + 2(C_2H_5)_2NH_{(p-p)} + H_3PO_{4(p-p)} \rightarrow (NH_4)_2HPO_{4(r)} \downarrow + 2(C_2H_5)_2NH_2Cl_{(p-p)};$ 7) $3NH_4Cl_{(p-p)} + 3(C_2H_5)_2NH_{(p-p)} + H_3PO_{4(p-p)} \rightarrow (NH_4)_3PO_{4(r)} \downarrow + 3(C_2H_5)_2NH_2Cl_{(p-p)};$ 8) $NaCl_{(p-p)} + CO_2 + (C_2H_5)_2NH_{(p-p)} \rightarrow NaHCO_{3(r)} \downarrow + (C_2H_5)_2NH_2Cl_{(p-p)}.$

Все получаемые соли крайне мало растворимы в концентрированных растворах хлорида диэтиламмония и могут быть выделены с высоким (92–97% от теоретического) выходом в кристаллическом виде. Растворы хлорида диэтиламмония подвергаются процессам регенерации диэтиламина. При этом могут быть получены: безводный гранулированный хлорид кальция (при использовании Ca(OH)₂) или газообразный хлор (при использовании растворов гидроксидов натрия или калия). Потери диэтиламина из-за растворения в маточных растворах хлоридов кальция, натрия и калия малы. Все эти факты позволяют разработать рентабельные, малоотходные и энергосберегающие технологии. Однотипность реакций позволяет использовать одно и то же оборудование для получения различных солей.

Кроме того, аналогичными реакциями получаемы удобрительные смеси: аммофос, диаммофос, смесь сульфата аммония и гидрофосфата аммония, сульфата аммония и дигидрофосфата аммония, дигидрофосфата и метафосфата калия. Удобрительные смеси в процессе синтеза при определённых условиях получаемы сразу в гранулированном виде.

Физико-химической основой указанных процессов являются фазовые равновесия в четверных, пятерных взаимных водно-солевых системах, для которых выполнено исследование, анализ и определение оптимальных концентрационных условий выделения интересующих фаз.

Пример описания физико-химических условий протекания процесса получения дигидрофосфата калия описан в [18], [63], физикохимические условия протекания иных процессов получения удобрений подлежат отдельному описанию.

§6. Методика исследований

Основным методом изучения растворимости в многокомпонентных водно-солевых системах являлся прогностический метод (видоизмененный метод остатков) [17]. Сущность видоизменения заключалась в использовании того свойства состава исходной реакционной смеси, что она, как и остаток, лежит на одной прямой, соединяющей составы насыщенного раствора и равновесной твердой фазы.

Изображая на диаграмме составы насыщенного раствора и исходной реакционной смеси, соединяя их прямой линией и продолжая прямую до пересечения с координатными осями, определяем состав равновесной твердой фазы, не анализируя остаток. Эта же операция выполнима математическими вычислениями по разработанной программе.

Ключевым моментом данного метода является выбор состава исходной реакционной смеси на основе прогноза состава равновесной жидкой фазы и оптимального соотношения предполагаемых твердых фаз, поэтому данный метод можно назвать "прогностическим".

Оптимальный состав исходной реакционной смеси должен соответствовать следующим условиям:

1. Находиться в исследуемой фазовой области системы.

2. В процессе термостатирования распадаться на жидкие и твердые фазы в количествах, позволяющих легко производить перемешивание (15– 30 % твердых веществ) и достаточно точно вычислять состав донной фазы.

3. Количества твердых фаз в донной должны быть приблизительно оди-

наковыми.

Определение таких оптимальных составов исходных реакционных смесей поддается математическому вычислению. Подробно методика описана в [19].

Использование аминов в технологиях получения неорганических солей позволяет организовать в водно-солевых системах условия для высаливания и получения готового продукта в кристаллической форме. Этот общий метод применим для получения широкого класса неорганических солей и их смесей (удобрений). Возможность практически полной регенерации аминов, используемых в процессе, обеспечивает необходимую экологическую чистоту производства.

Актуальными задачами являются выявление возможного перечня продуктов, получаемых аминными способами, исследование соответствующих многокомпонентных водно-солевых систем и определение оптимальных физико-химических условий протекания процессов.

Амин	NH ₃	(CH ₃) ₃ N	(C ₂ H ₅) ₃ N	(C4H9)3N	(CH ₃) ₂ NH	(C2H5)2NH	(C4H9)2NH	((CH ₃) ₂ CH) ₂ NH
Свойства	1	2	3	4	5	6	7	8
Агр. состояние при 20°С	газообр.	газообр.	жидкое	жидкое	газообр.	жидкое	жидкое	жидкое
Отн. молекулярная масса	17,3	59,11	101,19	185,36	45,08	73,14	129,24	101,19
Температура кипения, °С	-33,35	3,0	89,4	216,5	-7,0	56,3	159,6	84,1
Температура плавления, °С	-77,7	-117,1	-114,7	-70,0	-92,2	-48,0	-62,0	-61,0
Конст. дисс. в воде при 25°С	$1,79 \cdot 10^{-5}$	6,31·10 ⁻⁵	7,47.10-4	$1,1\cdot 10^{-3}$	5,99·10 ⁻⁴	8,58·10 ⁻⁴	$1,8.10^{-3}$	1,21.10-3#
Плотность при 20°С, г/дм3	0,681*	0,632	0,7257	0,7782	0,654	0,7056	0,7766	0,7169
Пределы взрываемости в воз-								
духе, объемные %:								
нижний	15	2,0	1,2	-	2,8	2,2	-	1,2
верхний	28	11,6	8,0	-	14,4	14,9	-	14,0
Температура самовоспл., °С	650	190	510	-	400	490	-	309
Предельно-допустимая кон-								
центрация:								
в воздухе рабочей зоны, мг/м3	20	5,0	10,0	10	1,0	30	10,0	5
в воде водоемов, мг/дм3	2,0	0,2	2,0	0,3	0,1	2,0	0,07	0,5
Температура вспышки, °С	23**	-	-12	97		-26	45	-20
ΔНисп, (25°С), кДж/моль	23,27	-	34,69	-		31,34	-	33,01##
Класс опасности по воздейст-	4	3	3	3	2	4	3	
вию на организм человека				-	-			
Азеотропный раствор:						не обра-		
температура кипения, °С	-	75,5	75	119	-	2Vet	99,8	74,1
массовая доля воды, %	-	10,0	10,0	18,4		3901	82	9,2

*при -33,35°C **15-% водный раствор [#]при 28,5°C ^{##}при 80°C

Окончание табл. 1

Амин	CH ₃ NH ₂	C ₂ H ₅ NH ₂	C4H9NH2	(CH ₃) ₂ CHNH ₂	H ₂ N(CH ₂) ₂ NH ₂	(CH ₂) ₆ NH	H ₂ N(CH ₂) ₆ NH ₂	Смесь первич- ных аминов
Свойства	9	10	11	12	13	14	15	16
Агр. состояние при 20°С	газообр.	жидкое	жидкое	жидкое	жидкое	жидкое	твердое	твердое
Отн. молекулярная масса	31,06	45,09	73,14	59,11	60,08	99,14	116,21	229,0-273,0
Температура кипения, °С	-6,32	16,6	77,8	32,4	117,2	138,0	205,0	113,0-285,0
Температура плавления, °С	-93,5	-80,6	-50,5	-95,2	11,0	-37,0	42,0	38,0-58,0
Конст. дисс. в воде при 25°С	$4,25 \cdot 10^{-4}$	$4,30 \cdot 10^{-4}$	6,1.10-4	$5,3 \cdot 10^{-4}$	-	-	$2,16 \cdot 10^{-4}$	-
Плотность при 20°С, г/дм3	0,6628	0,6828	0,7414	0,6891	0,8995	0,8799	-	-
Пределы взрываемости в воздухе,								
нижний	4,95	5,5	1,7	2,15	2,42	-	0,93	-
верхний	20,75	17,0	9,8	24,0			4,5	
Температура самовоспл. °С	410	555	312	340	403			
Предельно-допуст. концентрация:								
в воздухе рабочей зоны, мг/м3	1,0	10,0	10,0	1,0	2,0	0.5	0,1	1,0
в воде водоемов, мг/дм3	1,0	0,5	0,04	0,5	0,2	0,0	0,01	0,03
Температура вспышки, °С	-25	-	-12	-24	33		73	200
ΔНисп, (25°С), кДж/моль		28,03*	-	29,91	41,8			
Класс опасности по воздействию на организм человека	2	3	3	2	3	2	2	-
Азеотропный раствор: температура кипения, °С массовая доля воды, %	-	-	97,0 50,5	-	-	95,5 49,5	-	-

*при 16°С

Глава 2. Получение дигидрофосфата калия с ипользованием диэтиламина

В данной главе описаны физико-химические основы технологии получения дигидрофосфата калия (и метафосфата калия) – ценного минерального удобрения; технология строится на результатах исследования многокомпонентной системы K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+$ // Cl⁻, $H_2PO_4^- - H_2O$ при 25°C. Приведены диаграммы состояния системы и технологическая схема; теоретическая оценка выхода полезного продукта совпадает с экспериментальными данными.

Технологии получения удобрений, с высокой концентрацией полезных минеральных веществ, представляют интерес в плане сокращения их энергоёмкости и упрощения аппаратурно-технологической схемы. Дигидрофосфат и метафосфат калия являются высококонцентрированными комплексными удобрениями – суммарная концентрация полезных компонентов $P_2O_5 + K_2O$ в безводных солях составляет: KH_2PO_4 – 86,8%; $K_2HPO_4 - 94,8\%$; $K_3PO_4 - 100\%$; $KPO_3 - 91\%$. Метафосфат калия (KPO_3) является высокоэффективным, практически негигроскопичным и неслеживающимся удобрением, нетоксичным для семян [33].

Основная идея создания описанной и аналогичных ей технологий заключается в подборе многокомпонентных систем и условий для выделения (высаливания) полезного компонента в донную фазу; в качестве высаливающего агента используется хлорид диэтиламмония. В описанном способе получения дигидрофосфат калия получается сразу в кристаллическом виде с высоким выходом.

§7. Система K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+ // H_2PO_4^-$, $CI^- - H_2O$

Дигидрофосфат калия получается в результате следующей гетерогенной реакции:

 $\mathrm{KCl}_{(\mathrm{p}-\mathrm{p})} + (\mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{5})_{2}\mathrm{NH}_{(\mathrm{p}-\mathrm{p})} + \mathrm{H}_{3}\mathrm{PO}_{4(\mathrm{p}-\mathrm{p})} \rightarrow \mathrm{KH}_{2}\mathrm{PO}_{4(\mathrm{T})} \downarrow + (\mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{5})_{2}\mathrm{NH}_{2}\mathrm{Cl}_{(\mathrm{p}-\mathrm{p})}.$

Для определения оптимальных условия протекания этой реакции требуется изучение многокомпонентной системы K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+$ // $H_2PO_4^-$, $Cl^- - H_2O$ (a) при 25°C.

Составы жидких фаз анализировали на содержание и
онов К⁺, H⁺, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , Cl⁻.

Определение содержания хлорид-иона проводили аргентометрическим титрованием. Эквивалентную точку определяли по функциональной зависимости потенциала серебряного электрода от количества добавленного раствора нитрата серебра. В качестве электрода сравнения использовался стеклянный электрод. Пробу подкисляли 1 мл 85%-ной фосфорной кислоты. Измерение потенциала во время титрования проводили на иономере ЭВ–74. Определение содержания гидрофосфат-, дигидрофосфат-ионов и фосфорной кислоты осуществлялось алкалиметрическим потенциометрическим титрованием в присутствии ионов Ba²⁺.

Определение ионов калия проводили пламенно-фотометрическим методом на фотометре фирмы Zeiss. В качестве регистратора использовался цифропоказывающий прибор Ф–30, [16–17].



Рис. 1. Система КС1 – КН₂РО₄ – H₂О при 25°С

Таблина 2. Раство	римость в сист	еме КСІ – КН	$_{2}PO_{4} - H$	оО при 25°С
raomiga 2 . rao ibc			-2-04	

N⁰	Состав насы	щенного раст	Твердая	
п/п	KC1	KH ₂ PO ₄	H ₂ O	фаза
R ₂	26.6	—	73.4	KCl
1	25.48	1.81	72.69	_ '' _
e_1	24.68	3.57	71.76	$KCl + KH_2PO_4$
3	17.15	6.25	76.72	KH ₂ PO ₄
4	10.62	9.69	79.69	_ '' _
5	5.49	13.92	80.70	_ '' _
R ₁	—	19.92	80.08	_ " _

Система КСІ – КН₂РО₄ – Н₂О при 25°С.

Система КH₂PO₄ – КСl – H₂O (б) является оконтуривающей четверной взаимной системы (а). Изотерма растворимости системы при 25° С простого эвтонического типа. Данные о растворимости в системе KCl – KH₂PO₄ – H₂O при 25°С приведены в табл. 2 . Изображена система на рис. 1.

N⁰	Состав	в насыщенного раствора,	Твердая	
п/п	KCl	$(C_2H_5)_2NH_2Cl$	H ₂ O	фаза
1	26.6	-	73.4	KCl
2	21.1	8.0	70.9	"
3	16.7	13.3	70.0	"
4	15.3	16.6	68.1	"
5	9.8	27.5	62.7	"
6	6.1	34.0	59.9	"
7	4.9	38.4	56.7	"
8	0.7	49.5	49.8	"
e ₃	0.2	69.2	30.6	$(C_2H_5)_2NH_2Cl + KCl$
10	_	69.3	30.7	$(C_2H_5)_2NH_2Cl$

Таблица 3. Система КСІ – (C₂H₅)₂NH₂Cl – H₂O при 25°C



Рис. 2. Система $KCl - (C_2H_5)_2NH_2Cl - H_2O$ при 25°C

Система КСІ - (C₂H₅)₂NH₂Cl - H₂O при 25°C

Система КСІ - (C₂H₅)₂NH₂Cl - H₂O (в) является оконтуривающей четверной взаимной системы (а). Изотерма растворимости системы при 25°C простого эвтонического типа. Данные о растворимости в системе

 $KCl - (C_2H_5)_2NH_2Cl - H_2O$ при 25°C приведены в табл. 3. Изображена система на рис. 2. Подтвержден состав двойного эвтонического раствора (% мас.): 0.2 – KCl; 69.2 – $(C_2H_5)_2NH_2Cl$; 30.6 – H_2O .

Система (C₂H₅)₂NH₂Cl - (C₂H₅)₂NH₂H₂PO₄ - H₂O при 25°C.

Система (C₂H₅)₂NH₂Cl - (C₂H₅)₂NH₂H₂PO₄ - H₂O (г) является оконтуривающей системы K^+ , (C₂H₅)₂NH₂⁺ // H₂PO₄⁻, Cl⁻ – H₂O (а). В доступных литературных источниках данных по растворимости в системе (г) не обнаружено.

Определена растворимость дигидрофосфата диэтиламмония при 25°С. Изучен ход линий моновариантных равновесий. Определен состав двойного эвтонического раствора (% мас.): 8.28 – (C₂H₅)₂NH₂H₂PO₄; 62.75 – (C₂H₅)₂NH₂Cl; 28.39 – H₂O. Экспериментальные данные приведены в табл. 4, 5 и изображены на рис. 3.

Система является некорректной [17].¹ Обнаружено гидролитическое разложение дигидрофосфата аммония, в результате протекания которого жидкая фаза может терять часть диэтиламина и в ней накапливается небольшой избыток фосфорной кислоты. Дигидрофосфат диэтиламмония синтезировали из фосфорной кислоты и диэтиламина в процессе подготовки исходных смесей для термостатирования, следствием чего стало появление в жидкой фазе примесей гидрофосфата диэтиламмония.

Таблица 4. Состав исходной реакционной смеси и ионный состав насыщ. раствора в системе $(C_2H_5)_2NH_2Cl - (C_2H_5)_2NH_2H_2PO_4 - H_2O$ при 25°C

N⁰	Состав ИСК, % мас.			Плотн	C	остав на раствор	ного ′кг	Твердая	
п/п	Et ₂ NH ₂ Cl	Et ₂ NH ₂ H ₂ PO ₄	H ₂ O	р-ра, г/мл	Cl	H ₂ PO ₄	HPO ₄ ²⁻	$H^+(H_2PO_4)$	фаза
1	76.00	-	24.00	-	6.3507	-	-	-	$(C_2H_5)_2NH_2Cl$
2	46.94	34.22	18.84	1.0291	5.7309	0.4840	0.0237	-	$\begin{array}{c} Et_2NH_2Cl{+}Et_2N\\ H_2H_2PO_4 \end{array}$
3	61.52	12.47	26.01	1.0266	5.7175	0.4799	0.0309	-	_ " _
4	42.67	29.43	27.90	1.0531	4.6938	0.9387	-	0.0466	$Et_2NH_2H_2PO_4$
5	25.60	47.60	26.80	1.0913	3.1779	1.7154	-	0.0623	- " -
6	15.23	52.28	32.49	1.1306	1.6994	2.4628	0.0619	-	_ " _
7	-	67.92	32.08	1.1943	-	3.5533	0.0191	-	_ " _

На рис. 3 изображена комбинированная проекция изотермы растворимости системы. Содержания воды и хлорида диэтиламмония на

¹ О некорректных системах см. подробнее в [20], [21], [22], [23], [24], [25], [26], [66], [67], [68].

ней не изменены, содержание примесей фосфорной кислоты отображены штрихом вверх от точки проекции, а содержание гидрофосфата диэтиламмония – вниз. Длина штрихов увеличена в пять раз. На изотерме растворимости выявлены поля кристаллизации слагающих систему солей, а также поле совместной кристаллизации хлорида и дигидрофосфата диэтиламмония.

$(C_2]$	(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ Cl – (C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ H ₂ PO ₄ – H ₂ O при 25°C										
№	Cocr	гав насыщен	c.	Трердая фаза							
Π/Π	Et_2NH_2Cl	$Et_2NH_2H_2PO_4$	$[Et_2NH_2]_2HPO_4$	H_3PO_4	H_2O	твердая фаза					
R_3	69.54	-	-	-	30.46	$(C_2H_5)_2NH_2Cl$					
Α.	62 75	8 28	0.58		28 30	$(C_2H_5)_2NH_2Cl+$					
\mathbf{c}_2	02.75	0.20	0.58	-	20.39	$(C_2H_5)_2NH_2H_2PO_4$					
3	62.61	8.21	0.75	-	28.43	_ " _					
4	51.40	16.05	-	0.46	32.09	$(C_2H_5)_2NH_2H_2PO_4$					
5	34.80 29.33 - 0.61 35.26 - " -										
6	18.61 42.11 1.51 - 37.77 - "-										
R_4	_	60.76	0.47	_	38.77	_ " _					

H,O

Таблица 5. Растворимость в системе





Система КH₂PO₄-(C₂H₅)₂NH₂H₂PO₄ - H₂O при 25°C.

Система $KH_2PO_4 - (C_2H_5)_2NH_2H_2PO_4 - H_2O$ (д) является оконтуривающей системы K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+$ // $H_2PO_4^-$, $Cl^- - H_2O$ (а). В доступных литературных источниках сведений о растворимости в системе (д) не обнаружено. Экспериментальные данные приведены в табл. 6, 7 и изображены на рис. 4.

В системе (д) изучен ход линий моновариантных равновесий. Определен состав двойного эвтонического раствора (% мас.): 0.64 – KH₂PO₄; 61.52 – (C₂H₅)₂NH₂H₂PO₄; 37.84 –H₂O. Система является некорректной, т. к. в составах насыщенных растворов присутствуют примесные компоненты — фосфорная кислота и гидрофосфат диэтиламмония.

На рис. 4 изображена комбинированная проекция изотермы растворимости системы (д). Содержания воды и дигидрофосфата калия на ней не изменены, содержание примесей фосфорной кислоты отображены штрихом вверх от точки проекции, а содержание гидрофосфата диэтиламмония – вниз. Длина штрихов увеличена в пять раз.

Выявлены поля кристаллизации слагающих систему солей, а также поле совместной кристаллизации дигидрофосфатов диэтиламмония и калия. Поле кристаллизации дигидрофосфата диэтиламмония слаборазвито, что свидетельствует о сильном высаливающем действии дигидрофосфата диэтиламмония на дигидрофосфат калия.





Таблица 6. Составы исходных реакционных смесей и ионные составы насыщенных растворов в системе

	Сост	ар ИСК %	Плотн	Состав насыщенного				T	
N⁰			Mac.	p-pa,	p	аствор	ра, мол	іь/кг	Твердая
П/П	КH ₂ PO ₄	Et ₂ NH ₂ H ₂ PO ₄	H ₂ O	г/мл	K^+	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	H ⁺ (H ₂ PO ₄ ⁻)	фаза
1	37.60	-	62.40	-	1.5064	1.4647	-	-	KH ₂ PO ₄
2	32.40	12.40	55.20	1.1274	0.7430	1.7320	0.0290	-	- " -
3	28.60	24.40	47.00	1.1373	0.3128	2.2822	0.0453	-	- " -
4	24.80	32.80	42.40	1.1583	0.1525	2.8130	-	0.0135	- " -
e ₁	5.90	59.90	34.20	1.1963	0.0469	3.6445	-	-	$\begin{array}{c} KH_2PO_4+\\ Et_2NH_2H_2PO_4\end{array}$
6	7.37	59.57	33.06	1.1995	0.0505	3.5647	0.0222	-	- " -
7	-	67.92	32.08	1.1943	-	3.5533	0.0191	-	$(C_2H_5)_2NH_2H_2PO_4$

КH₂PO₄–(C₂H₅)₂NH₂H₂PO₄–H₂O при 25°C

Таблица 7. Растворимость в системе КH₂PO₄ - (C₂H₅)₂NH₂H₂PO₄ - H₂O при 25°C

	2= 04	$(22-3)/2^{2}(2-2)$		<u> </u>		
№	Сост	ав насыщен	ного раство	Твердая		
п/п	KH ₂ PO ₄	$Et_2NH_2H_2PO_4\\$	[Et ₂ NH ₂] ₂ HPO ₄	H ₃ PO ₄	H ₂ O	фаза
1	19.92	-	-	-	80.08	KH ₂ PO ₄
2	10.10	16.91	0.71	-	72.28	_ " _
3	4.25	33.68	1.11	-	60.96	_ " _
4	2.07	45.49	-	0.13	52.31	- " -
e_1	0.64	61.52	-	-	37.84	$\mathrm{KH}_{2}\mathrm{PO}_{4} + (\mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{5})_{2}\mathrm{NH}_{2}\mathrm{H}_{2}\mathrm{PO}_{4}$
6	0.69	60.09	0.54	-	38.68	_ " _
7	-	60.76	0.47	-	38.77	$(C_2H_5)_2NH_2H_2PO_4$

Разрез КН₂РО₄ - (С₂Н₅)₂NH₂Cl - Н₂О при 25°С

Система $KH_2PO_4 - (C_2H_5)_2NH_2Cl - H_2O$ (е) является диагональным разрезом четверной взаимной системы K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+ // H_2PO_4^-$, $Cl^- H_2O$ (а) по стабильной паре солей. В доступных литературных источниках данных по растворимости в разрезе (е) не обнаружено. Экспериментальные данные приведены в табл. 8, 9 и изображены на рис. 5.

В разрезе КH₂PO₄–(C₂H₅)₂NH₂Cl–H₂O (е) изучен ход линий насыщения относительно индивидуальных солей KH₂PO₄ и (C₂H₅)₂NH₂Cl. Выявлено, что данный разрез является нестабильным, т. к. отсутствует двойной эвтонический раствор, насыщенный относительно хлорида диэтиламмония и дигидрофосфата калия.

Методом линейной интерполяции по точкам на линии двойного насыщения относительно KH_2PO_4 и KCl и составу тройного перитонического раствора в системе (а) определены составы условно нонвариантного переходного раствора (точка p_1 , рис. 6, 7), насыщенного относи-

тельно этих солей (% мас.): $0.73 - KH_2PO_4$; $64.44 - (C_2H_5)_2NH_2Cl$; $34.83 - H_2O$. Этим же методом определен состав условно нонвариантного переходного раствора (точка p₂, рис. 6, 7), насыщенного относительно KCl и $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ (% мас.): $0.28 - KH_2PO_4$; $68.91 - (C_2H_5)_2NH_2Cl$; $30.81 - H_2O$.

	1	1 1	1	2	1 (2	3)1	2	- 1
№ п/п	Состав ИСК, % мас.			Плотн. р-ра,	Состаног	ав наст о расти моль/в	ыщен- вора, гг	Твердая фаза
	KH ₂ PO ₄	Et ₂ NH ₂ Cl	H ₂ O	I7MJI	K^+	Cl	H ₂ PO ₄ ⁻	
1	37.60	-	62.40	-	1.5064	-	1.4647	KH ₂ PO ₄
2	29.24	9.99	53.97	1.0898	0.9130	1.1903	0.9124	- " -
3	26.48	19.55	60.77	1.0567	0.5304	2.4185	0.5342	- " -
4	23.93	28.48	47.52	1.0392	0.3085	3.2614	0.3006	- " -
5	21.16	38.46	40.38	1.0241	0.2893	4.3244	0.1490	- " -
p_1^*	-	-	-	-	0.0540	5.8852	0.0540	$KH_2PO_4 + KCl$
N*	-	-	-	-	0.0523	6.2988	0.0523	KH ₂ PO ₄ +Et ₂ NH ₂ Cl+ KCl
p ₂ *	-	-	-	-	0.0204	6.2933	0.0204	$(C_2H_5)_2NH_2Cl + KCl$
8	-	76.00	24.00	-	-	6.3507	-	$(C_2H_5)_2NH_2Cl$

Таблица 8. Состав исходной реакционной смеси и ионный состав насыщенного раствора в разрезе $KH_2PO_4 - (C_2H_5)_2NH_2Cl - H_2O$ при 25°C

* ионные составы насыщенных растворов вычислены по линейной интерполяции.

Таблица 9	. Растворимост	гь в разре	зе
KH ₂ PO ₄ - ($(C_2H_5)_2NH_2Cl -$	Н ₂ О при	25°C

Nº ⊐/⊐	Состав	насыщенного зора, % масс.	pac-	$U(K^{+})=U(P),$	Твердая фаза		
11/11	KH ₂ PO ₄	$(C_2H_5)_2NH_2Cl$	H ₂ O	7 0			
R ₁	19.92	-	80.08		KH ₂ PO ₄		
2	12.41	13.03	74.56	23.3	_ " _		
3	7.27	26.48	66.25	77.9	_ " _		
4	4.09	35.71	60.20	90.8	_ '' _		
5	2.03	47.35	50.62	96.5	_ '' _		
p_1^*	0.73	64.44	34.83	99.1	$KH_2PO_4 + KC1$		
N*	0.71	68.97	30.32		KH ₂ PO ₄ +Et ₂ NH ₂ Cl+KCl		
p ₂ *	0.28	68.91	30.81		$(C_2H_5)_2NH_2Cl + KCl$		
R ₃	-	69.54	30.46		$(C_2H_5)_2NH_2Cl$		

* составы насыщенных растворов вычислены по линейной интерполяции.

По уравнению прямой в многомерном пространстве рассчитан состав точки пересечения ноды, соединяющей вершину КСl и перитонический раствор, насыщенный относительно KH₂PO₄, (C₂H₅)₂NH₂Cl и КCl, в системе (а) с плоскостью KH₂PO₄–(C₂H₅)₂NH₂Cl–H₂O. Это точка N на рис. 6, 7. Состав точки N (% мас.): 0.71 – КH₂PO₄; 68.97 – (C₂H₅)₂NH₂Cl; 30.32 – H₂O.

На изотерме растворимости разреза (е) выявлены поля кристаллизации исходных компонентов KH_2PO_4 и $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ и оконтурены следующие фазовые области:

- квазиполе кристаллизации KCl;

- квазиполе совместной кристаллизации КСl и (C₂H₅)₂NH₂Cl;

- квазиполе совместной кристаллизации КH₂PO₄ и KCl;

- квазиполе совместного существования насыщенного раствора и кристаллов КH₂PO₄, (C₂H₅)₂NH₂Cl и KCl.



Рис. 5. Растворимость в разрезе КН₂РО₄ - (C₂H₅)₂NH₂Cl - H₂O при 25°C

Четверная взаимная система К⁺, (C₂H₅)₂NH₂⁺ //H₂PO₄⁻, Cl⁻ - H₂O при 25° C

Сведений по растворимости в системе K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+ // H_2PO_4^-$, $Cl^- - H_2O$ (a) в доступных литературных источниках не обнаружено.

Изотерма растворимости четверной взаимной системы $K^+, (C_2H_5)_2NH_2^+ // H_2PO_4^-, Cl^- - H_2O$ (а) построена по данным растворимости оконтуривающих систем (б-д) и разрезу (е), а также по данным изучения нонвариантных и моновариантных равновесий в системе.

No	No Состав ИСК % мас			Плотн.	Состав насыщенного раствора,						
л <u>≃</u>	Cociab FICIX, /0 Mac.					p-pa,	моль/кг			Твердая фаза	
11/11	KH_2PO_4	KCl	Et ₂ NH ₂ Cl	$Et_2NH_2 \cdot H_2PO_4$	H ₂ O	г/мл	K^+	Cl	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	
1	12.86	29.73	-	-	57.41	1.1983	4.0641	3.3134	0.2823	-	$KH_2PO_4 + KCl$
2	15.12	30.26	1.33	-	53.29	1.1867	3.4196	3.3181	0.2515	-	- " -
3	10.42	26.18	4.26	-	59.14	1.1654	3.1875	3.3742	0.2176	-	- " -
4	10.06	23.87	8.53	-	57.54	1.1340	2.7562	3.4078	0.1853	-	- '' -
5	9.71	21.55	12.78	-	55.96	1.1060	2.5020	3.4581	0.1576	-	- '' -
6	14.05	24.65	11.08	-	50.22	1.1092	2.4028	3.4858	0.1599	-	- " -
7	13.94	22.74	14.94	-	48.38	1.0853	1.7362	3.5901	0.1327	-	- '' -
8	11.78	20.38	17.45	-	50.39	1.0833	1.6172	3.7764	0.1302	-	- " -
9	11.34	17.26	23.26	-	48.14	1.0566	1.0695	4.0038	0.1040	-	- " -
10	14.00	20.15	25.85	-	40.00	1.0474	0.7759	4.0114	0.0838	-	- " -
11	13.54	16.52	34.47	-	35.48	1.0243	0.2282	4.7578	0.0703	-	- " -
12	8.78	7.50	46.32	-	37.10	1.0195	0.1041	5.3168	0.0563	-	- " -
13	5.85	5.85	64.50	-	23.70	1.0092	0.0193	6.2502	0.0516	-	KH ₂ PO ₄ +KCl+Et ₂ NH ₂ Cl
14	7.46	7.46	62.68	-	22.40	1.0103	0.0191	6.2811	0.0524	-	- " -
16	8.35	-	66.41	-	25.24	1.0107	0.0187	6.2630	0.0438	-	- " -
17	10.38	-	64.92	-	24.70	1.0091	0.0186	6.2491	0.0394	-	- " -
18	7.95		62.36	3.92	25.77	1.0202	0.0057	5.9822	0.2821	0.0112	KH ₂ PO ₄ +Et ₂ NH ₂ Cl
19	7.48	_	57.06	13.30	22.16	1 0290	0.0059	5 7032	0 4955	0.0338	$KH_2PO_4+Et_2NH_2Cl +$
	7.10			1000		1.0290	0.0000	5.7052	0.1900	0.0550	$+Et_2NH_2H_2PO_4$
20	7.98	-	57.38	9.94	24.80	1.0294	0.0060	5.6861	0.4967	0.0314	_ " _
21	7.91	-	42.56	21.15	28.38	1.0500	0.0059	4.6358	0.8881	0.0191	KH ₂ PO ₄ +Et ₂ NH ₂ H ₂ PO ₄
22	8.11	-	27.40	35.63	28.86	1.0933	0.0158	3.1457	1.6433	0.0506	- " -
23	8.08	-	20.33	33.32	32.27	1.1175	0.0187	2.2122	2.1875	0.0364	- " -
24	8.22	-	10.01	49.16	32.60	1.1580	0.0303	1.0942	2.8442	0.0801	- " -
25	5.90	-	-	59.90	34.20	1.1995	0.0469	-	3.6445	-	- " -
26	7.37	-	-	59.57	33.06	1.1943	0.0505	-	3.5647	0.0222	- " -
27	-	-	46.94	34.22	18.84	1.0291	-	5.7309	0.4840	0.0237	Et ₂ NH ₂ Cl+Et ₂ NH ₂ H ₂ PO ₄
28	-	-	61.52	12.47	26.01	1.0266	-	5.7175	0.4799	0.0309	- " -
29	-	5.90	67.10	-	27.00	1.0041	0.0212	6.3011	-	-	$KCl + (C_2H_5)_2NH_2Cl$

Таблица 10. Состав исходной реакционной смеси и ионный состав насыщенного раствора в системе K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+//H_2PO_4^-$, $Cl^- - H_2O$ при 25°C

N⁰	Состав насыщенного раствора, % мас.							U(P),	Then was there
Π/Π	KH ₂ PO ₄	KC1	Et ₂ NH ₂ Cl	Et ₂ NH ₂ H ₂ PO ₄	[Et ₂ NH ₂] ₂ HPO ₄	H ₂ O	%	%	твердая фаза
1	3,84	24,68	-	-	-	71,48			$KH_2PO_4 + KCl$
2	3,42	23,60	1,64	-	-	71,34			- " -
3	2,96	22,13	4,43	-	-	70,48			- " -
4	2,52	19,15	9,16	-	-	69,17	19.1	71.5	- " -
5	2,14	17,47	12,20	-	-	68,19	27.7	83.6	- " -
6	2,17	16,71	13,61	-	-	67,51	31.1	85.3	- " -
7	1,80	11,95	21,75	-	-	64,50	51.6	92.9	- " -
8	1,77	11,08	25,07	-	-	62,08	57.2	94.0	_ " _
9	1,41	7,19	33,27	-	-	58,13	73.3	96.5	_ " _
10	1,14	5,16	36,35	-	-	57,35	80.6	97.4	_ " _
11	0,96	1,18	50,37	-	-	47,49	95.2	98.4	_ " _
12	0,77	0,36	57,70	-	-	41,17	98.0	98.9	_ " _
13	0,26	-	68,44	0,55	-	30,75	99.7	99.2	$KH_2PO_4 + KCl + (C_2H_5)_2NH_2Cl$
14	0,26	-	68,78	0,57	-	30,39	99.7	99.2	_ " _
16	0,25	-	68,58	0,43	-	30,74	99.7	99.3	_ " _
17	0,25	-	68,43	0,36	-	30,96	99.7	99.4	_ " _
18	0,08	-	65,51	4,73	0,27	29,42	99.9	95.3	$\mathrm{KH}_{2}\mathrm{PO}_{4} + (\mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{5})_{2}\mathrm{NH}_{2}\mathrm{Cl}$
19	0,08	-	62,45	8,37	0,82	28,28	99.9	91.5	KH ₂ PO ₄ +Et ₂ NH ₂ Cl+Et ₂ NH ₂ H ₂ PO ₄
20	0,08	-	62,26	8,39	0,77	28,50	99.9	91.5	_ " _
21	0,08	-	50,76	15,09	0,47	33,61	99.9	83.6	$KH_2PO_4+(C_2H_5)_2NH_2H_2PO_4$
22	0,21	-	34,45	27,83	1,23	36,28	99.5	64.8	_ " _
23	0,25	-	24,22	37,09	0,89	37,55	99.2	49.4	_ " _
24	0,41	-	11,98	48,12	1,95	37,54	97.2	26.1	_ " _
25	0,64	-	-	61,52	-	37,84			_ " _
26	0,69	-	-	60,09	0,54	38,68			_ " _
27	-	-	62,75	8,28	0,58	28,39			Et ₂ NH ₂ Cl+Et ₂ NH ₂ H ₂ PO ₄
28	-	-	62,61	8,21	0,75	28,43			_ " _
29	-	0,16	68,76	-	-	31,08			$KCl + (C_2H_5)_2NH_2Cl$

Таблица 11. Растворимость в системе K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+ // Cl^-$, $H_2PO_4^- - H_2O$ при 25°C

Данные о растворимости в системе (а) сведены в табл. 10, 11 и представлены на рис. 6, 7 в виде комбинированной перспективной проекции, на которой примеси гидрофосфата диэтиламмония в жидкой фазе отображены штрихами вверх от точек проекции. Длина штрихов увеличена в пять раз. Солевые содержания хлорида, дигидрофосфата калия и хлорида диэтиламмония не изменены.



К⁺, (C₂H₅)₂NH₂⁺// Cl⁻, H₂PO₄⁻ – H₂O при 25°C

Система (а) является некорректной и не имеет стабильной диагонали. Стабильной парой солей является дигидрофосфат калия и хлорид диэтиламмония. Определен состав тройного эвтонического раствора (точка Е, рис. 6, 7), насыщенного относительно KH₂PO₄, мас.): $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ $(C_2H_5)_2NH_2H_2PO_4$ И (% 0.08 KH₂PO₄; $8.45 - (C_2H_5)_2NH_2H_2PO_4$; $62.26 - (C_2H_5)_2NH_2Cl$; $0.77 - [(C_2H_5)_2NH_2]HPO_4$;

28.50 – H₂O. Определен также состав инконгруэнтного тройного раствора (т. Р, рис. 6, 7), насыщенного относительно KH_2PO_4 , KCl и $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ (% мас.): 0.26 – KH_2PO_4 ; 68.44 – $(C_2H_5)_2NH_2Cl$; 0.55 – $(C_2H_5)_2NH_2H_2PO_4$; 30.57 – H₂O.

Выявлен ход линий двойного насыщения относительно солей КСl и KH_2PO_4 , $(C_2H_5)_2NH_2H_2PO_4$ и $(C_2H_5)_2NH_2Cl$, KH_2PO_4 и $(C_2H_5)_2NH_2H_2PO_4$, $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ и KCl, $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ и KH_2PO_4 . Выявлены поверхности насыщения слагающих систему солей.

Хлорид диэтиламмония оказывает значительное высаливающее действие на остальные солевые компоненты системы, поле его кристаллизации очень слабо выражено, его можно рассмотреть только на рис. 7 в укрупненном масштабе.



Рис. 7. Угол комбинированной солевой проекции системы K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+//C\Gamma$, $H_2PO_4^- - H_2O$ при 25°C в укрупненном масштабе

Изотерма растворимости четверной взаимной системы K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+ // H_2PO_4^-$, $CI^- - H_2O$ (а) построена по данным растворимости в оконтуривающих системах и рядом разрезов, позволяющих определить составы тройных нонвариантных точек и выявить ход линий моновариантных равновесий. Данные о растворимости в системе приведены в табл. 11. Изображена система на рис. 8. Система (а) не имеет стабильной диагонали. Стабильной парой солей является дигидрофосфат калия и хлорид диэтиламмония.



Рис. 8. Комбинированная солевая проекция изотермы растворимости четверной взаимной системы K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+ // H_2PO_4^-$, Cl⁻ - H₂O при 25° C

Определен состав тройного эвтонического раствора, насыщенного относительно KH_2PO_4 , $(C_2H_5)_2NH_2H_2PO_4$ и $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ (% мас.): 0,17 – KH_2PO_4 ; 8,80 – $(C_2H_5)_2NH_2H_2PO_4$; 57,74 – $(C_2H_5)_2NH_2Cl$; 33.28 – H_2O .

Второй нонвариантный раствор, насыщенный относительно КH₂PO₄, (C₂H₅)₂NH₂Cl и KCl, является инконгруэнтным.

Тройной перитонический раствор имеет следующий состав

(% mac.): $0,50 - KH_2PO_4$; $66,05 - (C_2H_5)_2NH_2Cl$; $1,14 - (C_2H_5)_2NH_2H_2PO_4$; $32,31 - H_2O$.

Данные табл. 11 проанализированы на плоскостность линий моновариантного равновесия (см. [49], [50], [51], [53], [58]), поскольку система K⁺, (C₂H₅)₂NH₂⁺ // СГ, H₂PO₄⁻ – H₂O содержит перитонику, то в системе имеются две части, каждая со своей плоскостью. Точки 1–17 близки к 1-й плоскости, мера неполоскостности² в этой части — менее 1%, точки 19–29 близки ко 2-й плоскости, мера неплоскостности около 3%, точка 18 — переходная между 2-мя плоскостями, не учитывается в расчетах. Увеличение неплоскостности системы в эвтонической её части обусловлено наличием примеси [Et₂NH₂]₂HPO₄.

§8. Расчеты оптимальных концентрационных условий

Данные о растворимости в системе (а) сведены в табл. 11 и представлены совместно с изолиниями коэффициента использования ионов калия на рис. 8 в виде комбинированной проекции. Данные, приведенные в табл. 11, были пересчитаны в мольные проценты. Совместное изображение изотермы растворимости и сетки изолиний коэффициента использования ионов калия позволяет графически определить солевые составы насыщенных растворов с максимальным выходом дигидрофосфата калия в кристаллическом виде.

Уравнения для расчета коэффициентов использования ионов калия, выведенные по составам насыщенных растворов, следующие. Коэффициент использования калия определяется по формуле:

 $U_{K} + = [K^{+}]_{\tau\phi} / [K^{+}]_{\mu cx}$, (6) где $[K^{+}]_{\tau\phi}$ — количество ионов калия, содержащихся в осадке дигидрофосфата калия, моль; $[K^{+}]_{\mu cx}$ — количество ионов калия, содержащихся в исходном хлориде калия, взятом для получения дигидрофосфата калия.

Количество ионов хлора в растворе $[CI^-]_P$ равно количеству ионов калия в исходной смеси, при условии что хлорид калия не выпадает в осадок. Количество ионов хлора в растворе $[CI^-]_P$ за вычетом количества ионов калия в растворе $[K^+]_P$ равно количеству ионов калия в осадке. Формула (6) легко преобразуется к виду:

 $U_{K}^{+} = ([Cl^{-}]_{p} - [K^{+}]_{p}) / [Cl^{-}]_{p} /$

(7)

Изолинии коэффициента использования калия представляют собой прямые линии, исходящие из вершины $(C_2H_5)_2NH_2H_2PO_4$. Они пересекают диагональ $KH_2PO_4-(C_2H_5)_2NH_2Cl$ в точках, вычисляемых по формуле:

² Анализ проведён методом главных компонент.

Далее по тексту сведения о неплоскостности систем приведены при таблицах.

 $[(C_2H_5)_2Cl] = 1/(1-2U_K+), \qquad (8)$

где [(C₂H₅)₂Cl]— мольная доля хлорида диэтиламмония на солевой проекции насыщенного раствора. Заканчиваются линии на стороне KCl – (C₂H₅)₂NH₂Cl, точки на этой стороне находят по формуле:

$$(C_2H_5)_2NH_2Cl] = U_K + .$$
 (9)

Исходная формула для определения коэффициента использования фосфора следующая:

$$U_{p} = \frac{[P]_{r\phi}}{[P]_{\mu cx}} , \qquad (10)$$

где [P]_{тф}, моль, — количество атомов фосфора, содержащихся в выпавшем осадке дигидрофосфатата калия;

[Р]_{исх}, моль, — количество атомов фосфора, находящихся в фосфорной кислоте, взятой для синтеза дигидрофосфата калия.

Формула (10) легко преобразуется к виду:

$$U_{P} = 1 - \frac{[H_{2}PO_{4}^{-}]_{p} + [HPO_{4}^{2-}]_{p}}{[C1^{-}]_{p} - [K^{+}]_{p} - [H_{2}PO_{4}^{-}]_{p} + [HPO_{4}^{2-}]_{p}}.$$
 (11)

Изолинии коэффициента использования фосфора исходят из вершины КС1, пересекают диагональ $KH_2PO_4-(C_2H_5)_2NH_2C1$ в точках пересечения диагонали с изолиниями коэффициента использования калия, а завершаются в точках на стороне $(C_2H_5)_2NH_2H_2PO_4-(C_2H_5)_2NH_2C1$. Мольная доля хлорида диэтиламмония для точек на этой стороне равна коэффициенту использования фосфора:

 $U_{\rm P} = [(C_2H_5)_2NH_2C1]$.

(12)

Анализ данных, приведенных в табл. 11, показывает, что максимальные коэффициенты использования ионов калия (более 99%) имеют тройной эвтонический раствор, насыщенный относительно дигидрофосфата калия, хлорида диэтиламмония и фосфата диэтиламмония, и тройной перитонический раствор, насыщенный относительно KH_2PO_4 , $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ и KCl, но с технологической точки зрения наиболее целесообразно использовать перитонический раствор, т. к. в нем максимальным является и коэффициент использования фосфора.

Оптимальными концентрационными условиями для получения дигидрофосфата калия из хлорида калия, фосфорной кислоты и диэтиламина являются такие условия, при которых, во-первых, достигается максимальная утилизация фосфора, а, во-вторых, максимальное использование калия. Так как коэффициенты использования фосфора и калия совпадают в разрезе KH_2PO_4 – $(C_2H_5)_2NH_2C1$ – H_2O , то необходимо применить данные по растворимости в нем для определения составов получающихся растворов во время синтеза и вычисления оптимальных составов исходных реакционных смесей.

Для синтеза фосфатов можно использовать получаемые в промышленности кислоты: термическую (с концентрацией не менее 73%), экстракционную, полученную в полугидратном режиме (с концентрацией до 70,5%), и экстракционную, полученную в дигидратном режиме (с концентрацией не ниже 42,3%). Определено, что максимальные коэффициенты использования калия и фосфора, равные 99%, наблюдаются в двойном переходном эвтоническом растворе, насыщенном относительно дигидрофосфата калия и хлорида калия (табл. 11, точка 13 (перитоника)). Получить раствор с максимальными коэффициентами использования калия и фосфора можно, взяв 62%-ную фосфорную кислоту, кристаллический хлорид калия и безводный диэтиламин в стехиометрических соотношениях. При использовании вместо 62%-ной более концентрированной фосфорной кислоты в данном случае в осадке будет оставаться хлорид калия, а применение менее концентрированной уменьшит коэффициенты использования калия и фосфора. Так, при получении дигидрофосфата калия из эквимолярных соотношений кристаллического хлористого калия, 42,3%-ной фосфорной кислоты, безводного диэтиламина составит 96.5%.

Таким образом, посредством изучения растворимости четверной взаимной системе K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+$ // $H_2PO_4^-$, $C\Gamma - H_2O$ при 25°C и в оконтуривающих системах определены составы исходных реакционных смесей для синтеза KH_2PO_4 из KCl, H_3PO_4 и $(C_2H_5)_2NH_2$ с максимальным выходом сразу в кристаллическом виде. Выведены уравнения изолиний коэффициента использования ионов калия для четверной взаимной системы, на солевой проекции растворимости четверной взаимной системы построены изолинии для коэффициентов использования калия, что позволяет организовать технологический процесс.³

§9. Принципиальная технологическая схема

Растворимость в четверной взаимной системе K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+$ // Cl^- , $H_2PO_4^- - H_2O$, являющейся физико-химической основой процесса синтеза дигидрофосфата калия из хлорида калия, фосфорной кислоты и диэтиламина, изучена при 25°C (определены составы нонвариантных точек, исследованы составы жидких фаз на линиях моновариантного равновесия). Технологическая схема является следствием предварительного анализа многокомпонентной системы. Схема проверена лабораторными экспериментами, показавшими возможность получения дигидрофосфата калия сразу после промывки с качеством, близким к реактивному марки "Ч".

Принципиальная схема получения дигидрофосфата и метафосфата калия из хлорида калия, фосфорной кислоты и диэтиламина приведена

³ Для построения управления качеством технологического процесса, реализующего указанную технологию, применим метод пространства состояний, см. [52].

на рис. 9.

Очищенный рассол, полученный на стадии (1), поступает на стадию (2), где смешивается с хлоридом калия со стадии (8), диэтиламином и фосфорной кислотой:

 $KCl_{(P-P)}+(C_2H_5)_2NH_{(P-P)}+H_3PO_{4(P-P)} \rightarrow KH_2PO_4\downarrow_{(T)}+(C_2H_5)_2NH_2Cl_{(P-P)}.$ Образовавшаяся суспензия дигидрофосфата калия в маточном растворе хлорида диэтиламмония отводится на стадию (5), где осадок дигидрофосфата калия отфильтровывается и промывается водой. Промывной раствор (фильтровая жидкость) направляется на стадию (8).

На стадии (8) проводится упаривание в две стадии дегазированной жидкости, кристаллизация непрореагировавшего хлорида калия и образовавшегося хлорида диэтиламмония.





На первой стадии жидкость предполагается упаривать в трехкорпусной выпарной установке. Суспензия, полученная в результате упаривания, разделяется на твердую (хлорид калия) и жидкую (насыщенный раствор хлорида диэтиламмония) фазы. Влажные кристаллы хлорида калия направляются на стадию (2), где они смешиваются с рассолом хлорида калия.

Маточный раствор на второй стадии упаривается в однокорпусной выпарной установке. Полученные на этой стадии кристаллы хлорида диэтиламмония направляются на стадию (6), где производится регенерация диэтиламина.

На стадии (6) кристаллы хлорида диэтиламмония смешиваются (берется небольшой избыток гидрооксида кальция) с гашеной известью, реакционная смесь направляется в барабанную вращающуюся печь с наружным обогревом продуктами сгорания органического топлива. Гранулированный хлорид кальция с выгрузного конца барабана попадает в барабанный холодильник и направляется далее на укупорку.

Образовавшаяся в результате реакции парогазовая фаза, содержащая диэтиламин и воду, направляется на стадию (3), где она охлаждается и из неё конденсируется диэтиламин и вода, направляемые на стадию (2).

Особенности процесса получения дигидрофосфата калия в многокомпонентной системе с высаливанием, посредством высаливающего агента — хлорида диэтиламмония таковы, что позволяют иметь достаточно простую и неэнергоёмкую схему получения продукта. Аналогичные технологические процессы, выстраиваемые на основании анализа многокомпонентных систем с высаливанием посредством аминов, конструируемы и для других видов удобрений.
Глава 3. Получение дигидрофосфата аммония с ипользованием диэтиламина

В этой главе описана растворимость в четверной системе $NH_4Cl - NH_4H_2PO_4 - (C_2H_5)_2NH_2Cl - H_2O$ при 20 и 25 °C. Определены составы тройного эвтонического раствора, изучен ход линии двойного насыщения относительно хлорида и дигидрофосфата аммония. Полученные данные использованы для определения оптимальных концентрационных изогидрических условий синтеза дигидрофосфата аммония сразу в кристаллическом виде из хлорида аммония, фосфорной кислоты и диэтиламина при 20 и 25 °C.

Дигидрофосфат аммония – устойчивая негигроскопичная соль, при нагревании которой до 100–110 °С не наблюдается потерь аммиака. При дальнейшем нагревании соль плавится, превращаясь в легко подвижную жидкость, и после долгого стояния при 190,5 °С наступает незначительное разложение. Термическая диссоциация дигидрофосфата аммония изучена методами термогравиметрического и рентгенографического анализов. Продуктами термической дегидратации являются вода, аммиак, полифосфаты аммония линейного и циклического строения [16], [17], [5].

Дигидрофосфат аммония хорошо растворяется в воде, растворимость его при 20 °C составляет 27,2 % мас. В интервале температур от -4,3 до 100 °C в системе $NH_4H_2PO_4-H_2O$ кристаллизуется безводный дигидрофосфат аммония. При температуре -4,3 °C в системе кристаллизуется эвтектическая смесь кристаллов льда и дигидрофосфата аммония. В составе эвтектической смеси содержится 16,9 % мас. дигидрофосфата аммония [5]. Данные о физико-химических свойствах водных растворов дигидрофосфата аммония приведены в работах [16], [5], 37].

Кристаллы дигидрофосфата аммония обладают пьезоэлектрическими и сегнетоэлектрическими свойствами, применяются в качестве антипирена, а также в пищевой, фармацевтической промышленности, для проклейки слюды. Но наиболее широко дигидрофосфат аммония используется в качестве удобрения – аммофоса, содержащего 41–52 % P₂O₅ и 9–13 % N [13].

Основным сырьем для современного промышленного производства фосфатов аммония являются фосфорная кислота и аммиак; при этом может быть использована как термическая, так и экстракционная фосфорная кислота. В основе процесса лежат фазовые равновесия в системе NH₃ – HPO₃ – H₂O. Система исследована достаточно полно в широком интервале температур. Анализ диаграмм растворимости позволяет выбрать оптимальные пути для ведения процесса получения фосфатов аммония.

Сущность процесса получения очищенных фосфатов аммония из экстракционной фосфорной кислоты заключается в том, что при повышении pH нейтрализуемого раствора до 4 – 4,5 в первую очередь в осадок выпадают соли железа, алюминия, магния, гипс и другие загрязняющие примеси. Эти примеси отделяются, а очищенный фосфорноаммиачный раствор подвергается дальнейшей переработке. В случае производства дигидрофосфата аммония этот раствор после упаривания направляется в кристаллизатор, где охлаждается и далее — на центрифугу для отделения кристаллов [19].

Хлорид аммония – бесцветная соль горько-соленого вкуса. Кристаллы принадлежат кубической системе, удельная масса соли составляет 1,526 г/см³. Хлорид аммония заметно возгоняется при нагревании на водяной бане. Растворимость в воде при 25 °C равняется 28,2 % мас., при 20 °C – 27,1 % мас. В интервале температур от –15,2° до 115,8 °C кристаллизуется из водного раствора в виде безводной соли. При – 15,2 °C кристаллизуется эвтектическая смесь кристаллов хлорида аммония и льда, содержащая 19,7 % мас. соли. 115,8 °C – температура кипения насыщенного раствора соли при нормальном давлении, в растворе при этом находится 46,6 % мас. хлорида аммония [37], [38].

Хлорид аммония применяется при пайке металлов, цинковании, лужении в текстильной промышленности, в производстве гальванических элементов. Хлорид аммония может применяться в качестве удобрения как чистая соль, так и в смеси с хлоридом калия, называемой потазотом. С точки зрения агрохимии хлорид аммония может использоваться на черноземных и серых лесных почвах, обладающих нейтральной реакцией и высокой степенью насыщенности основаниями. Масштаб потребления хлорида аммония в сельском хозяйстве сильно ограничен из-за наличия в нем иона хлора и низкого содержания питательных веществ.

Ниже рассмотрены условия получения дигидрофосфата аммония из хлорида аммония и фосфорной кислоты в присутствии диэтиламина, создающего условия для высаливания готового продукта [28], [39], [29], [64].

§10. Система NH₄Cl – NH₄H₂PO₄ – (C₂H₅)₂NHCl – H₂O при 20 и 25°C

Исследование растворимости в четверной системе NH₄Cl – NH₄H₂PO₄ – (C₂H₅)₃NHCl – H₂O (а) прогностическим методом [16], [17] позволило определить оптимальные концентрационные условия получения дигидрофосфата аммония из хлорида аммония, фосфорной кислоты и триэтиламина [19], однако при регенерации триэтиламина извест-

ковым молоком или гидроксидом натрия наблюдаются значительные потери амина из-за неполноты отгонки [39]. Более поздние исследования показали, что использование диэтиламина для аналогичных целей позволяет значительно сократить эти потери [29]; на преимущества диэтиламина упоминалось также в [73], [76] и в [64]. В связи с этим стала актуальной задача по изучению аналогичной четверной системы с хлоридом диэтиламмония.

Растворимость в оконтуривающей системе NH₄Cl-(C₂H₅)₂NH₂Cl-H₂O

Данные о растворимости в системе $(C_2H_5)_2NH_2Cl - NH_4Cl - H_2O$ (б) при 25 °C приведены в работе [17], изображены на рис. 10 и представлены в табл. 12. Изотерма растворимости этой системы при 20 и 25 °C имеет простой эвтонический тип. Составы двойного эвтонического раствора при 20 и 25 °C определены экспериментально и соответственно равны (% мас.): 3.44 и 3.67 – NH₄Cl; 62.94 и 65.52 – $(C_2H_5)_2NH_2Cl$; 33.62 и 30.81 – H₂O.

	Плот-	Соста	ав насыщенн		
N⁰	ность,		% ма	С.	Донная фаза
п/п	г/мл	NH ₄ Cl	Et ₂ NH ₂ Cl	H ₂ O	
1	1.064	28.2	-	71.8	NH ₄ Cl
2	1.052	19.5	16.6	63.9	_"_
3	1.035	12.1	33.7	54.2	_''_
4	1.023	6.5	50.2	43.3	_''_
5	1.013	3.67	65.52	30.81	$NH_4Cl + (C_2H_5)_2NH_2Cl$
6	_	_	69.7	30.3	$(C_2H_5)_2NH_2Cl$

Таблица 12. Растворимость в системе $NH_4Cl-(C_2H_5)_2NH_2Cl-H_2O$ при 25°C. [17]

Ha диаграмме растворимости имеются следующие поля: $H_2O-B-E_2-C-H_2O$, отвечающее растворам; ненасыщенным $(C_2H_5)_2NH_2Cl-C-E_2-(C_2H_5)_2NH_2Cl$ и $NH_4Cl-B-E_2-NH_4Cl$, соответствующие двухфазным равновесиям насыщенных растворов и кристаллов хлорида диэтиламмония и аммония соответственно; (C₂H₅)₂NH₂Cl-E2-NH4Cl, являющееся полем нонвариантного равновесия эвтонического раствора, состав которого изображен точкой Е₂, кристаллов хлорида диэтиламмония и аммония. Изотерма растворимости имеет простой эвтонический тип с высаливанием хлорида аммония. Хлорид аммония также высаливает хлорид диэтиламмония. В результате протекания процесса взаимного высаливания в составе двойного эвтонического раствора содержится больше воды, чем в насыщенном растворе хлорида диэтиламмония (см. табл. 12). На диаграмме растворимости эти факты отображаются некоторой приподнятостью двойной эвтонической точки к вершине треугольника состава, отвечающей воде, по сравнению с точкой насыщенного раствора относительно хлорида диэтиламмония в двойной оконтуривающей системе (C₂H₅)₂NH₂Cl–H₂O.



Растворимость в оконтуривающей системе NH₄Cl–NH₄H₂PO₄–H₂O

Изотермы растворимости тройной оконтуривающей системы NH₄H₂PO₄ – NH₄Cl – H₂O (в) при 20 и 25 °C приведены в справочнике [40], составы эвтонических растворов подтверждены экспериментально и приведены в табл. 15, 16.

Растворимость в оконтуривающей системе NH₄H₂PO₄-(C₂H₅)₂NH₂Cl-H₂O

Изотермы растворимости тройной системы NH₄H₂PO₄–(C₂H₅)₂NH₂Cl–H₂O (г) при 20 и 25 °C изучены впервые прогностическим методом, экспериментальные данные о растворимости представлены в табл. 13, 14 и изображены на рис. 11, 12. Они представляют собой стабильный диагональный разрез четверной взаимной системы NH_4^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+$ // $H_2PO_4^-$, $Cl^- - H_2O$.

Изотермы растворимости системы NH₄H₂PO₄ –(C₂H₅)₂NH₂Cl–H₂O при 20 и 25 °C имеют простой эвтонический тип с явлением высаливания дигидрофосфата аммония – представляет собой стабильную диагональ четверной взаимной системы.

Ha диаграмме растворимости имеются следующие поля: $H_2O-A-E_1-C-H_2O$, отвечающее ненасыщенным растворам; (C₂H₅)₂NH₂Cl-C-E₁-(C₂H₅)₂NH₂Cl и NH₄H₂PO₄-A-E₁-NH₄H₂PO₄, соответствующие двухфазным равновесиям насыщенных растворов и кристаллов хлорида диэтиламмония и дигидрофосфата аммония соответственно; $(C_2H_5)_2NH_2Cl-E_1-NH_4H_2PO_4$ отображает нонвариантное равновесие эвтонического раствора, состав которого изображен точкой Е₁, а также кристаллов хлорида диэтиламмония и дигидрофосфата аммония. Изотерма растворимости имеет характерный вид — с высаливанием дигидрофосфата аммония.



Рис. 11. Растворимость в системе NH₄H₂PO₄-(C₂H₅)₂NH₂Cl-H₂O при 20 °C

Таблица 13. Растворимость в системе NH₄H₂PO₄–(C₂H₅)₂NH₂Cl–H₂O при 20°C

	•	Состав на	сыщенного раст		
№	n_D^{20}		% мас.		Донная фаза
		NH ₄ H ₂ PO ₄	$(C_2H_5)_2NH_2Cl$	H ₂ O	
1	1,3701	26.2	0	73.8	NH ₄ H ₂ PO ₄
2	1,382	16.9	19.8	63.3	_ " _
3	1,3915	11.0	33.8	55.2	_ " _
4	1,4118	4.8	48.4	46.8	_ " _
5	1,4218	3.4	54.4	42.2	_ " _
6	1 1220	2.2	667	21.0	NH ₄ H ₂ PO ₄ +
0	1,4389	2.3	00.7	51.0	$(C_2H_5)_2NH_2Cl$
7	-	0	66.6	33.4	$(C_2H_5)_2NH_2Cl$



Рис. 12. Растворимость в системе NH₄H₂PO₄-(C₂H₅)₂NH₂Cl-H₂O при 25 °C

Таблица 14.

		Состав нас	зыщенного раст		
N⁰	n_D^{25}		% масс.		Донная фаза
		NH ₄ H ₂ PO ₄	$(C_2H_5)_2NH_2Cl$	H ₂ O	
1	1.3721	28.6	0	71.4	NH ₄ H ₂ PO ₄
2	1.3831	18.2	20.1	61.7	_ " _
3	1.3965	11.8	34.3	53.9	_ " _
4	1.4075	5.1	48.5	46.4	_ " _
5	1.4231	4.8	54.8	40.5	_ " _
6	1.4401	2.7	69.2	28.1	$NH_4H_2PO_4+(C_2H_5)_2NH_2Cl$
7	-	0	69.4	30.6	$(C_2H_5)_2NH_2Cl$

Растворимость в системе $NH_4H_2PO_4-(C_2H_5)_2NH_2Cl-H_2O$ при 25°C

Система NH₄H₂PO₄ - (C₂H₅)₂NH₂Cl - NH₄Cl - H₂O

Данные о растворимости в четверной системе $NH_4Cl - NH_4H_2PO_4 - (C_2H_5)_2NH_2Cl - H_2O$ при 20 и 25 °C сведены в табл. 15, 16 и изображены на рис. 14, 15 в виде перспективной проекции на солевое основание тетраэдра состава совместно с изолиниями коэффициентов использования фосфора и ионов аммония.

Изотермы растворимости системы $(C_2H_5)_2NH_2Cl - NH_4H_2PO_4 - NH_4Cl - H_2O$ при 20 и имеет простой эвтонический тип. Поле кристаллизации дигидрофосфата аммония (NH₄H₂PO₄-E₁-E-E₃-NH₄H₂PO₄) занимает наибольшую площадь. После кристаллизации хлорида диэтиламмония ((C₂H₅)₂NH₂Cl-E₁-E-E₂-(C₂H₅)₂NH₂Cl) практически вырождено, что свидетельствует о высоком высаливающем действии этой соли на остальные солевые компоненты системы.

Данные о растворимости в четверной системе NH₄H₂PO₄ - (C₂H₅)₂NH₂Cl - NH₄Cl - H₂O при 25 °C сведены в табл. 16 и изображены на рис. 15 в виде перспективной проекции на солевое основание тетраэдра состава совместно с изолиниями коэффициентов использования фосфора и ионов аммония.

Состав наси	ыщенно	го раствој	Понира фара	
NH ₄ H ₂ PO ₄	NH ₄ Cl	Et ₂ NH ₂ Cl	H ₂ O	донная фаза
5.42	23.18	-	71.40	NH ₄ H ₂ PO ₄ +NH ₄ Cl
2.52	13.18	26.86	57.44	NH ₄ H ₂ PO ₄ +NH ₄ Cl
1.00	5.25	47.72	46.03	NH ₄ H ₂ PO ₄ +NH ₄ Cl
0.69	2.40	65.12	31.79	NH ₄ H ₂ PO ₄ +NH ₄ Cl+(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ Cl
-	3.44	62.94	33.62	NH ₄ Cl+(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ Cl
2.30	-	66.70	31.00	$NH_4H_2PO_4+(C_2H_5)_2NH_2Cl$

Таблица 15. Система NH₄H₂PO₄-NH₄Cl-(C₂H₅)₂NH₂Cl-H₂O при 20 °C

Неплоскостность системы 0,34% [53], см. также с. 32.

Таблица 16.

<u>Растворимость в системе NH₄H₂PO₄–NH₄Cl–(C₂H₅)₂NH₂Cl–H₂O при 25°C</u>

Состав на	сыщенног	го раствора	Tourse tooo	
NH ₄ H ₂ PO ₄	NH ₄ Cl	Et ₂ NH ₂ Cl	H ₂ O	донная фаза
5.88	24.02	-	70.10	NH ₄ H ₂ PO ₄ +NH ₄ Cl
2.92	14.86	23.88	58.34	NH ₄ H ₂ PO ₄ +NH ₄ Cl
1.18	5.82	51.00	42.00	NH ₄ H ₂ PO ₄ +NH ₄ Cl
0.78	2.63	67.02	29.57	NH ₄ H ₂ PO ₄ +NH ₄ Cl+(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ Cl
-	3.60	65.90	30.50	NH ₄ Cl+(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ Cl
2.70	-	69.20	28.10	$NH_4H_2PO_4+(C_2H_5)_2NH_2Cl$

Неплоскостность системы 0,72% [53], см. также с. 32.



Рис. 13. Фрагмент проекции системы NH₄H₂PO₄-NH₄Cl-(C₂H₅)₂NH₂Cl-H₂O при 25 °C с изолиниями коэффициентов использования



Рис. 14. Перспективная проекция системы NH₄H₂PO₄ – NH₄Cl – (C₂H₅)₂NH₂Cl –H₂O при 20 °C с изолиниями коэффициентов использования фосфора и аммония



Рис. 15. Перспективная проекция системы NH₄H₂PO₄ – NH₄Cl – (C₂H₅)₂NH₂Cl –H₂O при 25 °C с изолиниями коэффициентов использования фосфора и аммония

§11. Использование данных о растворимости для вычисления равновесного коэффициента использования фосфора и ионов аммония

Процесс получения дигидрофосфата аммония описывается следующим уравнением:

 $\mathrm{NH}_4\mathrm{Cl} + \mathrm{H}_3\mathrm{PO}_4 + (\mathrm{C}_2\mathrm{H}_5)_2\mathrm{NH} \rightarrow \mathrm{NH}_4\mathrm{H}_2\mathrm{PO}_4\downarrow + (\mathrm{C}_2\mathrm{H}_5)_2\mathrm{NH}_2\mathrm{Cl} \ . \tag{13}$

В маточном растворе остается небольшое количество дигидрофосфата аммония и фосфорной кислоты, которые и формируют потери фосфора и иона аммония. Эти количества важны с технологической точки зрения. Вычисленные коэффициенты использования фосфора и ионов аммония при получении дигидрофосфата аммония при различных концентрационных соотношениях исходных компонентов сведены в табл. 17 и 18.

Данные по растворимости в системе NH₄⁺, (C₂H₅)₂NH₂⁺ // H₂PO₄⁻, Cl⁻ – H₂O позволили определить оптимальные концентрационные условия получения дигидрофосфата аммония из хлорида аммония, диэтиламина и фосфорной кислоты.

Таблица 17. Равновесные коэффициенты использования фосфора и аммония при получении дигидрофосфата аммония в условиях стехиометрических соотношений исходных компонентов при 20°C

Соста	ав насыщенно створа, % мас.	ОГО	U[P] ²⁰	U[NH4 ⁺] ²⁰	Донная фаза
NH ₄ H ₂ PO ₄	Et ₂ NH ₂ Cl	H_2O			
16.9	19.8	63.3	18,72	18,72	NH ₄ H ₂ PO ₄
11.0	33.8	55.2	69,01	69,01	- " -
4.8	48.4	46.8	90,55	90,55	_ " _
3.4	54.4	42.2	94,04	94,04	_ " _
2.3	66.7	31.0	96,71	96,71	$\begin{array}{c} (C_2H_5)_2NH_2C1 \\ +NH_4H_2PO_4 \end{array}$

Таблица 18. Равновесные коэффициенты использования фосфора и аммония при получении дигидрофосфата аммония в условиях стехиометрических соотношений исходных компонентов при 25°С

Состан рас	з насыщенног створа, % мас	°O	U[P] ²⁵	$U[NH_4^+]^{25}$	Донная фаза
NH ₄ H ₂ PO ₄	Et ₂ NH ₂ Cl	H ₂ O			
18.2	20.1	61.7	13.78	13.78	NH ₄ H ₂ PO ₄
11.8	34.3	53.9	67.24	67.24	_ " _
5.1	48.5	46.4	89.98	89.98	_ " _
4.8	54.8	40.5	91.65	91.65	_ " _
2.7	69.2	28.1	96.28	96.28	$(C_2H_5)_2NH_2Cl +NH_4H_2PO_4$

Выведем уравнения для коэффициентов использования фосфора и аммония при синтезе дигидрофосфата аммония, для построения изолиний этих коэффициентов на солевой проекции [27], [20], [65].

Коэффициент использования фосфора:

 $U_{P} = ([Cl^{-}] - [H_{2}PO_{4}-]) / [Cl^{-}],$

(14)

где [Cl⁻], [H₂PO₄⁻] – количество хлорид-ионов, дигидрофосфат-ионов в насыщенном растворе (моль/кг раствора).

В системе $NH_4H_2PO_4 - (C_2H_5)_2NH_2Cl - H_2O_4$

 $[CI^-] = [(C_2H_5)_2NH_2CI],$ $[H_2PO_4^-] = [NH_4H_2PO_4],$

тогда

 $U_{P} \cdot [(C_{2}H_{5})_{2}NH_{2}Cl] = [(C_{2}H_{5})_{2}NH_{2}Cl] - [NH_{4}H_{2}PO_{4}],$ [(C_{2}H_{5})_{2}NH_{2}Cl] (1 - U_{P}) = [NH_{4}H_{2}PO_{4}]. (15)

Учитывая, что $[(C_2H_5)_2NH_2Cl] + [NH_4H_2PO_4] = 1$, имеем систему уравнений:

$$\begin{cases} (1 - U_P) [(C_2 H_5)_2 N H_2 C I] = [N H_4 H_2 P O_4] \\ [(C_2 H_5)_2 N H_2 C I] + [N H_4 H_2 P O_4] = 1 \end{cases},$$
(16)

где параметр $U_P \in [0, 1]$, откуда решение системы (16) в зависимости от этого параметра имеет вид:

 $[(C_2H_5)_2NH_2Cl] = 1/(2 - U_P)$ (17)

$$[NH_4H_2PO_4] = (1 - U_P) \cdot [(C_2H_5)_2NH_2Cl].$$
(18)

Формула (18) представляет собой уравнения пучка прямых линий, исходящих из вершины NH₄Cl солевой проекции состава, с параметром U_P. Подставляя в эти формулы значения коэффициента использования фосфора U_P, находим концентрации [NH₄H₂PO₄] и [(C₂H₅)₂NH₂Cl] на стороне NH₄H₂PO₄-(C₂H₅)₂NH₂Cl солевого основания фигуры состава, и проводим соответствующие изолинии, см. рис. 14, 15, использующие при изображении перспективную проекцию [28] и изображение составов в массовых процентах.

В системе NH_4^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+$ // $H_2PO_4^-$, $Cl^- - H_2O$ коэффициент использования ионов аммония:

U_{NH4}+ = ([Cl⁻] – [NH₃⁻])/[Cl⁻] . (19) При этом

 $[NH_4^+] = [NH_4H_2PO_4] + [NH_4Cl], [Cl^-] = [NH_4Cl] + [(C_2H_5)_2NH_2Cl].$

$$U_{NH_{4}^{+}} = \frac{[(C_{2}H_{5})_{2}NH_{2}Cl + NH_{4}Cl] - [NH_{4}H_{2}PO_{4} + NH_{4}Cl]}{[(C_{2}H_{5})_{2}NH_{2}Cl + NH_{4}Cl]},$$

$$U_{NH4} + = 1 - [NH_4H_2PO_4 + NH_4Cl] / [(C_2H_5)_2NH_2Cl + NH_4Cl]),$$

$$[NH_4H_2PO_4 + NH_4Cl] = (1 - U_{NH4} +) \cdot [(C_2H_5)_2NH_2Cl + NH_4Cl].$$
(20)

Это уравнение пучка прямых линий, выходящих из вершины (C₂H₅)₂NH₂H₂PO₄, с параметром U_{NH4}+.

Преобразуем уравнение далее: $U_{NH4} + = 1 - ([NH_4H_2PO_4] + [NH_4Cl]) / ([(C_2H_5)_2NH_2Cl] + [NH_4Cl]).(21)$ С учётом того, что $[(C_2H_5)_2NH_2Cl] + [NH_4H_2PO_4] + [NH_4Cl] = 1$, откуда $[NH_4Cl] = 1 - [(C_2H_5)_2NH_2Cl] + [NH_4H_2PO_4]$, из (21) получается: $U_{NH4} + = 1 - (1 - [(C_2H_5)_2NH_2Cl]) / (1 - [NH_4H_2PO_4]).$ (22)

Полагая на стороне $[NH_4H_2PO_4] = 0$, имеем

 $U_{NH4} + = [(C_2H_5)_2NH_2Cl].$

(23)

Задавая значения коэффициента использования аммиака U_{NH4} + по формуле (23), находим соответствующие им концентрации [(C_2H_5)₂NH₂Cl] на стороне (C_2H_5)₂NH₂Cl-NH₄Cl, см. рис. 15. Изолинии коэффициента использования аммиака – это прямые линии (заданные уравнением (20)), выходящие из вершины (C_2H_5)₂NH₂H₂PO₄ солевого основания и проходящие через точки, вычисленные по формуле (23) на стороне (C_2H_5)₂NH₂Cl-NH₄Cl солевого основания. (Построение перспективных проекций, использующих равносторонние фигуры и массовые проценты, искажает прямолинейный ход этих изолиний, см. рис. 13.)

Анализ данных табл. 17 и 18, рис. 14–17, позволяет сделать ряд важных с практической точки зрения выводов. При получении дигидрофосфата аммония потери фосфора из-за растворения в маточном растворе будут минимальными, если состав раствора соответствует тройному эвтоническому раствору, насыщенному относительно всех солевых компонентов системы, и составляет при 20°С – 96.21%; а при 25°С – 98.48%. Однако при этом коэффициент использования ионов аммония составляет 95,25% и 91,88% соответственно, в то время как при использовании для высаливания дигидрофосфата аммония двойного эвтонического раствора, насыщенного относительно дигидрофосфата аммония и хлорида дитэтиламмония, они равны и составляют 96,71% и 96,28%, при 20 и 25 °C соответственно, см. табл. 19, 20. Увеличение коэффициента использования фосфора происходит за счёт значительного уменьшения использования ионов аммония, поэтому тройной эвтонический раствор не рекомендуется использовать для синтеза дигидрофосфата аммония.

Таким образом, знание составов эвтонических растворов позволяет оптимизировать синтез дигидрофосфата аммония по критерию максимизации выхода полезного продукта. Способы регенерации диэтиламина указаны ранее в обзоре [29], [64].

Таблица 19. Равновесные коэффициенты использования фосфора и аммония при получении дигидрофосфата аммония в условиях избытка хлорида аммония при 20 °C

Состав нас	ыщенного	о раствора, 9			Донная фаза	
NH ₄ H ₂ PO ₄	NH ₄ Cl	Et ₂ NH ₂ Cl	H ₂ O	$U[P]^{20}$	$U[NH_4^+]^{20}$	
2.52	13.18	26.86	57.44	50.93	41.54	NH ₄ H ₂ PO ₄ +NH ₄ Cl
1.00	5.25	47.72	46.03	88.99	86.90	- " -
0.69	2.40	65.12	31.79	96.21	95.25	$NH_4H_2PO_4+NH_4Cl$
						$+(C_2\Pi_5)_2N\Pi_2CI$

Таблица 20. Равновесные коэффициенты использования фосфора и аммония при получении дигидрофосфата аммония в условиях избытка хлорида аммония при 25 °C

Состав насы	щенного	раствора, %			Донная фаза	
NH ₄ H ₂ PO ₄	NH ₄ Cl	Et ₂ NH ₂ Cl	H ₂ O	$U[P]^{25}$	$U[NH_4^+]^{25}$	
2.92	14.86	23.88	58.34	69.52	74.52	NH ₄ H ₂ PO ₄ +NH ₄ Cl
1.18	5.82	51.00	42.00	83.33	86.14	_ " _
0.78	2.63	67.02	29.57	98,48	91,88	$\frac{\mathrm{NH}_{4}\mathrm{H}_{2}\mathrm{PO}_{4}+\mathrm{NH}_{4}\mathrm{Cl}}{+(\mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{5})_{2}\mathrm{NH}_{2}\mathrm{Cl}}$



Рис. 16. Зависимость равновесного коэффициента утилизации фосфора и ионов аммония от концентрации хлорида диэтиламмония в насыщенном растворе при 20 °C



Рис. 17. Зависимость равновесного коэффициента утилизации фосфора и ионов аммония от концентрации хлорида диэтиламмония в насыщенном растворе при 25 °C

Исследования растворимости в четверной системе NH₄H₂PO₄ - NH₄Cl -(C₂H₅)₂NH₂Cl - H₂O при 20 и 25 °C и построение перспективной проекции этой системы совместно с изолиниями коэффициентов использования фосфора и аммония, позволили определить составы тройных эвтонических растворов, изучить линии двойного насыщения относительно хлорида и дигидрофосфата аммония и установить составы насыщенных растворов с максимальными коэффициентами использования фосфора и ионов аммония, а также вычислить оптимальные составы исходных реакционных смесей для синтеза дигидрофосфата аммония из хлорида аммония, фосфорной кислоты и диэтиламина.

Глава 4. Получение фосфатов аммония с использованием триэтиламина

Описан пример технологи с использованием солей триэтиламина в качестве высаливающего агента для получаемых полезных веществ, удобрений. Экспериментальные результаты лабораторной апробации технологии описаны далее в главе 5. Особенности процесса регенерации триэтиламина приведены в главе 6.

В этой главе описано исследование растворимости в пятерной взаимной системе $(C_2H_5)_3NH^+$, NH_4^+ // HPO₄²⁻, $H_2PO_4^-$, $Cl^- - H_2O$ при 20 и 60°C, лежащее в основе технологии получения фосфатов аммония из хлорида аммония, фосфорной кислоты и триэтиламина методом высаливания.

(Диаграмма растворимости пятерной взаимной водно-солевой системы $(C_2H_5)_3NH^+$, NH_4^+ // HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, $Cl^- - H_2O$ при 20 и 60°С является примером весьма редко встречающегося при невысоких температурах и атмосферном давлении явления расслаивания).

§12. Триангуляция пятерной взаимной системы

При синтезе дигидрофосфата- и гидрофосфата аммония из хлорида аммония, фосфорной кислоты и триэтиламина получающиеся в результате реакции соли в идеале образуют следующую пятерную взаимную систему: $(C_2H_5)_3NH^+$, NH_4^+ // HPO_4^{-2-} , $H_2PO_4^-$, $Cl^- - H_2O$. Эта система триангулируется при 20 и 60°С на три простые пятерные системы (см. рис. 18):

1. NH₄Cl - NH₄H₂PO₄ - (NH₄)₂HPO₄ - (C₂H₅)₃NHCl - H₂O;

2. $(C_2H_5)_3NHH_2PO_4 - NH_4H_2PO_4 - (NH_4)_2HPO_4 - (C_2H_5)_3NHCl - H_2O;$

3. $(C_2H_5)_3NHH_2PO_4 - [(C_2H_5)_3NH]_2HPO_4 - (NH_4)_2HPO_4 - (C_2H_5)_3NHC1 - H_2O.$

Первая простая пятерная система не содержит избытка фосфатов триэтиламина и имеет большое прикладное значение для вычисления оптимальных концентрационных условий получения фосфатов аммония (как смеси любого состава, так и чистых солей).

Вторая и третья пятерные системы содержат избыток фосфатов триэтиламина, что будет приводить к неоправданной потере фосфора при регенерации триэтиламина. Эти системы не могут быть рекомендованы для разработки технологии получения фосфатов аммония из хлорида аммония, фосфорной кислоты и триэтиламина.

Триангуляция данной пятерной взаимной системы не может быть осуществлена расчетом произведения растворимости взаимных пар солей, т. к. при 60°С фосфаты триэтиламина не существуют в кристаллическом состоянии и их растворимость не известна. Стабильные солевые пары в оконтуривающих четверных взаимных системах определены экспериментально.

Четверные взаимные системы $(C_2H_5)_3NH^+$, $NH_4^+//H_2PO_4^-$, $Cl^- - H_2O$ и NH_4^+ , $(C_2H_5)_3NH^+//HPO_4^{-2-}$, $Cl^- - H_2O$ при 20 и 60°С имеют стабильные диагонали: тройные системы

 $NH_4H_2PO_4 - (C_2H_5)_3NHCl - H_2O$ и $(NH_4)_2HPO_4 - (C_2H_5)_3NHCl - H_2O$ соответственно; пятерная взаимная система имеет стабильный диагональный разрез: четверную систему $NH_4H_2PO_4 - (NH_4)_2HPO_4 - (C_2H_5)_3NHCl - H_2O$. Растворимость в этой системе при 20 и 60°C описана далее в §13.

Четверная взаимная система (C₂H₅)₃NH⁺, NH₄⁺ // HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻ – H₂O при 20 и 60°C не имеет стабильной диагонали, стабильную пару солей образуют гидрофосфат аммония и дигидрофосфат триэтиламина. В связи с этим фактом в пятерной взаимной системе отсутствует второй стабильный диагональный разрез.



Рис. 18. Солевая призма пятерной взаимной системы $(C_2H_5)_3NH^+$, NH_4^+ // HPO4²⁻, H₂PO4⁻, Cl⁻ – H₂O

Поскольку в процессе насыщения исходных смесей, содержащих гидрофосфат аммония, при 60°С наблюдался гидролиз этой соли, в результате которого в насыщенных растворах появлялся дигидрофосфат аммония (особенно сильно появление дигидрофосфата аммония сказывалось при исследованиях монотектических равновесий, что приводило к резкому снижению содержания воды в нижней жидкой фазе и нарушало закономерный ход нод в монотектической области), опыты производили в термостатируемой плоскодонной колбе, снабженной магнит-

ной мешалкой и специальной насадкой, позволяющей соединить ее с другой колбой и обратным холодильником. Во вторую колбу помещали раствор аммиака, испарение которого и предотвращало гидролиз в реакционном сосуде.

Установление равновесия определяли по постоянству трех измерений показателя преломления насыщенного раствора, производимых через 30 минут. Измерения начинали производить после трех часов от начала опыта. После установления равновесия перемешивание прекращали, давали раствору расслоиться, отстояться до полного осветления обеих жидких фаз и отбирали стеклянными шприцами образцы жидких фаз на анализ в мерные колбы с дистиллированной водой.

С целью уменьшения затрат времени на определение составов эвтонических растворов, линий моновариантных равновесий на изотермах четверной взаимной системы проводили планирование эксперимента.

При вычислениях составов исследуемых жидких фаз использовали уравнение ионного баланса для определения содержания ионов триэтиламмония.

Пятерная система $NH_4Cl - NH_4H_2PO_4 - (NH_4)_2HPO_4 - (C_2H_5)_3NHCl -H_2O$ имеет следующие оконтуривающие четверные системы:

- 1. $NH_4H_2PO_4 (NH_4)_2HPO_4 (C_2H_5)_3NHCl H_2O;$
- 2. $NH_4Cl NH_4H_2PO_4 (C_2H_5)_3NHCl H_2O;$
- 3. $NH_4Cl (NH_4)_2HPO_4 (C_2H_5)_3NHCl H_2O;$
- 4. $NH_4Cl NH_4H_2PO_4 (NH_4)_2HPO_4 H_2O_1$.

Система 1, представляющая собой стабильный диагональный разрез пятерной взаимной системы, описана в §13. Изотермы растворимости остальных систем изучались экспериментально.

§13. Изотермы растворимости системы NH₄H₂PO₄ - (NH₄)₂HPO₄ - (C₂H₅)₃NHCl - H₂O при 20 и 60°C

Примерами реальных диаграмм растворимости с весьма редко встречающимся при невысоких температурах и атмосферном давлении явлением расслаивания в водно-солевых системах могут служить изотермы растворимости системы NH₄H₂PO₄ - (NH₄)₂HPO₄ - (C₂H₅)₃NHCl - H₂O при 20 и 60°C.

Растворимость в оконтуривающих системах при 20°С

Экспериментальные данные о растворимости в тройных оконтуривающих системах $NH_4H_2PO_4 - (C_2H_5)_3NHCl - H_2O$ (1), $(NH_4)_2HPO_4 - (C_2H_5)_3NHCl - H_2O$ (2), $NH_4H_2PO_4 - (NH_4)_2HPO_4 - H_2O$ (3) представлены в табл. 21 и изображены на рис. 19.

	Жидкая фаз	Трориод форо		
NH ₄ H ₂ PO ₄	$(NH_4)_2HPO_4$	твердая фаза		
	Система	a NH ₄ H ₂ PO ₄ - ($C_2H_5)_3N$	NHCl - H ₂ O
27.3	-	0.0	72.7	NH ₄ H ₂ PO ₄
15.1	-	12.7	72.2	_ '' _
8.8	-	27.4	63.8	_ " _
6.5	-	35.0	58.5	_ " _
2.6	-	43.8	53.6	_ '' _
1.5	-	52.5	46.0	_ " _
1.0	-	55.7	43.3	$NH_4H_2PO_4+(C_2H_5)_3NHCl$
0.0	-	57.3	42.7	$(C_2H_5)_3$ NHCl
	Система	$(NH_4)_2HPO_4$ -	$\overline{(C_2H_5)_3}$	NHCl - H ₂ O
-	40.8	0.0	59.2	$(NH_4)_2HPO_4$
-	27.0	7.3	65.7	_ " _
-	16.8	16.6	66.6	- " -
-	6.0	28.2	65.8	_ " _
-	3.3	35.0	61.7	_ " _
-	2.0	39.2	58.8	_ '' _
-	0.6	56.7	42.7	$(NH_4)_2HPO_4+(C_2H_5)_3NHCl$
	Систем	$1a NH_4H_2PO_4 - 0$	$(NH_4)_2H$	$HPO_4 - H_2O$
0.0	40.8	-	59.2	$(NH_4)_2HPO_4$
6.0	39.0	-	55.0	_ " _
9.0	38.0	-	53.0	- " -
12.0	37.0	-	51.0	- " -
16.0	36.0	-	48.0	_ " _
26.0	32.0	-	42.0	NH ₄ H ₂ PO ₄ +(NH ₄) ₂ HPO ₄
24.0	31.5	-	44.5	NH ₄ H ₂ PO ₄
25.0	23.0	-	52.0	_ '' _
26.0	14.0	-	60.0	- " -
27.0	7.0	-	66.0	_ " _
27.3	0.0	-	72.7	- " -

Таблица 21. Растворимость в системах NH₄H₂PO₄ - (C₂H₅)₃NHCl - H₂O; (NH₄)₂HPO₄ - (C₂H₅)₃NHCl - H₂O и NH₄H₂PO₄ - (NH₄)₂HPO₄ - H₂O при 20°C

Тройные оконтуривающие системы (1, 2), содержащие в своем составе хлорид триэтиламмония, при 20°С имеют простой эвтонический тип с явлением высаливания фосфатов аммония. Оконтуривающая система (3) также имеет простой эвтонический тип, но с всаливанием солевых компонентов. Изменение типа солевого взаимодействия при добавлении хлорида триэтиламмония и приводит к появлению в четверной системе явления расслаивания.

Растворимость в системе NH₄H₂PO₄ - (NH₄)₂HPO₄ - (C₂H₅)₃NHCl - H₂O при 20°C

Экспериментальные данные о растворимости в системе NH₄H₂PO₄ - (NH₄)₂HPO₄ - (C₂H₅)₃NHCl - H₂O сведены в табл. 22 и изображены на рис. 19–20. На рис. 19 представлена проекция четверной системы на плоскость, параллельную двум непересекающимся ребрам тетраэдра состава, на рис. 20 изображена перспективная проекция этой изотермы на солевое основание концентрационной фигуры.

NH ₄ H ₂ PO ₄ - (NH ₄) ₂ HPO ₄ - (C ₂ H ₅) ₃ NHCl - H ₂ O при 20 °C							
Жидкая	фаза (верхн	Thomas there					
$(NH_4)_2HPO_4$	NH ₄ H ₂ PO ₄	$(C_2H_5)_3NHCl$	H ₂ O	твердая фаза			
32.7	25.0	0.0	42.3	(NH ₄) ₂ HPO ₄ +NH ₄ H ₂ PO ₄			
11.9	16.4	16.7	55.0	$NH_4H_2PO_4$			
6.4/21.7	9.8/22.9	26.3/6.6	57.5/48.8	- '' -			
4.0/26.4	7.0/23.7	32.2/4.3	56.8/45.6	- '' -			
3.3/29.2	5.8/24.4	35.3/3.5	55.6/42.9	$(NH_4)_2HPO_4+NH_4H_2PO_4$			
3.7/29.4	6.0/22.9	34.1/3.7	56.2/44.0	$(NH_4)_2HPO_4$			
5.8/28.8	5.8/19.2	28.7/4.6	59.7/47.4	- '' -			
6.3/28.7	5.8/17.1	28.0/4.9	59.9/49.3	- '' -			
12.4/25.1	7.0/12.3	19.8/8.1	60.8/54.5	- " -			
21.0	9.2	11.5	58.3	- '' -			
3.0	5.7	36.3	55.0	(NH ₄) ₂ HPO ₄ +NH ₄ H ₂ PO ₄			
1.0	3.1	46.5	49.4	- '' -			
0.2	1.2	56.0	42.6	(NH ₄) ₂ HPO ₄ +NH ₄ H ₂ PO ₄ +			
				$+(C_2H_5)_3NHCl$			
0.6	0.0	56.7	42.7	$(NH_4)_2HPO_4+(C_2H_5)_3NHC1$			
0.0	1.0	55.7	43.3	$NH_4H_2PO_4+(C_2H_5)_3NHCl$			

Таблица 22. Растворимость в системе NH₄H₂PO₄ - (NH₄)₂HPO₄ - (C₂H₅)₃NHCl - H₂O при 20 °C

Система монотектического типа, неплоскостность системы 0,06% [53], см. с. 32.

При помощи рис. 19 рассмотрим объемное строение изотермы растворимости четверной водно-солевой системы с явлением расслаивания. На изотерме имеются: объем ненасыщенных растворов $(H_2OR_1e_1R_2e_2ENK_1MK_2Ne_3R_3H_2O)$; объем кристаллизации гидрофосфата аммония $((NH_4)_2HPO_4R_1e_1ENK_1Me_3R_1(NH_4)_2HPO_4)$; объем кристаллизации $((C_2H_5)_3NHClR_2e_1Ee_2R_2(C_2H_5)_3NHCl)$ хлорида триэтиламмония; объем кристаллизации $(NH_4H_2PO_4R_3e_2ENK_2Me_3R_3 NH_4H_2PO_4)$ дигидрофосфата аммония и хлорида триэтиламмония $((NH_4)_2HPO_4e_1E(C_2H_5)_3NHCl)$; объем совместной кристаллизации гидрофосфата аммония и хлорида триэтиламмония ($(NH_4)_2HPO_4e_1E(C_2H_5)_3NHCl$); объем совместной кристаллизации дигидрофосфата аммония и хлорида триэтилизации дигидрофосфата аммония и хлорида триэтилизации дигидрофосфата аммония и хлорида триэтилизации гидрофосфата аммония ($(NH_4H_2PO_4e_2E(C_2H_5)_3NHCl$); объем совместной кристаллизации дигидрофосфата аммония и хлорида триэтилизации гидрофосфата и дигидрофосфата аммония разделяется объемом

 $((NH_4)_2HPO_4MNNH_4H_2PO_4)$ четырехфазного предельного монотектического равновесия на две части ($(NH_4)_2$ HPO₄Me₃NH₄H₂PO₄ и (NH₄)₂HPO₄. $NENH_4H_2PO_4$; объем ((NH₄)₂HPO₄(C₂H₅)₃NHClNH₄H₂PO₄E) четырехфазного эвтонического равновесия кристаллов всех трех солевых компонентов и эвтонического раствора; объем трехфазного монотектического равновесия кристаллов гидрофосфата аммония и двух жидких фаз $((NH_4)_2 HPO_4 MNK_1);$ объем трехфазного монотектического равновесия дигидрофосфата кристаллов аммония И двух жидких фаз (NH₄H₂PO₄*MNK*₂); объем совместного существования двух жидких фаз, располагающийся над предельной монотектической нодой (MN), поверхностью монотектического равновесия кристаллов гидрофосфата аммония и двух жидких фаз (MNK₁) и поверхностью монотектического равновесия кристаллов дигидрофосфата аммония и двух жидких фаз (*MNK*₂). Верхняя граница объема совместного существования двух жидких фаз и вид поверхности составов этих фаз не определены.



Рис. 19. Система NH₄H₂PO₄ - (NH₄)₂HPO₄ - (C₂H₅)₃NHCl - H₂O при 20°C

На изотерме растворимости также имеются: поверхность растворов, насыщенных относительно гидрофосфата аммония ($R_1e_3MK_1NEe_1$), дигидрофосфата аммония ($R_3e_3MK_2NEe_2$), хлорида триэтиламмония ($R_2e_1Ee_2$); линия двояконасыщенных растворов относительно гидрофосфата аммония и хлорида триэтиламмония (e_1E), дигидрофосфата аммония и хлорида триэтиламмония (e_2E); линия двойного насыщения относительно гидрофосфата и дигидрофосфата аммония, разрываемая предельной монотектической нодой (MN) на две части (e_3M и NE); точка условно нонвариантного тройного эвтонического раствора, насыщенного относительно всех трех солевых компонентов.

Перспективная проекция изотермы растворимости описываемой четверной системы, изображенная на рис. 20, выглядит значительно проще и позволяет проводить исследование порядка кристаллизации фаз при изотермическом испарении, планировать эксперимент по изучению системы.



Рис. 20. Перспективная проекция изотермы растворимости системы NH₄H₂PO₄ - (NH₄)₂HPO₄ - (C₂H₅)₃NHCl - H₂O при 20°C

На перспективной проекции имеются: поле кристаллизации ((NH₄)₂HPO₄e₁ENK₁Me₃) гидрофосфата аммония, хлорида триэтиламмо- $((C_2H_5)_3NHCle_1Ee_2),$ дигидрофосфата ния аммония (NH₄H₂PO₄*e*₂*ENK*₂*Me*₃); область монотектического равновесия кристаллов гидрофосфата аммония и двух жидких фаз (MK_1N), область монотектического равновесия кристаллов дигидрофосфата аммония и двух жидких фаз (MK_2N); нода (MN), отображающая условно нонвариантное равновесие кристаллов гидрофосфата, дигидрофосфата аммония и двух жидких фаз — нижней и верхней, солевые составы которых отображаются точками M и N соответственно; линия двойного насыщения относительно гидрофосфата аммония и хлорида триэтиламмония (e_1E), дигидрофосфата аммония и хлорида триэтиламмония (е₂E), линия двойного насыщения относительно фосфатов аммония разорвана предельной монотектической нодой на две части (e₃M и NE); точка (E), отображающая солевой состав тройного эвтонического раствора, насыщенного относительно всех трех солевых компонентов системы.

Растворимость в оконтуривающих системах при 60°С

Экспериментальные данные о растворимости в тройных оконтуривающих системах $NH_4H_2PO_4 - (C_2H_5)_3NHCl - H_2O$ (a), $(NH_4)_2HPO_4 - (C_2H_5)_3NHCl - H_2O$ (b), $NH_4H_2PO_4 - (NH_4)_2HPO_4 - H_2O$ (b) представлены в табл. 23 и изображены на рис. 21.

В тройных оконтуривающих системах (а, б), содержащих в своем составе хлорид триэтиламмония, при 60°С также проявляется высаливание фосфатов аммония, кроме того в системе, содержащей гидрофосфат аммония, имеется монотектическая область инконгруэнтного равновесия двух жидких фаз (m — нижняя и n — верхняя) и кристаллов гидрофосфата аммония. Оконтуривающая система (в), содержащая в своем составе гидрофосфат и дигидрофосфат аммония, также имеет простой эвтонический тип, но с всаливанием солевых компонентов. Изменение типа солевого взаимодействия при добавлении хлорида триэтиламмония также приводит к появлению в четверной системе явления расслаивания.

	Жидкая фа	Thomas those							
NH ₄ H ₂ PO ₄	$(NH_4)_2HPO_4$	$(C_2H_5)_3NHCl$	H ₂ O	твердая фаза					
	Система $NH_4H_2PO_4$ - (NH_4) ₂ HPO_4 - H_2O								
0.0	48.8	-	51.2	$(NH_4)_2HPO_4$					
6.5	45.7	-	47.8	_ " _					
13.1	42.7	-	44.2	_ " _					
20.4	40.5	-	39.1	_ " _					
26.7	38.3	-	35.0	_ " _					
35.1	35.0	-	29.9	NH ₄ H ₂ PO ₄ +(NH ₄) ₂ HPO ₄					
35.7	31.8	-	32.5	NH ₄ H ₂ PO ₄					
36.4	25.2	-	38.4	_ '' _					
39.3	17.6	-	43.1	_ '' _					
40.8	11.2	-	48.0	_ '' _					
45.2	0.0	-	54.8	_ " _					
	Система	$(NH_4)_2HPO_4 - ($	$(C_2H_5)_3NF$	HCl - H ₂ O					
-	48.8	0.0	51.2	(NH ₄) ₂ HPO ₄					
-	43.8	5.0	51.2	_ '' _					
-	19.0/35.3	20.4/10.1	60.6/54.6	_ " _					
-	10.3	29.3	60.4	_ " _					
-	5.3	37.1	57.6	_ " _					
-	2.4	48.2	49.4	_ '' _					
-	1.3	56.5	42.2	_ " _					
-	0.8	64.2	35.0	$(NH_4)_2HPO_4+(C_2H_5)_3NHCl$					
-	0.0	64.0	36.0	$(C_2H_5)_3NHC1$					
	Систем	a $NH_4H_2PO_4$ - (C_2H_5) ₃ NH	$Cl - H_2O$					
0.0	-	64.0	36.0	$(C_2H_5)_3NHC1$					
3.3	-	61.0	35.7	_ " _					
4.1	-	60.2	35.7	NH ₄ H ₂ PO ₄ +(C ₂ H ₅) ₃ NHCl					
5.5	-	52.5	42.0	NH ₄ H ₂ PO ₄					
9.8	-	40.7	49.5	_ " _					
13.0	-	33.5	53.5	_ " _					
19.0	-	25.1	55.9	_ " _					
30.3	-	13.5	56.2	_ " _					
38.4	-	6.6	55.0	_ " _					
45.2	-	0.0	54.8	_ " _					

Таблица 23. Растворимость в системах NH₄H₂PO₄–(C₂H₅)₃NHCl–H₂O, (NH₄)₂HPO₄–(C₂H₅)₃NHCl–H₂O, NH₄H₂PO₄–(NH₄)₂HPO₄–H₂O при 60°C

Растворимость в системе NH₄H₂PO₄ - (NH₄)₂HPO₄ - (C₂H₅)₃NHCl - H₂O при 60°C

Экспериментальные данные о растворимости в системе NH₄H₂PO₄ - (NH₄)₂HPO₄ - (C₂H₅)₃NHCl - H₂O сведены в табл. 24 и изображены на рис. 21–22. На рис. 21 представлена проекция четверной системы на плоскость, параллельную двум непересекающимся ребрам тетраэдра состава, на рис. 22 изображена перспективная проекция этой изотермы на солевое основание концентрационной фигуры.

INI14112FO4 -	$(1114)_{211} + O_4 - O_4$	$(C_{2})_{3}$	-1120 II	ри 00 С
Жидкая	фаза (верхняя	Tropung those		
$(NH_4)_2HPO_4$	$(C_2H_5)_3NHCl$	NH ₄ H ₂ PO ₄	H ₂ O	твердая фаза
35.1	-	35.0	29.9	NH ₄ H ₂ PO ₄ +(NH ₄) ₂ HPO ₄
-	60.2	4.1	35.7	NH ₄ H ₂ PO ₄ +(C ₂ H ₅) ₃ NHCl
0.8	64.2	-	35.0	$(NH_4)_2HPO_4+(C_2H_5)_3NHCl$
0.3	60.6	4.0	35.1	NH ₄ H ₂ PO ₄ +(NH ₄) ₂ HPO ₄ +
				$(C_2H_5)_3$ NHCl
9.1	18.1	24.0	48.8	$NH_4H_2PO_4$
4.3/12.3	28.7/14.3	16.9/28.6	50.1/44.8	- " -
3.5/20.7	33.7/6.1	12.8/34.0	50.0/39.2	- " -
2.2/25.0	39.5/4.3	9.8/35.4	48.5/35.3	- " -
1.6/28.5	44.5/3.4	8.1/34.9	45.8/33.2	- " -
1.1/33.4	49.9/2.6	6.6/34.0	42.4/30.0	NH ₄ H ₂ PO ₄ +(NH ₄) ₂ HPO ₄
2.4/35.3	43.9/3.7	5.7/26.9	48.0/34.1	$(NH_4)_2HPO_4$
4.1/36.6	37.9/3.4	4.7/19.6	53.3/40.4	- " -
5.4/38.6	34.9/4.0	4.0/15.7	55.7/41.7	- " -
8.8/37.8	29.4/6.0	2.4/7.1	59.4/49.1	- " -
19.0/35.3	20.4/10.1	-	60.6/54.6	- " -

Таблица 24. Растворимость в системе NH₄H₂PO₄ - (NH₄)₂HPO₄ - (C₂H₅)₃NHCl - H₂O при 60°C

При помощи рис. 21 рассмотрим объемное строение изотермы растворимости четверной водно-солевой системы с явлением расслаиимеются: объем ненасыщенных растворов вания. На изотерме $(H_2OR_1e_1R_2e_2ENK_2Me_3R_3);$ объем кристаллизации гидрофосфата аммония разделен трехфазной монотектической областью ((NH₄)₂HPO₄mMNn) совместного существования двух жидких фаз и кристаллов гидрофосфата аммония на две части ((NH₄)₂HPO₄ e_3MmR_1 и (NH₄)₂HPO₄ e_1ENn); объем кристаллизации хлорида триэтиламмония ((C_2H_5)₃NHCl $R_2e_1Ee_2R_2$); кристаллизации дигидрофосфата объем аммония $(NH_4H_2PO_4R_3e_2ENK_2Me_3R_3);$ совместной объем кристаллизации $((NH_4)_2 HPO_4 e_1 E(C_2 H_5)_3 NHCl)$ гидрофосфата аммония и хлорида триэтиламмония; объем совместной кристаллизации дигидрофосфата аммония и хлорида триэтиламмония (NH₄H₂PO₄ $e_2E(C_2H_5)_3$ NHCl); объем совместной кристаллизации гидрофосфата и дигидрофосфата аммония разделяется объемом ((NH_4)₂HPO₄MNNH₄H₂PO₄) четырехфазного предельного монотектического равновесия на лве части $((NH_4)_2HPO_4Me_3NH_4H_2PO_4$ и $(NH_4)_2HPO_4NENH_4H_2PO_4);$ объем четырехфазного эвтонического равновесия кристаллов всех трех солевых компонентов эвтонического раствора И $(NH_4H_2PO_4(NH_4)_2HPO_4(C_2H_5)_3NHClE)$; объем трехфазного монотектического равновесия кристаллов дигидрофосфата аммония и двух жидких фаз (NH₄H₂PO₄ MNK_2); объем совместного существования двух жидких фаз, располагающийся над предельной монотектической нодой (MN), поверхностью монотектического равновесия кристаллов дигидрофосфата аммония и двух жидких фаз (MNK₂) и поверхностью монотектического равновесия кристаллов дигидрофосфата аммония и двух жидких фаз (MmnN). Верхняя граница объема совместного существования двух жидких фаз и вид поверхности составов этих фаз не определены.



Рис. 21. Система NH₄H₂PO₄ - (NH₄)₂HPO₄ - (C₂H₅)₃NHCl - H₂O при 60°C

На изотерме растворимости также имеются: поверхность растворов, насыщенных относительно гидрофосфата аммония ($R_1e_3MmNEe_1$), дигидрофосфата аммония ($R_3e_3MK_2NEe_2$), хлорида триэтиламмония ($R_2e_1Ee_2$); линия двояконасыщенных растворов относительно гидрофосфата аммония и хлорида триэтиламмония (e_1E), дигидрофосфата аммония и хлорида триэтиламмония (e_2E); линия двойного насыщения относительно гидрофосфата и дигидрофосфата аммония разрывается предельной монотектической нодой (MN) на две части (e_3M и NE); точка условно нонвариантного тройного эвтонического раствора, насыщенного относительно всех трех солевых компонентов.



Рис. 22. Перспективная проекция изотермы растворимости системы NH₄H₂PO₄ - (NH₄)₂HPO₄ - (C₂H₅)₃NHCl - H₂O при 60°C

Перспективная проекция изотермы растворимости описываемой четверной системы, представленная на рис. 22, выглядит значительно проще, однако она позволяет проводить исследование последовательности кристаллизации фаз при изотермическом испарении, планировать эксперимент по изучению системы. Ниже для описания изотерм растворимости мы будем пользоваться именно этими типами проекций.

На перспективной проекции отображены все фазовые равновесия

данной изотермы растворимости: поле кристаллизации гидрофосфата аммония, разделенное трехфазной монотектической областью совместного существования двух жидких фаз и кристаллов гидрофосфата аммония (mMNn) на две ((NH_4)₂HPO₄ e_3Mm и $nNEe_1$) части; поля кристаллизаций хлорида триэтиламмония ((C₂H₅)₃NHCle₁Ee₂) и дигидрофосфата аммония (NH₄H₂PO₄*e*₂*ENK*₂*Me*₃); область монотектического равновесия кристаллов дигидрофосфата аммония и двух жидких фаз (*MK*₂*N*); нода (MN), отображающая условно нонвариантное равновесие кристаллов гидрофосфата, дигидрофосфата аммония и двух жидких фаз — нижней, солевой состав которой отображается точкой *M*, и верхней — *N*; линия двойного насыщения относительно гидрофосфата аммония и хлорида триэтиламмония (e₁E); дигидрофосфата аммония и хлорида триэтиламмония (е₂E); линия двойного насыщения относительно фосфатов аммония разорвана предельной монотектической нодой на две части (е₃М и NE); точка (E), отображающая солевой состав тройного эвтонического раствора, насыщенного относительно всех трех солевых компонентов системы.

Порядок кристаллизации солевых компонентов

Рассмотрен порядок кристаллизации солевых компонентов в процессе изотермического испарения исходных реакционных смесей водносолевых систем монотектического типа.

Для исследования процесса изотермического испарения воспользуемся изотермой растворимости системы $NH_4H_2PO_4 - (NH_4)_2HPO_4 - (C_2H_5)_3NHCl - H_2O$ при 20°C, которая в упрощенном виде представлена на рис. 23.

При рассмотрении рис. 23, видно, что порядок кристаллизации исходных смесей, лежащих в треугольниках $(NH_4)_2HPO_4-N-(C_2H_5)_3NHCl$ и $NH_4H_2PO_4-N-(C_2H_5)_3NHCl$, ничем не отличается от таковых в четверных водно-солевых системах простого эвтонического типа.

Солевой состав исходной реакционной смеси F находится в треугольнике $(NH_4)_2HPO_4$ -N-M в поле кристаллизации гидрофосфата аммония, а не в монотектической области этого треугольника. Поэтому при изотермическом испарении сначала кристаллизуется гидрофосфат аммония, солевой состав жидкой фазы меняется по лучу $(NH_4)_2HPO_4$ -F от точки F до точки F_{1B} на границе монотектической области, точка твердой фазы остается в вершине солевого треугольника состава, отвечающей гидрофосфату аммония.

В точке F_{IB} возникает первая капля второй жидкой фазы, вариантность системы уменьшается на единицу: составы жидких фаз начинают изменяться по линии моновариантного равновесия кристаллов гидрофосфата аммония и двух жидких фаз (верхняя — по линии $F_{1B}N$, ниж-

няя — по F_{1H}M).

По аналогии с понятием точки твердой фазы, которое означает средний солевой состав твердой фазы, введем понятие точки жидкой фазы, подразумевающее средний солевой состав жидкой фазы, состоящей из двух или более различных жидких фаз.



Рис. 23. Процесс изотермического испарения различных исходных смесей системы NH₄H₂PO₄ - (NH₄)₂HPO₄ - (C₂H₅)₃NHCl - H₂O при 20°C

При дальнейшем изотермическом испарении продолжает кристаллизоваться гидрофосфат аммония, точка жидкой фазы перемещается по лучу $(NH_4)_2HPO_4$ - F_{1B} от точки F_{1B} до точки F_2 на предельной монотектической ноде. Состав нижней жидкой фазы при этом меняется по границе монотектической области от точки F_{1H} до точки M, состав верхней — от точки F_{1B} до точки N.

Когда точка жидкой фазы оказывается в точке F_2 , появляется первый кристалл дигидрофосфата аммония и при изотермическом испарении протекает инконгруэнтная условно нонвариантная монотектическая фазовая реакция: $M_{(L)} \rightarrow N_{(L)} + (NH_4)_2 HPO_{4(S)} + NH_4 H_2 PO_{4(S)}$.

Реакция заканчивается после исчезновения последней капли нижней жидкой фазы. Во время протекания предельной монотектической фазовой реакции составы жидких фаз остаются постоянными, точка жидкой фазы перемещается по предельной ноде от точки F_2 до точки N, суммарный состав твердой фазы изменяется по стороне солевого треугольника состава от вершины, отвечающей гидрофосфату аммония, до точки F_3 .

Далее протекает процесс совместной кристаллизации гидрофосфата и дигидрофосфата аммония. Состав жидкой фазы меняется по линии двойного насыщения относительно фосфатов аммония от точки Nдо точки E, точка твердой фазы — от точки F_3 до точки F_4 .

В точке *E* начинается кристаллизация трех твердых фаз, при постоянной температуре и давлении четырехфазное равновесие является нонвариантным, составы равновесных фаз постоянны. Суммарный состав твердой фазы изменяется по лучу F_4 —*E* от точки F_4 до точки *F*, когда точка твердой фазы приходит в точку *F*, тогда исчезает последняя капля эвтонического раствора *E*.

Составы исходных реакционных смесей, находящиеся в треугольнике $NH_4H_2PO_4$ -*N*-*M* в поле кристаллизации дигидрофосфата аммония, но не в монотектической области этого треугольника, кристаллизуются так же, как смесь *F*, но начинает кристаллизоваться дигидрофосфат аммония.

Солевой состав исходной реакционной смеси G находится в монотектической области треугольника $NH_4H_2PO_4$ -N-M. Поэтому при изотермическом испарении сначала произойдет расслаивание, солевой состав жидкой фазы остается в точке G, солевые составы равновесных жидких фаз изменяются от точки G до точек G_H и G_B на границе монотектической области, твердая фаза в это время отсутствует.

Когда составы нижней и верхней жидких фаз оказываются в точках G_H и G_B соответственно, начинается кристаллизация дигидрофосфата аммония. Далее точка жидкой фазы меняется по лучу NH₄H₂PO₄-G от точки G до точки G_1 , солевой состав нижней жидкой фазы перемещается по границе монотектической области от точки G_H до точки M, верхней — от точки G_B до точки N, суммарный солевой состав твердой фазы находится в вершине дигидрофосфата аммония.

По достижении составами жидких фаз точек *M* и *N* начинается предельная монотектическая фазовая реакция:

 $M_{(L)} \rightarrow N_{(L)} + (NH_4)_2 HPO_{4(S)} + NH_4 H_2 PO_{4(S)},$

составы жидких фаз остаются постоянными, точка жидкой фазы перемещается по предельной монотектической ноде MN от точки G_1 до точки N, точка твердой фазы перемещается из вершины дигидрофосфата аммония в точку G_2 .

Далее протекает процесс совместной кристаллизации гидрофосфата и дигидрофосфата аммония. Состав жидкой фазы меняется по линии двойного насыщения относительно фосфатов аммония от точки Nдо точки E, точка твердой фазы — от точки G_2 до точки G_3 .

В точке E начинается кристаллизация трех твердых фаз, составы равновесных фаз постоянны. Суммарный состав твердой фазы изменяется по лучу G_3 -E от точки G_3 до точки G, когда точка твердой фазы приходит в точку G, тогда исчезает последняя капля эвтонического раствора E, процесс изотермического испарения завершается.

Составы исходных реакционных смесей, находящиеся в монотектической области треугольника $(NH_4)_2$ HPO₄-*N*-*M*, при изотермическом испарении кристаллизуются аналогично смеси *G*, но первым выделяется в осадок гидрофосфат аммония.

Особенностью кристаллизации составов исходных реакционных смесей, находящихся в кривосторонних треугольниках $(NH_4)_2HPO_4-e_3-M$ и $NH_4H_2PO_4-e_3-M$, при изотермическом испарении является тот факт, что после первичной кристаллизации гидрофосфата или дигидрофосфата аммония соответственно, вторичной кристаллизации смеси этих фаз сразу начинается нонвариантная монотектическая фазовая реакция, в дальнейшем они ведут себя аналогично смесям *F* и *G*.

§14. Система NH₄Cl - NH₄H₂PO₄ - (C₂H₅)₃NHCl - H₂O

Изотерма растворимости тройной оконтуривающей системы $NH_4H_2PO_4 - (C_2H_5)_3NHC1 - H_2O$ описана выше (см. §13). Растворимость в системах $NH_4C1 - NH_4H_2PO_4 - H_2O$ и (C_2H_5)_3NHC1 - $NH_4C1 - H_2O$ при 20°C описана в литературе. Экспериментальные данные о растворимости в остальных тройных оконтуривающих системах при 60°C сведены в табл. 25.

Данные о растворимости в четверной системе $NH_4H_2PO_4$ - $(C_2H_5)_3NHCl$ - NH_4Cl - H_2O при 20°C сведены в табл. 26 и изображены на рис. 24 в виде перспективной проекции на солевое основание тетраэдра состава.

Состав	насыщені	ного раствора, 9	Треризи фаза				
NH ₄ H ₂ PO ₄	NH ₄ Cl	$(C_2H_5)_3NHCl$	H ₂ O	Твердая фаза			
		Система NH ₄ H ₂	$_2PO_4 - NH_4$	$Cl - H_2O$			
45.2	-	-	54.8	NH ₄ H ₂ PO ₄			
30.9	9.2	-	59.9	_ '' _			
22.3	16.6	-	61.1	_ '' _			
13.6	26.3	-	60.1	_ '' _			
11.0	31.0	-	58.0	NH ₄ H ₂ PO ₄ + NH ₄ Cl			
4.9	33.6	-	61.5	NH ₄ Cl			
-	35.6	-	64.4	_ " _			
	Система (C ₂ H ₅) ₃ NHCl - NH ₄ Cl - H ₂ O						
-	31.2	7.8	61.0	NH ₄ Cl			
-	22.5	23.9	53.6	_ '' _			
-	17.7	34.1	48.2	_ '' _			
-	12.1	47.3	40.6	_ '' _			
_	9.0	57.4	33.6	NH ₄ Cl+(C ₂ H ₅) ₃ NHCl			
-	2.9	61.7	35.4	(C ₂ H ₅) ₃ NHCl			
-	-	64.0	36.0	_ '' _			

Таблица 25. Растворимость в системах $NH_4H_2PO_4 - NH_4Cl - H_2O$ и (C_2H_5)₃NHCl - NH₄Cl - H₂O при 60°C

Таблица 26. Растворимость в системе NH₄H₂PO₄–NH₄Cl–(C₂H₅)₃NHCl–H₂O при 20°C

Состави	насыщенн	Thomas those		
NH ₄ H ₂ PO ₄	NH ₄ Cl	$(C_2H_5)_3NHCl$	H ₂ O	і вердая фаза
5.2	25.4	-	69.4	NH ₄ H ₂ PO ₄ +NH ₄ Cl
5.4	24.2	2.8	67.6	_ '' _
5.2	23.6	4.2	67.0	_ '' _
4.2	22.6	6.7	66.5	_ '' _
3.2	20.2	12.1	64.5	_ '' _
0.9	12.2	33.3	53.6	_ '' _
0.4 7.0	7.0	50.5	42.1	NH ₄ H ₂ PO ₄ +NH ₄ Cl+
	50.5	42.1	$(C_2H_5)_3NHCl$	
-	6.3	52.3	41.4	NH ₄ Cl+(C ₂ H ₅) ₃ NHCl
1.0	-	55.7	43.3	$NH_4H_2PO_4+(C_2H_5)_3NHCl$

Неплоскостность системы 0,64% [53], см. также с. 32.

Данные о растворимости в системе NH₄H₂PO₄ - NH₄Cl - (C₂H₅)₃NHCl - H₂O при 60°C сведены в табл. 27 и изображены на рис. 25 в виде перспективной проекции на солевое основание тетраэдра состава.

Обе изотермы растворимости системы NH₄H₂PO₄ - NH₄Cl - (C₂H₅)₃NHCl - H₂O при 20 и 60°C имеют простой эвтонический тип с яв-

лением высаливания дигидрофосфата аммония.



Таблица 27. Растворимость в системе



Рис. 25. Система NH₄H₂PO₄ - NH₄Cl -(C₂H₅)₃NHCl - H₂O при 60°C

§15. Система NH₄Cl - (NH₄)₂HPO₄ - (C₂H₅)₃NHCl - H₂O

Изотерма растворимости тройной оконтуривающей системы $(NH_4)_2$ HPO₄ - (C₂H₅)₃NHCl - H₂O описана выше (см. §13). Растворимость в системах NH₄Cl - (NH₄)₂HPO₄ - H₂O и (C₂H₅)₃NHCl - NH₄Cl - H₂O при 20°С описана в литературе. Экспериментальные данные о растворимости в остальных тройных оконтуривающих системах при 60°С сведены в табл. 25, 28.

Состав насы	щенного раст	Tronge door	
(NH ₄) ₂ HPO ₄	NH ₄ Cl	H ₂ O	твердая фаза
49.4	-	50.6	$(NH_4)_2HPO_4$
43.8	2.6	53.6	_ '' _
37.4	7.6	55.0	_ '' _
33.4	9.9	56.7	_ '' _
24.4	18.3	57.3	_ '' _
20.5	22.7	56.8	_ '' _
17.2	27.6	55.2	(NH ₄) ₂ HPO ₄ +NH ₄ Cl
11.8	30.0	58.2	NH ₄ Cl
6.2	32.6	61.2	_ '' _
-	35.6	64.4	_ '' _

Таблица 28. Растворимость в системе (NH₄)₂HPO₄ - NH₄Cl - H₂O при 60°C

Данные о растворимости в четверной системе NH₄H₂PO₄ - (C₂H₅)₃NHCl - NH₄Cl - H₂O при 20°C сведены в табл. 29 и изображены на рис. 26 в виде перспективной проекции на солевое основание тетраэдра состава.

Изотерма растворимости четверной системы (NH₄)₂HPO₄ - (C₂H₅)₃NHCl - NH₄Cl - H₂O (3) при 20°С имеет простой эвтонический тип с явлением высаливания дигидрофосфата аммония.

Состав на	сыщенно	Thomas those				
$(NH_4)_2HPO_4$	NH ₄ Cl	$(C_2H_5)_3NHCl$	H ₂ O	твердая фаза		
12.9	22.4	-	64.7	(NH ₄) ₂ HPO ₄ +NH ₄ Cl		
10.2	21.9	3.2	64.7	_ " _		
7.1	21.3	6.9	64.7	_ '' _		
5.7	20.5	10.2	63.6	_ '' _		
3.0	16.7	18.4	61.9	_ '' _		
1.4	15.4	24.8	58.4	_ " _		
0.4	11.3	36.2	52.1	_ '' _		
0.1	6.0	6.9 51.5	41.5	(NH ₄) ₂ HPO ₄ +NH ₄ Cl+		
0.1	0.9			$(C_2H_5)_3NHC1$		
_	6.5	51.8	41.7	NH ₄ Cl+(C ₂ H ₅) ₃ NHCl		
0.6	-	56.7	42.7	$(NH_4)_2HPO_4+(C_2H_5)_3NHCl$		

Таблица 29. Растворимость в системе (NH₄)₂HPO₄-NH₄Cl-(C₂H₅)₂NHCl-H₂O при 20°C



Рис. 26. Система (NH ₄) ₂ HPO ₄ -
NH ₄ Cl-(C ₂ H ₅) ₃ NHCl-H ₂ O при 20°C

Рис. 27. Система (NH₄)₂HPO₄-NH₄Cl-(C₂H₅)₃NHCl-H₂O при 60°C

Таблица 30. І	Растворимость в системе	
$(NH_4)_2HPO_4-$	NH ₄ Cl–(C ₂ H ₅) ₃ NHCl–H ₂ O при 60°	С

(10114)2111 04 1011401 (02115)3101101 1120 11ph 00 0							
Жидкие ф	разы (верх	Thomas those					
$(NH_4)_2HPO_4$	NH ₄ Cl	$(C_2H_5)_3NHCl$	H ₂ O	твердая фаза			
19.0/35.3	-	20.4/10.1	59.7/45.6	$(NH_4)_2HPO_4$			
15.3/36.5	1.4/2.6	21.1/2.0	62.2/58.9	_ " _			
12.3/33.5	3.8/4.7	23.0/3.1	60.9/58.7	_ " _			
15.6/27.7	5.4/5.8	17.6/6.0	61.4/60.5	_ " _			
13.8	6.7	17.4	62.1	_ " _			
17.2	27.6	-	55.2	(NH ₄) ₂ HPO ₄ +NH ₄ Cl			
12.8	27.9	4.8	54.5	_ '' _			
9.8	26.2	10.1	53.9	_ '' _			
5.0	20.7	25.7	48.6	_ " _			
4.2	18.8	30.4	46.6	_ " _			
1.2	14.5	40.3	44.0	_ '' _			
0.9	12.1	47.3	39.7	_ " _			
0.8	-	64.2	35.0	$(NH_4)_2HPO_4+(C_2H_5)_3NHCl$			
-	9.0	57.4	33.6	NH ₄ Cl+(C ₂ H ₅) ₃ NHCl			
0.8	8.7 57.4	33.1	$(NH_4)_2HPO_4+NH_4Cl+$				
			$(C_2H_5)_3NHCl$				

(Неплоскостность системы 0,96% [53], см. также с. 32.)

Данные о растворимости в четверной системе 3 при 60°С сведены в табл. 30 и изображены на рис. 27 в виде перспективной проекции на

солевое основание тетраэдра состава.

Изотерма растворимости четверной системы (NH₄)₂HPO₄– (C₂H₅)₃NHCl–NH₄Cl–H₂O при 60°C имеет сложное строение: в поле кристаллизации гидрофосфата аммония имеется замкнутая монотектическая область совместного существования кристаллов гидрофосфата аммония и двух жидких фаз.

Расположение тройного эвтонического раствора и характерный ход линий моновариантного равновесия двух твердых и жидкой фаз свидетельствуют о высоком высаливающем действии хлоридов аммония и триэтиламмония на гидрофосфат аммония.

Необходимо также отметить, что хлорид аммония высаливается хлоридом триэтиламмония значительно хуже гидрофосфата аммония.

§16. Система NH₄Cl-NH₄H₂PO₄-(NH₄)₂HPO₄-H₂O

Данные о растворимости в системе NH₄Cl–NH₄H₂PO₄– (NH₄)₂HPO₄–H₂O при 20 и 60°C приведены в табл. 31, 32 и изображены на рис. 28, 29 соответственно.

Обе изотермы растворимости системы (NH₄)₂HPO₄ - NH₄Cl - NH₄H₂PO₄ - H₂O при 20 и 60°C имеют очень интересное строение, хотя и имеют простой эвтонический тип. В тройных оконтуривающих системах (NH₄)₂HPO₄ - NH₄Cl - H₂O и NH₄Cl - NH₄H₂PO₄ - H₂O хлорид аммония высаливает по отдельности каждый из фосфатов аммония. В тройной оконтуривающей системе (NH₄)₂HPO₄ - NH₄H₂PO₄ - H₂O происходит взаимное всаливание фосфатов аммония, что в четверной системе приводит к высаливанию хлорида аммония двояконасыщенными растворами гидрофосфата и дигидрофосфата аммония. На диаграмме растворимости этот факт отображается "вклиниванием" поля хлорида аммония между полями кристаллизации фосфатов аммония.

(1)2 1	$(\cdot \tau)^2 - \tau \cdot \tau^2 - \tau^2 - \tau^2 - \Gamma^2 - \tau^2$							
Состав н	асыщенного	Thomas those						
$(NH_4)_2HPO_4$	NH ₄ H ₂ PO ₄	NH ₄ Cl	H ₂ O	твердая фаза				
-	5.2	25.4	69.4	NH ₄ H ₂ PO ₄ +NH ₄ Cl				
6.3	8.1	21.8	63.8	_ '' _				
12.9	-	22.4	64.7	(NH ₄) ₂ HPO ₄ +NH ₄ Cl				
18.6	7.4	17.2	56.8	_ " _				
32.7	25.0	-	42.3	(NH ₄) ₂ HPO ₄ +NH ₄ H ₂ PO ₄				
23.2	16.0	11.5	10.3	(NH ₄) ₂ HPO ₄ +NH ₄ Cl+				
23.2	10.0	11.5	49.5	NH ₄ H ₂ PO ₄				

Таблица 31. Растворимость в системе (NH₄)₂HPO₄-NH₄Cl-NH₄H₂PO₄-H₂O при 20°C

Неплоскостность системы 0,45% [53], см. также с. 32/

Таблица 32. Растворимость в системе (NH₄)₂HPO₄-NH₄Cl-NH₄H₂PO₄- H₂O при 60°C

Состав н	асыщенного	Then have there		
$(NH_4)_2HPO_4$	NH ₄ H ₂ PO ₄	NH ₄ Cl	H ₂ O	твердая фаза
17.2	-	27.6	55.2	(NH ₄) ₂ HPO ₄ +NH ₄ Cl
17.9	1.6	27.0	53.5	_ '' _
18.7	1.3	29.5	50.5	_ '' _
20.1	5.6	24.1	50.2	_ '' _
-	11.0	31.0	58.0	NH ₄ H ₂ PO ₄ +NH ₄ Cl
7.2	15.8	25.1	51.9	_ '' _
10.3	17.7	23.1	48.9	_ '' _
18.6	22.4	17.3	41.7	_ '' _
35.1	35.0	-	29.9	(NH ₄) ₂ HPO ₄ +NH ₄ H ₂ PO ₄
29.6	28.5	10.1	31.8	(NH ₄) ₂ HPO ₄ +NH ₄ Cl+ NH ₄ H ₂ PO ₄

(Неплоскостность системы 0,62% [53], см. также с. 32)



В пятерной системе, при добавлении еще более сильного высаливателя — хлорида триэтиламмония, смена типа солевого взаимодействия приводит к возникновению монотектического равновесия.

§17. Система (NH₄)₂HPO₄-NH₄Cl-NH₄H₂PO₄-(C₂H₅)₃NHCl-H₂O

Экспериментальные данные о растворимости в пятерной системе NH₄Cl–(NH₄)₂HPO₄–NH₄H₂PO₄–(C₂H₅)₃NHCl–H₂O при 20 и 60°C представлены в табл. 33, 34 и изображены в виде перспективных проекций
на рис. 30–33 соответственно.

Заглавными буквами на рис. 30–33 обозначены четырех- и пятифазные эвтонические точки системы с индексами солевых компонентов, находящихся в твердой фазе. Сплошными линиями проведены границы полей, лежащих на видимых гранях солевого тетраэдра состава (NH₄Cl–(NH₄)₂HPO₄–(C₂H₅)₃NHC1 и (NH₄)₂HPO₄–NH₄H₂PO₄–NH₄Cl) и ноды в монотектической области изотерм, штриховой — на невидимых гранях (NH₄Cl-(C₂H₅)₃NHC1-NH₄H₂PO₄ и (NH₄)₂HPO₄-NH₄H₂PO₄-(C₂H₅)₃NHC1), штрихпунктирной линией обозначены моновариантные линии внутри солевого тетраэдра.

$Nn_4n_2PO_4$ - $(Nn_4)_2nPO_4$ - $Nn_4CP(C_2n_5)_3NnCPn_2O$ ipu 20 C											
Жид	кая фаза (н	верхняя/ні	ижняя), % ма	ac.	Tronger there						
$(NH_4)_2HPO_4$	NH ₄ H ₂ PO ₄	NH ₄ Cl	$(C_2H_5)_3NHCl$	H ₂ O	твердая фаза						
3.3/29.2	5.8/24.4	-	35.3/3.5	55.6/42.9	(NH ₄) ₂ HPO ₄ +NH ₄ H ₂ PO ₄						
1.5/29.7	5.0/23.2	3.3/1.1	34.8/2.9	55.4/43.1	- " -						
1.8/28.1	4.5/20.5	6.6/4.2	31.2/0.1	55.9/47.1	- " -						
3.2/24.4	3.3/19.3	10.8/6.9	23.9/2.5	58.8/46.9	- " -						
7.7/18.1	6.5/12.1	12.9/10.9	14.7/4.3	58.2/54.6	- " -						
0.2	12	-	56.0	42.6	$(NH_4)_2HPO_4+NH_4H_2PO_4+($						
0.2	1.2		50.0	12.0	C ₂ H ₅) ₃ NHCl						
_	0.4	7.0	50.5	42.1	NH ₄ H ₂ PO ₄ +NH ₄ Cl+						
-	0.4	7.0	50.5	72.1	$(C_2H_5)_3$ NHCl						
0.1		6.0	515	11 5	(NH ₄) ₂ HPO ₄ +NH ₄ Cl+						
0.1	-	0.9	51.5	41.3	$(C_2H_5)_3$ NHCl						
22.2	16.0	115		40.2	(NH ₄) ₂ HPO ₄ +NH ₄ Cl+						
23.2	10.0	11.5	-	49.5	NH ₄ H ₂ PO ₄						
14.2	12.8	14.3	7.6	51.1	_ " _						
7.2	5.8	15.8	13.7	57.5	_ " _						
2.7	3.4	14.4	24.0	55.5	- " -						
0.3	1.8	10.1	39.2	48.6	_ " _						
0.1	0.4	6.7	51.1	41.7	$(NH_4)_2HPO_4+NH_4H_2PO_4+$ NH ₄ Cl+(C ₂ H ₅) ₂ NHCl						

Таблица 33. Растворимость в системе	
NH ₄ H ₂ PO ₄ -(NH ₄) ₂ HPO ₄ -NH ₄ Cl-(C ₂ H ₅) ₃ NHCl-H ₂ O при 20°C	

Неплоскостность системы 0,09% [53], см. также с. 32.

На изотермах растворимости пятерной системы объемы кристаллизации гидрофосфата и дигидрофосфата аммония занимают бо́льшую часть солевого тетраэдра состава, объем кристаллизации хлорида диэтиламмония практически вырожден в линию, кроме того, имеется объем кристаллизации хлорида аммония.

Поверхности двояконасыщенных растворов относительно гидрофосфата аммония и хлорида триэтиламмония, дигидрофосфата аммония и хлорида триэтиламмония, хлоридов триэтиламмония и аммония развиты очень слабо, их можно рассмотреть только на рис. 32, 33, на которых приведены солевые углы хлорида триэтиламмония в увеличенном масштабе изотерм при 20 и 60°С, разделяют соответствующие объемы кристаллизации одной соли.

Таблица 34. Растворимость в системе NH₄H₂PO₄-(NH₄)₂HPO₄-NH₄Cl-(C₂H₅)₃NHCl-H₂O при 60°C

Жид	ac.	Трердая фара			
$(NH_4)_2HPO_4$	NH ₄ H ₂ PO ₄	NH ₄ Cl	$(C_2H_5)_3NHCl$	H ₂ O	твердая фаза
9.1	24.0	-	18.1	48.8	NH ₄ H ₂ PO ₄
4.3/12.3	16.9/28.6	-	28.7/14.3	50.1/44.8	- " -
3.5/20.7	12.8/34.0	-	33.7/6.1	50.0/39.2	- " -
2.2/25.0	9.8/35.4	-	39.5/4.3	48.5/35.3	- " -
1.6/28.5	8.1/34.9	-	44.5/3.4	45.8/33.2	_ " _
19.0/35.3	-	-	20.4/10.1	60.6/54.6	(NH ₄) ₂ HPO ₄
2.4/35.3	5.7/26.9	-	43.9/3.7	48.0/34.1	- " -
4.1/36.6	4.7/19.6	-	37.9/3.4	53.3/40.4	_ " _
5.4/38.6	4.0/15.7	-	34.9/4.0	55.7/41.7	_ " _
8.8/37.8	2.4/7.1	-	29.4/6.0	59.4/49.1	_ " _
1.1/33.4	6.6/34.0	-	49.9/2.6	42.4/30.0	NH ₄ H ₂ PO ₄ +(NH ₄) ₂ HPO ₄
0.6/32.7	3.7/34.5	3.0/3.4	50.0/3.4	42.7/26.0	_ " _
0.5/32.5	2.9/32.8	5.8/3.4	47.6/0.1	43.2/31.2	_ " _
0.9/31.0	2.8/30.1	10.7/6.4	42.6/1.4	43.0/31.1	_ " _
1.1/30.2	2.8/30.2	12.2/7.0	39.6/1.5	44.3/31.1	_ " _
1.3/27.5	2.9/28.3	15.5/10.3	36.3/1.9	44.0/32.0	NH ₄ H ₂ PO ₄ +(NH ₄) ₂ HPO ₄ + NH ₄ Cl
2.4/23.7	4.6/26.1	16.1/11.9	31.9/3.9	45.0/34.4	NH ₄ H ₂ PO ₄ +NH ₄ Cl
4.4/18.5	7.0/22.5	18.0/14.4	24.2/6.2	46.4/38.4	_ " _
10.1	12.8	18.1	13.2	45.8	- " -
2.2/25.3	3.8/26.5	16.3/10.5	32.7/7.0	45.0/30.7	(NH ₄) ₂ HPO ₄ +NH ₄ Cl
4.8/23.3	5.3/17.9	17.5/14.7	25.2/6.0	47.2/38.1	_ " _
6.7/20.7	6.4/16.3	19.3/16.1	20.5/6.8	47.1/40.1	_ " _
13.5	10.6	19.3	11.2	45.4	_ " _
29.6	28.5	10.1	-	31.8	NH ₄ H ₂ PO ₄ +(NH ₄) ₂ HPO ₄ + NH ₄ Cl
0.4	2.1	11.8	46.3	39.4	- " -
0.3	4.0	-	60.6	35.1	NH ₄ H ₂ PO ₄ +(NH ₄) ₂ HPO ₄ + (C ₂ H ₅) ₃ NHCl
0.8	-	8.7	57.4	33.1	(NH ₄) ₂ HPO ₄ +NH ₄ Cl+ (C ₂ H ₅) ₃ NHCl
-	1.1	9.1	56.9	32.9	$\frac{NH_4H_2PO_4+NH_4Cl+}{(C_2H_5)_3NHCl}$
0.2	1.0	9.0	56.8	33.0	$\begin{array}{c} NH_4H_2PO_4+(\overline{NH_4})_2HPO_4+\\ NH_4Cl+(C_2H_5)_3NHCl \end{array}$

При 20°С на поверхности двойного насыщения относительно гидрофосфата и дигидрофосфата аммония имеется линия моновариантных

монотектических равновесий (M3N) двух жидких фаз и кристаллов обеих этих солей. При 60°С подобные линии появляются еще и на поверхностях совместной кристаллизации хлорида и гидрофосфата аммония (M3N), хлорида и дигидрофосфата аммония (M4N), а также кристаллов гидрофосфата аммония и двух жидких фаз (m1n) в оконтуривающей системе.

При 60°С линия монотектических равновесий двух жидких фаз и кристаллов гидрофосфата и дигидрофосфата аммония разделена предельной монотектической нодой (PQ), отображающей инконгруэнтное нонвариантное равновесие:

 $L_{H} \leftrightarrow NH_{4}H_{2}PO_{4(S)} + (NH_{4})_{2}HPO_{4(S)} + NH_{4}Cl_{(S)} + L_{B},$

на две части *MP* и *NQ*.

Растворы, насыщенные относительно трех солей, находятся на линиях моновариантного равновесия: EE_{123} ; EE_{124} ; EE_{134} ; EE_{234} . Линия моновариантных равновесий насыщенных растворов с кристаллами хлорида-, гидрофосфата- и дигидрофосфата аммония (EE_{124}) является наиболее протяженной и при 60°С делится предельной монотектической нодой (PQ) на две части ($E_{124}P$) и (QE).



Рис. 30. Система NH₄H₂PO₄-(NH₄)₂HPO₄-NH₄Cl-(C₂H₅)₃NHCl-H₂O при 20°C



Рис. 31. Система $NH_4H_2PO_4$ -(NH_4)₂HPO₄- NH_4Cl -(C_2H_5)₃NHCl- H_2O при 60°C



Определение составов обоих конгрузнтных четверных эвтониче-

ских растворов, насыщенных всеми четырьмя солевыми компонентами при 20 и 60°С, свидетельствует о правильной триангуляции пятерной взаимной системы.

§18. Системы NH₄H₂PO₄ - (NH₄)₂HPO₄ - (C₂H₅)₃NHCl - (C₂H₅)₃NH₃PO₄ - H₂O и (NH₄)₂HPO₄ -(C₂H₅)₃NHCl -(C₂H₅)₃NH₃PO₄ -[(C₂H₅)₃NH]₂HPO₄ -H₂O

Данные о растворимости в системах NH₄H₂PO₄ - (NH₄)₂HPO₄ - (C₂H₅)₃NHCl - (C₂H5)₃NH₃PO₄ - H₂O и (NH₄)₂HPO4 - (C₂H₅)₃NHCl - (C₂H₅)₃NH₃PO₄ - [(C₂H₅)₃NH]₂HPO₄ - H₂O при 20 и 60°C приведены в табл. 35 и 36 соответственно.

Таблица 35. Растворимость в системах $NH_4H_2PO_4$ -(NH_4)₂HPO₄-(C_2H_5)₃NHCl-(C_2H_5)₃NH₃PO₄-H₂O и (NH_4)₂HPO₄-(C_2H_5)₃NHCl-(C_2H_5)₃NH₃PO₄-[(C_2H_5)₃NH]₂HPO₄-H₂O при 20°C

Жидк	ая фаза (ве	ac.	Трердая фаза		
(NH ₄) ₂ HPO ₄	NH ₄ H ₂ PO ₄	Et ₃ NHCl	Et ₃ NH ₃ PO ₄	H ₂ O	твердая фаза
32.7	25.0	-	-	42.3	(NH ₄) ₂ HPO ₄ +NH ₄ H ₂ PO ₄
25.0	22.4	-	5.3	47.3	_ " _
12.7	9.9	-	27.0	50.4	_ " _
11.9	16.4	16.7	-	55.0	NH ₄ H ₂ PO ₄
6.4/21.7	9.8/22.9	26.3/6.6	-	57.5/48.8	_ " _
4.0/26.4	7.0/23.7	32.2/4.3	-	56.8/45.6	- " -
3.3/29.2	5.8/24.4	35.3/3.5	-	55.6/42.9	(NH ₄) ₂ HPO ₄ +NH ₄ H ₂ PO ₄
2.0/27.6	5.7/22.6	26.4/3.3	10.3/10.6	55.6/35.9	_ " _
4.1/26.5	8.2/20.3	19.2/3.5	15.1/15.9	53.4/33.8	_ " _
3.7/29.4	6.0/22.9	34.1/3.7	-	56.2/44.0	$(NH_4)_2HPO_4$
5.8/28.8	5.8/19.2	28.7/4.6	-	59.7/47.4	_ " _
6.3/28.7	5.8/17.1	28.0/4.9	-	59.9/49.3	_ " _
12.4/25.1	7.0/12.3	19.8/8.1	-	60.8/54.5	_ " _
21.0	9.2	11.5	-	58.3	- " -
3.0	5.7	36.3	-	55.0	(NH ₄) ₂ HPO ₄ +NH ₄ H ₂ PO ₄
1.0	3.1	46.5	-	49.4	_ " _
0.2	1.2	56.0	-	42.6	(NH ₄) ₂ HPO ₄ +NH ₄ H ₂ PO ₄ + Et ₃ NHCl
0.6	0.0	56.7	-	42.7	(NH ₄) ₂ HPO ₄ +Et ₃ NHCl
0.0	1.0	55.7	-	43.3	NH ₄ H ₂ PO ₄ +Et ₃ NHCl

Хотя сведения, приведенные в табл. 35, 36, не имеют большого прикладного значения (синтез фосфатов аммония в условиях избытка фосфорной кислоты и триэтиламина никто проводить не будет), они по-

зволяют утверждать, что монотектические равновесия существуют в объемах кристаллизации гидрофосфата- и дигидрофосфата аммония, а также на поверхности их совместной кристаллизации. Монотектическая область не выходит на грани четверных взаимных оконтуривающих систем $(C_2H_5)_3NH^+$, $NH_4^{+}//$ H₂PO₄⁻, Cl⁻-H₂O и $(C_2H_5)_3NH^+$, $NH_4^{+}//$ HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻-H₂O.

Таблица 36. Растворимость в системах NH₄H₂PO₄ - (NH₄)₂HPO₄ - (C₂H₅)₃NHCl - (C₂H₅)₃NH₃PO₄ - H₂O и (NH₄)₂HPO₄-(C₂H₅)₃NHCl-(C₂H₅)₃NH₃PO₄-[(C₂H₅)₃NH]₂HPO₄-H₂O при 60°C

Жидкая фаза (верхняя/нижняя), % мас. Твердая фа (NH4)2HPO4 NH4H2PO4 Et ₃ NHCl Et ₃ NH3PO4 [Et ₃ N]2H ₃ PO4 H2O 9.1 24.0 18.1 - - 48.8 NH4H2PO. 4.3/12.3 16.9/28.6 28.7/14.3 - - 50.1/44.8 - " - 3.5/20.7 12.8/34.0 33.7/6.1 - - 50.0/39.2 - " - 2.2/25.0 9.8/35.4 39.5/4.3 - - 48.5/35.3 - " - 1.6/28.5 8.1/34.9 44.5/3.4 - - 45.8/33.2 - " - 19.0/35.3 - 20.4/10.1 - - 60.6/54.6 (NH4)2HPO 21.1/31.5 - 17.8/9.6 - 2.9/4.7 58.2/54.2 - " - 30.8 - 10.1 - 4.4 54.7 - " - 4.1/36.6 4.7/19.6 37.9/3.4 - - 53.3/40.4 - " - 5.4/38.6 4.0/15.7 34.9/4.0 - -	
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	t those
9.124.018.148.8NH4H2PO4.3/12.316.9/28.628.7/14.3 $50.1/44.8$ -"-3.5/20.712.8/34.033.7/6.1 $50.0/39.2$ -"-2.2/25.09.8/35.439.5/4.3 $48.5/35.3$ -"-1.6/28.58.1/34.944.5/3.4 $45.8/33.2$ -"-19.0/35.3-20.4/10.1 $60.6/54.6$ $(NH_4)_2HPO$ 21.1/31.5-17.8/9.6- $2.9/4.7$ $58.2/54.2$ -"-30.8-10.1- 4.4 54.7 -"-2.4/35.3 $5.7/26.9$ $43.9/3.7$ $48.0/34.1$ -"-4.1/36.6 $4.7/19.6$ $37.9/3.4$ $53.3/40.4$ -"-5.4/38.6 $4.0/15.7$ $34.9/4.0$ $59.4/49.1$ -"-1.1/33.4 $6.6/34.0$ $49.9/2.6$ $42.4/30.0$ $NH_4H_2PO_4$ (NH4) $_3HPO$	і фаза
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$_{2}PO_{4}$
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	HPO ₄
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-
$8.8/37.8$ $2.4/7.1$ $29.4/6.0$ $59.4/49.1$ $1.1/33.4$ $6.6/34.0$ $49.9/2.6$ $42.4/30.0$ $\begin{array}{c} \mathrm{NH}_4\mathrm{H}_2\mathrm{PO}_4\\ \mathrm{(NH}_4)_2\mathrm{HPC}\end{array}$	-
$1.1/33.4$ $6.6/34.0$ $49.9/2.6$ - $42.4/30.0$ $\frac{NH_4H_2PO_4}{(NH_4)_2HPO}$	-
(1,114)/111 0	PO ₄ + HPO ₄
3.8/32.6 4.8/32.0 33.9/1.8 17.4/3.0 - 40.1/30.6 - "-	-
4.8/32.1 5.3/31.7 27.7/1.7 24.3/3.9 - 37.9/30.6 - " -	-
5.3/31.8 5.7/31.5 24.9/1.8 27.0/4.4 - 37.1/30.5 - " -	-
10.0/28.9 10.3/28.8 16.0/2.3 28.3/8.8 - 35.4/31.2 - "-	-
25.6 23.9 - 18.1 - 32.4 - "-	-
17.7 14.0 - 37.9 - 30.4 - "-	-
11.5 7.9 - 47.9 - 32.7 - "-	-
0.3 4.0 60.6 35.1 $(NH_4H_2PO_4)$ (NH_4) ₂ HPO (C ₂ H ₅) ₃ NH	PO ₄ + IPO ₄ + NHC1

§19. Использование данных о растворимости в пятерной взаимной системе для технологических прогнозов

При стехиометрическом соотношении хлорида аммония, фосфорной кислоты и триэтиламина пятерная взаимная система $(C_2H_5)_3NH^+$, NH_4^+ // HPO4²⁻, H₂PO4⁻, Cl⁻ – H₂O вырождается в четверную

систему: NH₄H₂PO₄ - (NH₄)₂HPO₄ - (C₂H₅)₃NHCl - H₂O — поэтому расчет выхода фосфатов аммония сразу в кристаллическом виде или их потерь из-за растворения в маточных растворах нужно проводить по данным о растворимости в этой системе.

Процесс получения фосфатов аммония или их смеси описывается следующим уравнением:

$$mNH_{4}Cl + H_{3}PO_{4} + m(C_{2}H_{5})_{3}N \rightarrow$$

$$1.0094 \quad 1.8491/m \quad 1.9057$$

$$\rightarrow (2-m)NH_{4}H_{2}PO_{4} + (m-1)(NH_{4})_{2}HPO_{4} + m(C_{2}H_{5})_{3}NHCl \quad (24)$$

 $2.1698 \cdot (2-m)/m$ $2.4906 \cdot (1-m)/m$ 2.5943,

где m — соотношение NH₃:H₃PO₄ в удобрительной смеси фосфатов аммония;

1.0094 (т) — количество хлорида аммония, образующееся при производстве 1 т кальцинированной соды.

При получении чистого гидрофосфата аммония (m=2) потери его из-за растворения в маточном растворе будут минимальными, если состав раствора соответствует двойному эвтоническому раствору (1) в системе (NH₄)₂HPO₄ - (C₂H₅)₃NHCl - H₂O при 20°C (% мас.): (NH₄)₂HPO₄ - 0.6; (C₂H₅)₃NHCl - 56.7; H₂O - 42.7.

Эти потери равны отношению количества гидрофосфата аммония, содержащегося в маточном растворе, к общему количеству гидрофосфата аммония, образовавшегося по реакции (24), которое можно вычислить по содержанию хлорида триэтиламмония в маточном растворе и уравнению (24) и которое равно 56.7/(2·137.5)·132, и составляют (% от теоретического):

 $L[(NH_4)_2HPO_4]^{20} = 0.6 \cdot 2 \cdot 137.5 \cdot 100/(56.7 \cdot 132) = 2.20;$ а коэффициент использования фосфора (% от теоретического):

 $U[P]^{20} = 100 - L[(NH_4)_2HPO_4]^{20} = 97.80.$

При получении чистого дигидрофосфата аммония (m=1) потери его из-за растворения в маточном растворе будут минимальны, если состав раствора соответствует двойному эвтоническому раствору (2) в системе NH₄H₂PO₄ - (C₂H₅)₃NHCl - H₂O при 20°C (% мас.):

 $NH_4H_2PO_4 - 1.0$; $(C_2H_5)_3NHCl - 55.7$; $H_2O - 43.3$.

Эти потери составляют (% мас.):

 $L[NH_4H_2PO_4]^{20} = 1.0.137.5.100/(55.7.115) = =2.15;$

а коэффициент использования фосфора (% мас.):

 $U[P]^{20} = 100 - L[NH_4H_2PO_4]^{20} = 97.85.$

При получении смеси гидрофосфата и дигидрофосфата аммония потери их из-за растворения в маточном растворе будут минимальными, если состав раствора соответствует тройному эвтоническому раствору (3) в системе (NH₄)₂HPO₄ - NH₄H₂PO₄ - (C₂H₅)₃NHCl - H₂O при 20°C (% мас.):

$$(NH_4)_2HPO_4 - 0.2; NH_4H_2PO_4 - 1.2; (C_2H_5)_3NHCl - 56.0; H_2O - 42.6.$$

Анализируя уравнение (24), отметим, что количества необходимого триэтиламина и образующегося хлорида триэтиламмония не зависят от соотношения m в удобрении и целиком определяются исходным количеством хлорида аммония, количества же фосфорной кислоты и фосфатов аммония зависят от этого соотношения, являются его функцией.

Величины потерь фосфатов аммония из-за растворения в маточном растворе и коэффициенты использования фосфора также зависят от соотношения m, используемого для вычисления доли хлорида триэтиламмония, образовавшегося при выделении гидрофосфата или дигидрофосфата аммония (% от теоретического):

$$L[NH_4H_2PO_4]^{20} = m \cdot 137.5 \cdot 1.2 \cdot 100 / [56.0(98+17m)];$$
(25)

$$L[(NH_4)_2HPO_4]^{20} = m \cdot 137.5 \cdot 0.2 \cdot 100 / [56.0(98+17m)];$$
(26)

$$U[P]^{20} = 100 - (L[(NH_4)_2HPO_4]^{20} + L[NH_4H_2PO_4]^{20}).$$
(27)

Коэффициент использования иона аммония в процессе получения фосфатов аммония при стехиометрическом соотношении хлорида аммония, фосфорной кислоты и триэтиламина равен коэффициенту использования фосфора.

При получении чистого гидрофосфата аммония в условиях избытка хлорида аммония потери его из-за растворения будут минимальными в маточном растворе, представляющем собой тройной эвтонический раствор (4) в системе NH₄CI- (NH₄)₂HPO₄ - (C₂H₅)₃NHCl - H₂O, имеющий при 20°C следующий состав (% мас.):

NH₄CI – 6.9; (NH₄)₂HPO₄ – 0.1; (C₂H₅)₃NHCl – 51.5; H₂O – 41.5.

При синтезе чистого дигидрофосфата аммония в условиях избытка хлорида аммония потери его из-за растворения в маточном растворе, представляющем собой тройной эвтонический раствор (5), насыщенный относительно дигидрофосфата аммония, хлорида аммония и хлорида триэтиламмония, будут минимальны. Этот эвтонический раствор имеет следующий состав при 20°C (% мас.):

 $NH_4CI - 7.0; NH_4H_2PO_4 - 0.4; (C_2H_5)_3NHCl - 50.5; H_2O - 42.1.$

При получении смеси фосфатов аммония в условиях избытка хлорида аммония растворимость гидрофосфата и дигидрофосфата аммония

минимальна в четверном эвтоническом растворе (6), насыщенном относительно хлорида, гидрофосфата, дигидрофосфата аммония и хлорида триэтиламмония. Этот эвтонический раствор имеет следующий состав при 20°C (% мас.): (NH₄)₂HPO₄ – 0.1; NH₄H₂PO₄ – 0.4; NH₄Cl – 6.7; (C₂H₅)₃NHCl – 51.1; H₂O – 41.7.

Для удобства сопоставления вычисленные по уравнениям (25–27) значения равновесных коэффициентов использования фосфора и аммония при различных концентрационных способах синтеза фосфатов аммония приведены в табл. 37.

Таблица 37. Равновесные коэффициенты использования фосфора и аммония при различных способах синтеза фосфатов аммония из хлорида аммония, фосфорной кислоты и триэтиламина

Температура,	Коэффициенты использования (U[P]/U[NH4 ⁺]), %									
°C	M = 1	M = 1.1	M = 1.8	M = 2						
Стехиометрическое соотношение исходных компонентов										
60	91.86/91.86	90.79/90.79	86.33/86.33	97.40/97.40						
20	97.85/97.85	96.76/96.76	95.19/95.19	97.80/97.80						
Избыток хлорида аммония в исходной реакционной смеси										
60	97.69/69.23	97.26/69.04	95.93/69.04	97.10/69.88						
20	99.05/75.00	98.73/69.36	98.12/69.36	99.60/74.08						

Анализа данных табл. 37, позволяет сделать ряд важных с практической точки зрения выводов.

Равновесные коэффициенты использования фосфора максимальны при 20°С и колеблются от 95.2 до 97.9 % при стехиометрическом соотношении компонентов и различных величинах m и от 98.1 до 99.6 % при получении удобрений в условиях избытка хлорида аммония в исходных реакционных смесях. Однако коэффициент использования аммония снижается в последних случаях с 69.4 до 75.0 %. Получение чистых солей более выгодно с точки зрения уменьшения потерь фосфора из-за растворения.

Знание составов эвтонических растворов позволяет по уравнению (24) рассчитывать составы исходных реакционных смесей.

Проиллюстрируем эти вычисления на примере получения гидрофосфата аммония при стехиометрическом соотношении компонентов и в условиях избытка хлорида аммония, а также на примере получения аммофоса в аналогичных условиях.

Исходное количество хлорида аммония примем во всех случаях одинаковым и эквивалентным получению 1 т кальцинированной соды.

При получении гидрофосфата аммония при стехиометрическом соотношении компонентов уравнение (24) будет иметь следующий вид:

$$2NH_4Cl + H_3PO_4 + 2(C_2H_5)_3N \rightarrow 2(NH_4)_2HPO_4 + 2(C_2H_5)_3NHCl.$$
(28)
0.0094 0.9245 1.9057 1.2453 2.5943

Количества хлорида аммония, фосфорной кислоты и триэтиламина рассчитываем по уравнению (28), а количество необходимой воды по составу соответствующего эвтонического раствора (1) при 20° С и количеству образовавшегося хлорида триэтиламмония:

 $m[H_2O](T) = 42.7 \cdot 2.5943/56.7 = 1.9537.$ (29)

Состав исходной реакционной смеси и соотношение компонентов в нем будет следующим (т, т/т):

 $NH_4Cl - 1.0094$; $H_3PO_4 - 0.9245$; $(C_2H_5)_3N - 1.9057$; $H_2O - 1.9537$; $NH_4Cl : H_3PO_4 : (C_2H_5)_3N : H_2O = 1 : 0.9159 : 1.8880 : 1.9355$.

При получении гидрофосфата аммония в условиях избытка хлорида аммония необходимо рассчитать по составу соответствующего эвтонического раствора (4) при 20°С уже не только количество необходимой воды, но и избыток хлорида аммония:

 $m[H_2O](\tau) = 41.5 \cdot 2.5943/51.5 = 2.0907,$ (30)

 $m[NH_4C1 \ \mu_3 \delta_{.}](T) = 6.9 \cdot 2.5943/51.5 = 0.3476.$ (31)

Таким образом, общее количество хлорида аммония в этом случае будет составлять 0.3476 + 1.0094 = 1.3570, а должно быть 1.0094. Поэтому количества всех исходных компонентов нужно пропорционально уменьшить, при этом получим следующий состав исходной реакционной смеси и соотношение реагентов в нем (т, т/т):

NH₄Cl- -1.0094; H₃PO₄ -0.6877; (C₂H₅)₃N -1.4175; H₂O -1.5550; NH₄Cl : H₃PO₄ : (C₂H₅)₃N : H₂O = 1 : 0.6813 : 1.4043 : 1.5405.

При получении аммофоса (m=1.1) при стехиометрическом соотношении компонентов уравнение (24) запишем в следующем виде:

$$(2x+y)NH_4Cl + (x+y)H_3PO_4 + (2x+y)(C_2H_5)_3N \rightarrow$$

$$\rightarrow x(NH_4)_2HPO_4 + yNH_4H_2PO_4 + (2x+y)(C_2H_5)_3NHCl.$$
(32)

Количества растворившихся фосфатов аммония легко выразить через состав соответствующего эвтонического раствора (3) при 20°С:

$$L[(NH4)2HPO4] = 0.2 \cdot (2x+y) \cdot 137.5/56.0;$$
(33)

$$L[NH4H2PO4] = 1.2 \cdot (2x+y) \cdot 137.5/56.0;$$
(34)

m[H2O] (T) =
$$42.6 \cdot (2x+y) \cdot 137.5/56.0$$
. (35)

Учитывая количества образовавшихся фосфатов аммония по уравнению (32), количества потерь фосфатов аммония из-за растворения по выражениям (33, 34), а также тот факт, что мольное соотношение $(NH_4)_2HPO_4 : NH_4H_2PO_4 = =0.1 : 0.9$, получим следующую систему урав-

нений:

$$\begin{cases} x \cdot 132 - \frac{0.2 \cdot (2x + y) \cdot 137.5}{56.0} = 0.1 \cdot 132 \\ y \cdot 115 - \frac{1.2 \cdot (2x + y) \cdot 137.5}{56.0} = 0.9 \cdot 115. \end{cases}$$
(36)

Решая систему уравнений (36), находим, что x = 0.1042, y = 0.9185. В этом случае соотношение m твердой фазы будет равно 1.1. Состав исходной реакционной смеси и соотношение компонентов в нем будет таким (т, т/т):

NH₄Cl - 1.0094; H₃PO₄ - 1.6780; (C₂H₅)₃N - 1.9056; H₂O - 1.9735; NH₄Cl : H₃PO₄ : (C₂H₅)₃N : :H₂O = 1 : 1.6624 : 1.8879 : 1.5551.

Получение аммофоса в условиях избытка хлорида аммония также описывается уравнением (32), но хлорид аммония берется в определенном избытке.

Количества растворяющихся в маточном растворе фосфатов аммония, избытка хлорида аммония и воды в маточном растворе (6) описываются следующими выражениями:

$$L[(NH_4)_2HPO_4] = 0.1 \cdot (2x+y) \cdot 137.5/51.1;$$
(37)

$$L[NH_4H_2PO_4] = 0.4 \cdot (2x+y) \cdot 137.5/51.1;$$
(38)

m[NH₄Cl изб.] (т) =
$$6.7 \cdot (2x+y) \cdot 137.5/51.1;$$
 (39)

$$m[H_2O](T) = 41.7 \cdot (2x+y) \cdot 137.5/51.1 .$$
(40)

Система уравнений для определения значений Х и У будет иметь следующий вид:

$$\begin{cases} x \cdot 132 - \frac{0.1 \cdot (2x+y) \cdot 137.5}{51.1} = 0.1 \cdot 132\\ y \cdot 115 - \frac{0.4 \cdot (2x+y) \cdot 137.5}{51.1} = 0.9 \cdot 115. \end{cases}$$
(41)

Решив систему уравнений (41), находим, что х = 0.1023, у = 0.9090.

Состав исходной реакционной смеси и соотношение компонентов в нем с учетом избыточного хлорида аммония будут следующими (т, т/т):

 $NH_4Cl - 1.0094$; $H_3PO_4 - 1.2559$; $(C_2H_5)_3N - 1.4253$; $H_2O - 1.5834$; $NH_4Cl : H_3PO_4 : (C_2H_5)_3N : H_2O = 1 : 1.2443 : 1.4120 : 1.5686$.

Таким образом, знание составов эвтонических растворов позволяет целенаправленно вести синтез удобрений, получать удобрения любого состава, задаваясь минимальными потерями фосфатов аммония.

Глава 5. Практическое получение фосфатов аммония

В этой главе описано практическое получение гидрофосфата и дигидрофосфата аммония из хлорида аммония, фосфорной кислоты и триэтиламина. Приводятся результаты изучения двух возможных способов получения фосфатов аммония. Первый способ заключается в том, что можно к насыщенному раствору, содержащему избыточное количество кристаллов хлорида аммония, добавлять концентрированный раствор фосфатов триэтиламина. Второй — состоит в том, что хлорид аммония смешивают с необходимым количеством фосфорной кислоты и воды, а затем к этой гетерогенной смеси добавляют триэтиламин. Второй способ является предпочтительным. Приведено сопоставление количественного выхода процесса синтеза сравнительно с теоретически максимальным выходом реакции.

§20. Методика проведения экспериментов

Установка для практического получения фосфатов аммония изображена на рис. 33. Она состоит из реакционного сосуда, представляющего собой трехгорлую круглодонную колбу (1). Реакционный сосуд помещен в термостат. Колба снабжена мешалкой (2) с масляным затвором (3). Мешалка приводится в движение электромотором с постоянной скоростью вращения (150 оборотов в минуту). Конструкция мешалки обеспечивает перемешивание всего объема гетерогенной смеси. Термостатирование осуществлялось термостатом TU-2 с точностью $\pm 0,5^{\circ}$ С.

При исследованиях первого возможного пути получения фосфатов аммония придерживались следующего порядка добавления реагентов. Сначала в реакционный сосуд вводили рассчитанные количества твердого хлорида аммония и воды. После длительного перемешивания и установления равновесия через боковой отвод добавляли раствор дигидрофосфата триэтиламина заданной концентрации, и этот момент считали началом реакции.

Во втором случае к рассчитанным количествам твердого хлорида аммония, фосфорной кислоты и воды после термостатирования исходной смеси добавляли триэтиламин и с этого момента начинали отсчет времени протекания реакции.

Отбор проб для анализа проводили с помощью стеклянного шприца (4), снабженного фильтрующей насадкой (5) из стеклянного фильтра, вмонтированного в хлорвиниловую трубку. Пробу шприцем переносили в мерную колбу, количества отобранной пробы определяли взвешиванием на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. После разбавления и доведения до метки отбирали аликвоту, в которой определяли содержание ионов $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , CI^- , NH_4^+ .



Рис. 33. Установка для кинетических исследований и практического получения фосфатов аммония

Чтобы исключить ошибки, связанные с отбором проб при повышенных температурах, шприцы с насадкой перед отбором проб нагревали в воздушном термостате до 90°С.

§21. Получение дигидрофосфата аммония из хлорида аммония и раствора дигидрофосфата триэтиламина

Процесс получения дигидрофосфата аммония из хлорида аммония и раствора дигидрофосфата триэтиламина описывается следующим уравнением:

$$NH_4Cl_{T+Hac. p-p} + (C_2H_5)_3NH_3PO_{4p-p} \leftrightarrow NH_4H_2PO_{4T} \downarrow + (C_2H_5)_3NHCl_{p-p} .$$
(42)

Концентрационный диапазон (45–55 % мас. гидрохлорида триэтиламина в жидкой фазе в конце реакции) выбран на основании результатов фазового анализа базовых систем, приведенных выше. Рассчитанные концентрации исходных реагентов для трех серий опытов соответствуют 45, 50, 55 % мас. гидрохлорида триэтиламина в жидкой фазе. Концентрация исходного раствора дигидрофосфата триэтиламина составляла 70 % мас. Он готовился нейтрализацией 46,5 %-ного раствора фосфорной кислоты триэтиламином. Чтобы исключить присутствие гидрофосфата триэтиламина, нейтрализация фосфорной кислоты велась с контролем pH строго до первой ступени.

Температурный диапазон 20–80°С выбран с учетом того, что нейтрализация фосфорной кислоты триэтиламином высоко экзотермический процесс (ΔH нейтрализации по первой ступени 50 %-ной фосфорной кислоты триэтиламином составляет около 17 ккал/моль), и на стадии смешения образующийся раствор дигидрофосфата триэтиламина может иметь температуру 70° – 80°С. Поэтому для каждой выбранной концентрации изучена кинетика гетерогенной реакции при 20°С, 40°С, 60°С, 80°С. Результаты кинетических исследований реакции (42) приведены в табл. 38–40.

При рассматрении полученных результатов, необходимо сделать несколько замечаний о характере протекающих процессов. Они идут как гетерогенные реакции. Хлорид аммония вводится в реактор в виде гетерогенной смеси, состоящей из насыщенного водного раствора и большого количества твердой фазы. При введении второго реагента – водного раствора дигидрофосфата триэтиламина – протекает ионная реакция с образованием труднорастворимого в данных условиях дигидрофосфата аммония. Образование дигидрофосфата аммония может идти и на поверхности растворяющихся кристаллов хлорида аммония. При этом кристаллы хлорида аммония покрываются слоем труднорастворимого фосфата, что должно резко снижать скорость всего процесса, выход продуктов и увеличивать потери фосфатных ионов. Кроме того, образование на поверхности хлорида аммония фосфатной пленки может приводить к нежелательному явлению — загрязнению получаемого удобрения хлоридом аммония.

Для полного перевода твердого хлорида аммония в твердый фосфат, т. е. установления истинного равновесия, необходимо значительное время — 24 часа и более.

Из кинетических данных для реакции (42) видно, что действительно в начальный период реакции (0–3 мин.) наблюдается резкое снижение содержания фосфат-иона в жидкой фазе. При этом концентрация иона аммония существенно не изменяется, что указывает на продолжающийся процесс растворения хлорида аммония.

Наблюдающееся возрастание содержания иона аммония с ростом температуры для всех изучаемых концентраций связано с увеличением растворимости хлорида и дигидрофосфата аммония. Минимальное со-

держание аммонийного иона в жидкой фазе отвечает максимальному содержанию гидрохлорида триэтиламина в жидкой фазе – 55 % мас.

Содержание фосфат-иона в реакционной смеси практически "стабилизируется" в течение 10 минут, что свидетельствует о полном закрытии поверхности твердого хлорида аммония сформировавшейся пленкой дигидрофосфата аммония. После этого момента концентрация фосфатного иона в жидкой фазе уменьшается весьма незначительно, достигается стационарная концентрация фосфатного иона.

В интервале 20-60°С изменение температуры несущественно влияет на стационарную концентрацию фосфатоного иона. Уменьшение исходной концентрации реагентов, увеличение содержания воды в исходной смеси в этом интервале температур снижает потери фосфатного иона. Это может быть объяснено увеличением объема жидкой фазы, более низкой вязкостью раствора, что способствует образованию более рыхлого слоя дигидрофосфата аммония на поверхности кристаллов хлорида аммония, уменьшением количества кристаллов хлорида аммония в исходной гетерогенной смеси. При температуре 80°С, когда исходное содержание твердого хлорида аммония в гетерогенной смеси значительно ниже, эффект экранизации поверхности растворяющегося хлорида аммония нерастворимой фосфатной пленкой значительно меньше, и поэтому с ростом исходной концентрации реагентов содержание фосфатных ионов в жидкой фазе уменьшается за счет высаливающего эффекта гидрохлорида триэтиламина, концентрация которого при этом возрастает.

Таким образом, из приведенных данных можно сделать вывод о том, что при низких концентрациях реагентов (45%-ная концентрация образующегося раствора гидрохлорида триэтиламина) синтез дигидрофосфата аммония указанным способом целесообразнее с кинетической точки зрения проводить при более низкой температуре, а при высоких концентрациях (55%-ная концентрация образующегося раствора гидрохлорида триэтиламина) — при возможно более высокой температуре.

С технологической точки зрения данный способ получения дигидро-фосфата аммония имеет ряд существенных недостатков. Проведение процесса при пониженном содержании образующегося гидрохлорида триэтиламина в растворе приведет к увеличению потерь фосфора из-за уменьшения высаливающего действия.

Повышенное содержание гидрохлорида триэтиламина в образующемся растворе может привести к загрязнению удобрения хлоридом аммония, потребует дополнительных энергетических расходов для поддержания температуры реакционной смеси не ниже 80°С, затруднит охлаждение этой смеси во время кристаллизации дигидрофосфата аммония.

нии 11111121 Од (концентр. р-ратидрохлорида триэтиламина 45 78 мас.)										
Mo	Drova	20	20°C		C	60	°C	80°C		
_л⊻ п/п	ыремя,	H_2PO_4 ,	NH ₄ +,	H ₂ PO ₄ ,	NH ₄ +,	H_2PO_4 ,	NH ₄ +,	H ₂ PO ₄ ,	NH ₄ +,	
11/11	мип.	ммоль/г	ммоль/г	ммоль/г	моль/г	ммоль/г	ммоль/г	ммоль/г	ммоль/г	
1	0,5	0,489	0,189	0,496	0,379	0,683	0,627	0,827	0,794	
2	Ι	0,269	0,247	0,364	0,419	0,499	0,539	0,770	0,696	
3	3	0,182	0,313	0,317	0,317	0,454	0,470	0,792	0,690	
4	6	0,185	0,271	0,307	0,396	0,401	0,427	0,708	0,745	
5	10	0,153	0,298	0,279	0,385	0,372	0,424	0,729	0,632	
6	30	0,164	0,245	0,249	0,333	0,424	0,473	0,733	0,651	
7	60	0,144	0,255	0,238	0,359	0,451	0,486	0,712	0,657	
8	300	0,105	0,214	0,241	0,344	0,407	0,452	0,745	0,689	

Таблица 38. Изменение концентрации ионов $H_2PO_4^-$ и NH_4^+ при получении $NH_4H_2PO_4$ (концентр. p-ра гидрохлорида триэтиламина 45 % мас.)

Таблица 39. Изменение концентрации ионов $H_2PO_4^-$ и NH_4^+ при получении $NH_4H_2PO_4$ (концентр. р-ра гидрохлорида триэтиламина 50 % мас.)

Mo	Drova	20°C		40	°C	60	°C	80°C		
л₀ П/П	ыремя, мин	H_2PO_4 ,	NH ₄ +,	H ₂ PO ₄ ,	NH ₄ +,	H ₂ PO ₄ ,	NH ₄ +,	H ₂ PO ₄ ,	NH ₄ +,	
11/11	мип.	ммоль/г	ммоль/г	ммоль/г	моль/г	ммоль/г	ммоль/г	ммоль/г	ммоль/г	
1	0,5	0,967	0,161	—	—	-	-	0,970	0,780	
2	1	0,934	0,120	0,997	0,334	-	-	0,659	0,527	
3	3	0,729	0,113	0,894	0,242	0,720	0,857	0,574	0,562	
4	6	0,669	0,066	0,852	0,236	0,682	0,682	0,539	0,540	
5	10	0,653	0,122	0,863	0,160	0,610	0,763	0,536	0,489	
6	30	0,644	0,109	0,817	0,185	0,640	0,706	0,556	0,468	
7	60	0,635	0,099	0,811	0,226	0,659	0,659	0,540	0,473	
8	300	0,199	0,124	0,758	0,184	-	-	0,528	0,472	

Таблица 40. Изменение концентраций ионов $H_2PO_4^-$ и NH_4^+ во времени при получении $NH_4H_2PO_4$ (концентрация раствора гидрохлорида триэтиламина 55 % мас.)

Mo	No Drova		20°C		40°C		°C	80°C	
ע קע	ыремя, мин	H_2PO_4 ,	NH ₄ +,	H_2PO_4 ,	NH ₄ +,	H_2PO_4 ,	NH4+,	H_2PO_4 ,	NH ₄ +,
11/11	мин.	ммоль/г	ммоль/г	ммоль/г	моль/г	ммоль/г	ммоль/г	ммоль/г	ммоль/г
1	0.5	1,224	0,126	1,249	0,221	-	-	0,693	0,547
2	1	1,308	0,134	1,199	0,174	1,402	0,258	0,559	0.549
3	3	1.205	0,126	1,072	0,176	1,366	0,279	0,506	0,486
4	6	1,163	0,135	1,094	0,187	1,404	0,263	0,456	0,487
5	10	I.I38	0,133	1,051	0.175	1,381	0,259	0,463	0,483
6	30	1,142	0,097	1,077	0,146	1,358	0,239	0,454	0,492
7	60	1,126	0,120	1,059	0,149	1,312	0,275	0.410	0,516
8	300	1,114	0,104	1,003	0,155	1,276	1,109	0,412	0,427

§22. Получение смеси гидрофосфата и дигидрофосфата аммония из хлорида аммония, фосфорной кислоты и триэтиламина

Кинетические исследования процесса получения фосфатов аммония проводились при 60°С, до этой температуры происходит саморазогревание реакционной смеси. Характер протекания процессов синтеза удобрения отличается от описанного выше процесса тем, что к гомогенному раствору или гетерогенной смеси кристаллов хлорида аммония в растворе фосфорной кислоты прибавлялся триэтиламин, несмешивающийся с водными растворами солей и образующий органический слой. По мере протекания реакции аминный слой исчезал вследствие связывания триэтиламина фосфорной кислотой. Процесс получения фосфатов аммония описывается следующим уравнением:

$$3NH_4Cl_{T^+Hac, p-p} + 2NH_3PO_{4p-p} + 3(C_2H_5)N_{opr, \phiasa} \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow NH_4H_2PO_{4T} \downarrow + (NH_4)_2HPO_{4T} \downarrow 3(C_2H_5)_3NHCl_{p-p}$$
(43)

Кинетические данные для реакции (43) приведены в табл. 41.

Из кинетических данных видно, что в начальный период, при получении конечной концентрации растворов гидрохлорида триэтиламина, равной 45 и 50 % мас., уменьшение содержания суммарного фосфора в водной фазе протекает быстро, а через 20-25 мин. замедляется и выходит практически на прямую линию. При получении конечной концентрации раствора гидрохлорида триэтиламина, равной 55 % мас., в начальный период реакции (5-7 мин.) уменьшение содержания суммарного фосфора в водной фазе происходит с постоянной скоростью, а по мере протекания реакции ускоряется (7-15 минут), затем замедляется (15-20 мин.), и в дальнейшем содержание фосфора начинает увеличиваться. Такой ход зависимости концентрации суммарного фосфора в водной фазе от времени связан с тем, что растворы гидрохлорида триэтиламина, содержащие 5-10 % мас. хлорида аммония, обладают максимальным высаливающим эффектом. По мере связывания хлорида аммония дальше образуется раствор гидрохлорида триэтиламина, не содержащий хлорида аммония, кристаллы дигидрофосфата аммония при этом начинают растворяться, что и приводит к возрастанию суммарного содержания фосфора.

Возрастание скорости реакции в начальный период в опытах с меньшим содержанием гидрохлорида триэтиламина в конечном растворе объясняется недостаточной интенсивностью перемешивания, что лимитировало образование фосфата триэтиламина. Применение же более интенсивного перемешивания сделало бы невозможным снятие кинетической зависимости.

Таблица 41. Кинетические данные для реакции образования смеси гидрофосфата и дигидрофосфата аммония из хлорида аммония, фосфорной кислоты и триэтиламина

				-		
Расчетная концентрация Et ₃ NHCl, % масс.	Расчетная Время от Концентрация нцентрация начала суммарного 3NHCl, % реакции, фосфора, lg C масс. мин. ммоль/г		Состав маточного раствора после охлаждения до 20°С, % мас.			
	1	3,03	0,48	NH.H.PO. 16		
	5	2,88	0,46	$(NH_4)_2HPO_4$ 0,9		
45	10	2,39	0,48	$(C_2H_5)_3$ NHC1 45,5		
	20	1,10	0,04	$(C_2H_5)_3NH_3PO_4$ 1,3		
	35	0,95	-0,02	H_2O 4/,/		
	1	3,30	0,52	NH, H, PO, A3		
	7	2,93	0,47	$(NH_4)_2HPO_4$ 0.7		
50	12	1,91	0,28	$(C_2H_5)_3NH_3PO_4$ 3,1		
	20	1,00	0,00	$(C_2H_5)_3$ NHCl 46,6		
	35	0,80	-0,10,	H_2O 45,3		
	1	3,44	0,53			
	7	2,32	0,37	$NH_4H_2PO_4$ 2,3		
55	15	1,10	0,04	$(NH_4)_2HPO_4 = 0,6$		
33	25	0,49	-0,31	$(C_2H_5)_3NH_3PO_4 = 0,2$ $(C_2H_5)_3NHC1 = 53.0$		
	40	0,58	-0,24	H_2O 43,9		
	60	0,60	-0,22			

С технологической точки зрения данный способ имеет ряд преимуществ: отпадает необходимость дополнительной стадии смешения фосфорной кислоты и триэтиламина, возрастает растворимость хлорида аммония в исходной гетерогенной смеси за счет присутствия в ней фосфорной кислоты и всего необходимого количества воды, реакционная смесь разогревается за счет теплоты реакции.

Для подтверждения выводов, полученных в кинетических исследованиях была проведена серия опытов по практическому получению гидрофосфата и дигидрофосфата аммония или их смеси из хлорида аммония, фосфорной кислоты и триэтиламина без отбора жидкой фазы в течение процесса, искажающего состав реакционной смеси. Эту серию опытов проводили следующим образом.

Фосфорная кислота плотностью 1,732 г/см³ отмерялась пипеткой Мора, смешивалась с расчетным количеством хлорида аммония, отве-

шиваемого на технических весах с точностью 0,01 г, и водой, отмерявшейся пипеткой. Эта смесь термостатировалась при 60°С до насыщения раствора относительно хлорида аммония. Затем к ней добавлялось рассчитанное количество триэтиламина, после чего реакционная смесь выдерживалась при температуре 60 °С в течение 3–4 часов до установления равновесия и после этого отбиралась для анализа навеска жидкой фазы. Через 6–12 часов после охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры 21–23 °С вновь отбиралась навеска жидкой фазы и анализировалась на содержание фосфора, гидрофосфат-иона, хлоридиона, суммарное содержание ионов аммония и дигидрофосфат-ионов, что позволило вычислить содержание гидрохлорида триэтиламина, хлорида аммония, гидрофосфата и дигидрофосфата аммония. Количество воды определялось по разности всей навески и содержания в ней солей.

Кристаллы фосфатов аммония отделялись фильтрованием на воронке Бюхнера от маточного раствора и промывались спиртом до отсутствия хлорид-иона в фильтрате. После этого фосфаты аммония высушивались на воздухе до постоянного веса. Практический выход фосфатов аммония определялся как отношение массы, получившейся после просушивания, к массе фосфатов аммония, которая должна была образоваться при стехиометрическом течении процесса. Это отношение выражалось в % отн. Теоретический выход вычислялся из стехиометрического количества гидрохлорида триэтиламина, образующегося в процессе синтеза, и содержания фосфатов аммония в маточном растворе при комнатной температуре.

Расхождение практического и теоретического выходов связано с тем, что часть кристаллов оставалась на стенках реакционного сосуда и на фильтре, а также из-за растворения фосфатов аммония в спирте. Результаты проведения опытов сведены в табл. 42.

	Опыт	Nº1	Оп	ыт №	2	Опыт №3		Опыт №4		Опыт №5		Опыт №6		
Состав	Исход-	Состав		Coc	тав		Coc	тав		Состав		Состав		Состав
	ный ком-	жидкой	ИК, г,	жид	кой	ИК,	жид	кой	ИК,	жидкой	ИК,	жидкой	ИК,	жидкой
	плекс	фазы,	МЛ	фа	зы,	Г,	фа	ЗЫ,	Г.	фазы,	г, мл	фазы,	Г,	фазы,
	(ИК),	% мас.		% N	iac.	ΜЛ	% N	iac.	МЛ	% мас.		% мас.	МЛ	% мас.
	Г, МЛ	20°C		20°C	60°C		20°C	60°C		20°C		20°C		20°C
H_3PO_4	25,0	0,0	25,0	0,0	0,0	25,0	0,4	0,4	25,0	0,0	25,0	0,0	25,0	0,0
	(d = 1,732)													
$(C_2H_5)_3N$	54.6	0,0	54,0	0,0	0,0	54,0	0,0	0,0	54,4	0,0	80,2	0,0	79,3	0,0
	(d = 0, 7325)	0.0	•••		1.5	262	6.0		a a a		4.1 . 1	()	25.6	2.0
NH ₄ CI	21,2	0,0	20,9	0,8	1,7	26,3	6,0	6,2	28,5	7,3	41,1	6,8	35,6	3,8
$(C_2H_5)_3NHCl$	-	50,2	-	50,0	49,6	-	50,9	50,9	-	42,3	-	50,3	-	52,6
NH ₄ H ₂ PO ₄	-	4,7	-	4,9	1,3	-	1,9	0,1	-	0,6	-	0,5	-	0,6
$(NH_4)_2HPO_4$	-	1,4	-	0,6	0,6	-	0,0	0,0	-	0,0	-	0,1	-	0,1
H ₂ O	49,7	43,7	39,7	43,7	46,8	39,2	40,8	42,4	40,2	49,8	59,9	42,3	57,7	42,9
Выход														
практический,	83,	7		93,6			96,5			96,5		96,3		95,2
%														
Выход														
теоретический,	85,	9		95,7			98,6			98,4		98,2		97,7
%														

Таблица 42. Составы исходных комплексов и маточных растворов при получении гидрофосфата и дигидрофосфата аммония из хлорида аммония, фосфорной кислоты и триэтиламина

Опыты 1–4 посвящены получению дигидрофосфата аммония, в опытах 5, 6 получали смесь гидрофосфата и дигидрофосфата аммония. Опыт 1 проводился так, чтобы в результате реакции получался 50 %-ный раствор гидрохлорида триэтиламина; выход дигидрофосфата аммония, вычисленный по его растворимости в маточном растворе,— теоретический выход, составил лишь 85,9 % отн., а практический – 83,7 % отн.

В опыте 2 расчетная концентрация гидрохлорида триэтиламина составляла 55 % мас., теоретический выход, вычисленный по его растворимости в маточном растворе, возрос до 95,7 % отн., а практический – до 93,6 % отн.

В опыте 3 в качестве высаливающего агента использовался тройной эвтонический раствор, насыщенный при 20°С относительно дигидрофосфата аммония, хлорида аммония и гидрохлорида триэтиламина. Теоретический выход в этом случае составил 98,6 % отн., а практический – 96,5 % отн.

В опыте 4 для высаливания использовался двояконасыщенный раствор относительно гидрохлорида триэтиламина и дигидрофосфата аммония при 20°С. Теоретический выход в этом случае оставался практически таким же – 98,2 % отн., как и в опыте 3, практический выход составил 96,5 % отн. Использование для высаливания растворов, содержащих большее, чем тройной эвтонический раствор, количество хлорида аммония, не целесообразно, т. к. в этом случае неоправданно уменьшается коэффициент использования иона аммония.

В опыте 5 для высаливания смеси гидрофосфата и дигидрофосфата аммония использовался четверной эвтонический раствор, насыщенный при 20°С относительно фосфатов аммония, хлорида аммония и гидрохлорида триэтиламина. Теоретический выход фосфатов аммония в этом случае получился 98,2 % отн., практический выход составил 96,3 % отн.

В опыте 6 для высаливания использовался трояконасыщенный при 20°С относительно гидрофосфата, дигидрофосфата аммония и гидрохлорида триэтиламина раствор. Практический выход смеси фосфатов аммония составил 95,2 % отн., а теоретический – 97,7 % отн.

Практическое получение фосфатов аммония подтвердило возможность получения этих солей из хлорида аммония, фосфорной кислоты и триэтиламина с высоким выходом сразу в кристаллическом виде и позволило сделать следующие выводы.

Целесообразнее, с точки зрения уменьшения потерь фосфора и увеличения содержания питательных веществ в удобрении, получать чистый гидрофосфат аммония, а не его смеси, выход которых ниже да-

же в присутствии значительного избытка хлорида аммония в маточном растворе.

При получении смеси фосфатов аммония наибольшим высаливающим действием обладает четверной эвтонический раствор, насыщенный кроме фосфатов аммония при 20°С еще и относительно хлорида аммония и гидрохлорида триэтиламина.

Фосфаты аммония нужно получать смешением фосфорной кислоты, хлорида аммония и триэтиламина.

§23. Принципиальная технологическая схема получения фосфатов аммония из хлорида аммония, фосфорной кислоты и триэтиламина

Принципиальная технологическая схема получения фосфатов аммония из хлорида аммония, фосфорной кислоты и триэтиламина приведена на рис. 34.



Рис. 34. Принципиальная схема получения фосфатов аммония из фосфорной кислоты и хлорида аммония и триэтиламина

Для проведения процесса синтеза смешивают необходимые количества исходных реагентов, вычисляемые по уравнению 24 .

Процесс синтеза удобрений сопровождается разогревом реакционной смеси до 55–65°С. Выделение фосфатов аммония выгодно проводить при возможно более низкой температуре, поэтому реакционную смесь охлаждают до 10–25°С.

Оба процесса синтеза и кристаллизации можно проводить непрерывно в колонном аппарате, аналогичном колонне карбонизации произ-

водства соды. Пульпа кристаллов хлорида аммония в фосфорной кислоте приготовляется в отдельном аппарате и подается в колонну сверху, а триэтиламин — противотоком с середины колонны. Непрореагировавший амин отслаивается в верхней части колонны и перекачивается к месту его ввода.

Пройдя зону ввода триэтиламина, реакционная смесь попадает в охлаждаемую часть колонны, где заканчивается процесс кристаллизации фосфатов аммония. Здесь же идет отделение мелких капель амина, захваченных кристаллами удобрения. По выводе из колонны, в которой происходят процессы синтеза и кристаллизации фосфатов аммония, пульпа кристаллов удобрения в маточном растворе гидрохлорида триэтиламина попадает на станцию фильтрации и промывки.

Данные операции можно осуществлять на барабанных вакуумфильтрах, аналогичных применяемым в производстве соды, или на центрифугах. После промывки удобрение направляется на сушку, а фильтровая жидкость — на станцию регенерации триэтиламина.

Регенерацию триэтиламина предполагается осуществлять известковым молоком. Триэтиламин в процессе регенерации образует органическую фазу и легко отделяется от раствора хлорида кальция. Растворенный в маточной жидкости триэтиламин отгоняется в дистиллере водяным паром. После осветления дистиллерная жидкость подается в цех получения хлорида кальция. Дистиллерный шлам, представляющий собой смесь кристаллов карбоната, гидрофосфата и гидроксида кальция может быть использован для известкования кислых почв.

Комбинирование производств соды, хлорида кальция и фосфата аммония имеет следующие преимущества. Возрастает практически до 100 % коэффициент утилизации натрия. В результате регенерации триэтиламина стандартным известковым молоком, применяемым в производстве соды, 95% амина может быть отделено без затрат тепла на отгонку и при этом получается 20 %-ный раствор хлорида, кальция, что приводит к экономии значительного количества тепла при производстве товарного хлорида кальция.

Для производства фосфатов аммония может применяться более дешевая фосфорная кислота с содержанием 18–20 % P₂O₅. Тепло, затрачиваемое на упаривание воды, содержащейся в фосфорной кислоте, также будет сэкономлено.

Глава 6. Особенности регенерации аминов

В этой главе описано исследования концентрационных условий регенерации диэтиламина и отдельно триэтиламина из маточной жидкости гидроксидом натрия.

После отделения и промывки кристаллов гидрофосфата и дигидрофосфата аммония остается маточный раствор, содержащий 50–55 % мас. гидрохлорида триэтиламина, 0,6–1,4 % мас. фосфатов аммония и воду. Триэтиламин необходимо регенерировать и возвращать в производственный цикл. В качестве более сильного основания, вытесняющего амин из его соли, выбран гидроксид натрия.

Для определения оптимальных концентрационных условий регенерации триэтиламина было предпринято изучение растворимости в четырехкомпонентной взаимной системе:

NaOH + $(C_2H_5)_3$ NHCl = NaCl + $(C_2H_5)_3$ N- - H₂O при 20°C.

В литературе отсутствуют данные о фазовых равновесиях в этой четырехкомпонентной системе. О системах, слагающих четырехкомпонентную взаимную систему, имеются сведения о растворимости в трехкомпонентных системах: NaC1 - NaOH – H₂O при 20° и 30°C [40]; NaCl – $(C_2H_5)_3$ NHCl – H₂O при 20°C [2]. В указанных трехкомпонентных системах растворимость повторно не изучалась.

§24. Регенерация диэтиламина

Одним из перспективных аминов для получения неорганических солей из хлорсодержащего сырья является диэтиламин. Диэтиламин представляет собой бесцветную жидкость с аммиачным запахом. Температура кипения составляет 55°С. По воздействию на организм человека относится к 4 классу опасности, т. е. обладает малой токсичностью. ПДК в воздухе рабочей зоны — 30 мг/м³. В промышленности диэтиламин производится из аммиака и этанола при температуре 300–450 °С и давлении 1317–1520 МПа в присутствии катализатора. Диэтиламин не образует азеотропных смесей с водой, поэтому легко отделяется на стадии регенерации (см. табл. 1).

Проблема регенерации диэтиламина из маточных жидкостей производства аминным методом обсуждалась в работе [7], см. также [96; 97]. В работе [7] регенерацию диэтиламина предлагается осуществлять известковым молоком. При этом концентрация раствора хлорида кальция возрастает до 15–17 %, потери амина с дистиллярной жидкостью уменьшаются в 2,4 раза по сравнению с аммиаком в аналогичных условиях. Предложен процесс твердофазной регенерации диэтиламина из хлорида диэтиламмония оксидом и гидрооксидом кальция. Кристаллический хлорид диэтиламмония предложено получать двухстадийной вакуум-выпарной промывного раствора. На первой стадии выпарки выделяется 90% кристаллов хлорида натрия, не прореагировавшего на стадии карбонизации. Образовавшийся на второй стадии выпарки кристаллический хлорид диэтиламмония смешивается с гидроксидом или оксидом кальция и прокаливается при 190–250°C во вращающейся печи. При этом регенерируется диэтиламин и образуется гранулированный хлорид кальция. Такая технология регенерации диэтиламина позволяет снизить затраты тепла в производстве.

Об особенностях регенерации триэтиламина в аналогичном процессе см. ниже.

§25. Система NaC1 - (C₂H₅)₃N – H₂O при 20°C, 35°C, 40°C, 50°C, 65°C

Данные о растворимости в системе при указанных температурах приведены в табл. 43. На рис. 35 изображена изотерма растворимости при 20°С.



NaCl - (C2H₅)₃N - H₂O при 20°C

На диаграмме растворимости представлена область ненасыщенных растворов, область существования двух жидких фаз; поле кристаллизации хлорида натрия и поле совместного существования хлорида натрия и влажного триэтиламина вырождены в линию. Большую часть треугольника состава занимает область монотектического равновесия кристаллов хлорида натрия и двух жидких фаз.

Температура,	Соста	ав нижней	верхней			
°C		% мас.		фазы,	% мас.	Твердая фаза
	NaCl	$(C_2H_5)_3N$	H ₂ O	H ₂ O	$(C_2H_5)_3N$	
20	4,0	5,5	90,5	10,8	89,2	
	10,0	2,7	87,3	6,1	93,9	
	14,0	1,7	84,3	4,3	95,7	
	20,0	0,8	79,2	2,7	97,3	
	26,4	0,4	73,2	2,5	97,5	NaCl
35	4,0	3,3	92,7	4,7	95,3	
	10,0	1,8	88,2	3,4	96,6	
	14,0	1,3	84,7	3,6	96,4	
	20,0	0,6	79,4	2,3	97,7	
	26,5	0,4	73,1	2,4	97,6	NaCl
40	4,0	2,7	93,3	3,6	96,4	
	10,0	1,5	88,5	2,9	97,1	
	14,0	1,2	84,8	3,3	96,7	
	20,0	0,5	79,5	2,1	97,9	
	26,7	0,4	72,9	2,4	97,6	NaCl
50	4,0	2,0	94,0	2,3	97,7	
	10,0	1,1	88,9	2,3	97,7	
	14,0	0,9	85,1	2,9	97,1	
	20,0	0,4	79,6	1,9	98,1	
	27,0	0,3	72,7	2,3	97,7	NaCl
65	4,0	1,4	94,6	3,0	97,0	
	10,0	0,8	79,2	2,4	97,6	
	14,0	0,6	85,4	2,1	97,9	
	20,0	0,2	79,8	1,5	98,5	
	27,2	0,3	72,5	2,1	97,9	NaCl

Таблица 43. Растворимость в системе NaCl - $(C_2H_5)_3N - H_2O$ при 20, 35, 40, 50, 65°C

Анализ данных, приведенных в табл. 43, показывает, что раство-

римость триэтиламина в водной фазе мала и при увеличении температуры изменяется незначительно (0,40 – 0,25 % мас.) в интервале температур 20° – 65°С. Гораздо большее влияние на растворимость триэтиламина оказывает концентрация хлорида натрия в водной фазе.

Система NaOH - (C₂H₅)₃N – H₂O при 20°C

Результаты изучения растворимости в системе сведены в табл. 44 и изображены на рис. 36 .

На изотерме растворимости выявлены слабо развитые поля кристаллизации NaOH*H₂O и совместного существования одноводного гидроксида натрия и влажного триэтиламина, а также область ненасыщенных растворов, область совместного существования двух жидких фаз и обширная область монотектического равновесия кристаллов одноводного гидроксида натрия и двух жидких фаз.

Система является оконтуривающей в пирамиде состава четырех-компонентной взаимной системы.



Рис. 36. Изотерма растворимости в системе NaOH - (C₂H₅)₃N - H₂O при 20°C

Таблица 44. Растворимость в системе NaOH - (C₂H₅)₃N – H₂O при 20 °C

Составы насыщенных растворов и					
равно	весных	х жидких ф			
Органическая фаза		Водная фаза			Твердая фаза
$(C_2H_5)_3N$	H ₂ O	NaOH	$(C_2H_5)_3N$	H ₂ O	
97,6	2,4	13,6	5,6	80,0	
98,3	1,7	25,0	4,3	70,7	
98,9	1,1	35,9	2,7	61,4	
99,5	0,5	52,2	0,2	47,6	NaOH* H ₂ O
-	_	51,7	-	48,3	_ " _

Система (C_2H_5)₃NC1 - (C_2H_5)₃N – H_2O при 20°C

Данные о растворимости в системе приведены в табл. 45 и изображены на рис. 37.





Соста					
Органическая		Вс	Твердая фаза		
$\frac{\Phi^{2}}{(C_{2}H_{5})_{3}N}$	H ₂ O	$(C_{2}H_{5})_{3}N$	$(C_2H_5)_3$ NHCl	H ₂ O	
96,0	4,0	8,4	20,0	71,6	
96,3	3,7	7,2	25,4	67,4	
97,7	2,3	5,0	35,5	59,5	
98,9	1,1	1,5	53,5	45,0	
99,3	0,7	1,1	55,6	43,3	$(C_2H_5)_3NHC1$
-	-	_	57,2	42,8	- " -

Таблица <u>45</u>. Растворимость в системе $(C_2H_5)_3N - (C_2H_5)_3NHCl - H_2O$ при 20°C

Изотерма растворимости монотектического типа. В системе выявлены следующие области: ненасыщенных растворов; совместного существования двух жидких фаз; монотектического равновесия кристаллов гидрохлорида триэтиламина и двух жидких фаз; вырожденное в линию поле кристаллизации гидрохлорида триэтиламина; слабо развитая область совместного существования кристаллов гидрохлорида триэтиламина и влажного триэтиламина. Система является оконтуривающей.

Система (C₂H₅)₃NHC1 + NaOH // NaC1 + (C₂H₅)₃N - H₂O при 20°C

Изотерма растворимости четырехкомпонентной взаимной системы построена по результатам изучения растворимости в оконтуривающих системах и ряде разрезов пирамиды состава. Результаты исследований сведены в табл. 46.

Таблица 46. Растворимость в системе $(C_2H_5)_3NHCl + NaOH // = NaC1 + (C_2H_5)_3N - H_2O$ при 20°C

(2 3)3			(2 3)3	<u> </u>	
Составы равновесных жидких фаз					
(верхняя/нижняя), % мас					Твердая фаза
$(C_2H_5)_3N$	NaCl	NaOH	$(C_2H_5)_3NHCl$	H ₂ O	
97,5/0,4	- /26,4	-	-	2,5/73,2	NaCl
99,5/0,2	-	-/52,2	-	0,5/47,6	NaOH·H ₂ O
99,3/1,1	-	-	- /55,6	0,7/43,3	$(C_2H_5)_3NHCl$
-	- / 2,2	_	- /57,0	- /40,8	$NaCl + (C_2H_5)_3NHCl$
_	- / 0,8	-/51,1	-	- /48,1	$NaCl + NaOH \cdot H_2O$
98,4/0,8	-/3,1	-	- /51,1	1,6/45,0	NaCl+
					$(C_2H_5)_3$ NHCl
99,5/0,2	- / 0,9	-/51,0	-	0,7/47,9	$NaCl + NaOH \cdot H_2O$

Изотерма растворимости монотектического типа. В системе выяв-

лены два четырехфазных нонвариантных равновесия, представленных на диаграмме двумя предельными монотектическими кодами: кристаллов хлорида натрия и гидрохлорида триэтиламина с двумя жидкими фазами и кристаллов хлорида натрия и одноводного гидроксида натрия с двумя жидкими фазами.

Предельные монотектические ноды делят монотектическую область на три части: поле совместного существования кристаллов гидрохлорида триэтиламина и двух жидких фаз; поле совместного существования кристаллов одноводного гидроксида натрия и двух жидких фаз; поле совместного существования кристаллов хлорида натрия и двух жидких фаз. Первые два поля развиты очень слабо, третье поле занимает подавляющую часть монотектической области.

Поля кристаллизации в системе гидрохлорида триэтиламина, одноводного гидроксида натрия, хлорида натрия развиты очень слабо.

Над монотектической областью располагается область совместного существования двух жидких фаз. Границы этих областей совпадают.

Результаты изучения растворимости в четырехкомпонентной взаимной системе показывают, что гидроксид натрия может быть весьма эффективно использован для регенерации триэтиламина.

§26. Технологические расчёты процесса регенерации

В параграфе описано использование данных о растворимости в четырехкомпонентной взаимной системе для материальных расчетов процессов, лежащих в основе технологии регенерации триэтиламина.

При стехиометрическом соотношении компонентов фильтровой жидкости и гидроксида натрия протекает следующий основной процесс (т/т соды):

 $(C_{2}H_{5})_{3}NHC1 + NaOH = NaCl + (C_{2}H_{5})_{3}N + H_{2}O$ (44) $2,5943 \qquad 0,7547 \qquad 1,1038 \qquad 1,9056 \qquad 0,3396$

и четырехкомпонентная система вырождается в трехкомпонентную: $NaCl - (C_2H_5)_3N - H_2O$. Триэтиламин не смешивается с насыщенным раствором хлорида натрия, образует органический слой и может быть легко отделен без применения отгонки.

Данные о растворимости в трехкомпонентной системе позволяют вычислить потери триэтиламина из-за растворения в нижней жидкой фазе. Потери триэтиламина из-за растворения будут минимальны в случае образования жидких фаз, отвечающих составу предельного монотектического равновесия в системе. Состав жидких фаз, существующих в равновесии с кристаллами хлорида натрия, следующий при 20°C (% мас.): $(C_2H_5)_3N - 97,5$; $H_2O - 2,5$ — верхняя фаза; $(C_2H_5)_3N - 0,4$; NaCl –26,4; $H_2O - 73,2$ — нижняя фаза (табл. 43).

Относительные потери амина вычисляются по формулам (% отн.):

$\Pi [(C_2H_5)_3N 20^{\circ}C] = 58,5 \cdot 0,4 \cdot 100 / (101 \cdot 26,4) = 0,88$	(45)
$\Pi [(C_2H_5)_3N \mid 35^{\circ}C] = 58,5 \cdot 0,4 \cdot 100 / (101 \cdot 26,5) = 0,87$	(46)
$\Pi [(C_2H_5)_3N 40^{\circ}C] = 58,5 \cdot 0,4 \cdot 100 / (101 \cdot 26,7) = 0,88$	(47)
$\Pi [(C_2H_5)_3N 50^{\circ}C] = 58,5 \cdot 0,3 \cdot 100 / (101 \cdot 27,0) = 0,64$	(48)
$\Pi [(C_2H_5)_3N 65^{\circ}C] = 58,5 \cdot 0,3 \cdot 100 / (101 \cdot 27,2) = 0,64$	(49)

Основной процесс регенерации триэтиламина сопровождается следующими побочными реакциями (т/т соды) :

$$\begin{aligned} & \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 3\text{NaOH} = \text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \\ & 0,0556 & 0,0580 & 0,0783 & 0,0082 & 0,0261 \end{aligned} \tag{50}$$

$$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 3\text{NaOH} = \text{Na}_3\text{PO}_4 + 2\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \\ & 0,0093 & 0,0085 & 0,0116 & 0,0024 & 0,0038 \end{aligned} \tag{51}$$

Уравнения (44, 50, 51) позволяют вычислить необходимые количества щелочи для проведения процесса регенерации триэтиламина. Составы маточных растворов в примерах взяты на основании соответствующих диаграмм растворимости.

Из приведенных выше данных следует, что для уменьшения потерь триэтиламина регенерацию следует вести концентрированными растворами гидроксида натрия, обеспечивающими высокую концентрацию хлорида натрия, высаливающего амин.

Анализ литературных данных [40] показывает, что растворимость фосфата натрия в концентрированных растворах хлорида натрия при уменьшении температуры быстро падает, и при 20°С он будет кристаллизоваться в виде двенадцативодного кристаллогидрата.

Описана изотерма растворимости четырехкомпонентной взаимной системы $(C_2H_5)_3$ NHCl + NaOH // NaCl + $(C_2H_5)_3$ N –H₂O при 20°C, лежащая в основе процесса регенерации триэтиламина из фильтровой жидкости гидроксидом натрия. Показана возможность выделения триэтиламина в органическую фазу с высоким (до 99 % отн.) выходом.

Проведение опытов по практическому получению фосфатов аммония показало, что оптимальным способом синтеза является смешение хлорида аммония с фосфорной кислотой и триэтиламином. Доказана возможность получения фосфатов аммония с высоким (95–96 % от теоретического) выходом сразу в кристаллическом виде.

Заключение

Итог исследований заключается в практической проверке теоретически разработанного малоотходного способа получения комплексных удобрений. Проверка была проведена на технологии получения фосфата аммония, использующей высаливание готового продукта солями аминов. Эта проверка показала высокое совпадение практического выхода с теоретически прогнозируемым по данным о многокомпонентной водно-солевой системе, соответствующей технологии получения готового продукта. Описанные в книге общие подходы к построению технологий, а также к вычислению коэффициентов использования и выхода продуктов, применимы и к построению иных технологий синтеза неорганических солей.

Послесловие

Возможность получения фосфатов аммония и калия из их хлоридов, фосфорной кислоты и триэтиламина (а также некоторых других солей, см. с. 13, §5) сразу в кристаллическом виде с высоким выходом была обнаружена в 70-е гг. ХХ в. А. А. Волковым и С. А. Мазуниным (когда последний был ещё студентом). С того периода проводились исследования растворимости в многокомпонентных водно-солевых системах, результаты которых обобщены в данной монографии. Впоследствии совместно с В. Л. Чечулиным сформулирован общий универсальный способ получения удобрений в системах с высаливанием солями алифатических аминов (см. §3), а также разработан способ визуального определения оптимальных концентрационных условий проведения синтеза солей при помощи изолиний коэффициентов использования ионов на проекциях диаграмм водно-солевых систем.

Отзывы о содержании книги направлять авторам на электронную почту <u>smazunin@psu.ru</u>, <u>chechulinvl@mail.ru</u>.

Afterword

Methods for producing ammonium phosphate and potassium from their chlorides, phosphoric acid and triethylamine (as well as some other salts, see p. 13, § 5) once in a crystalline form in high yield was observed in the 70's years of XX century by Volkov A. A. and Mazunin S. A. when the latter was still a student. From that period were the study of solubility in multicomponent aqueous salt solubility of the system, whose results are summarized in this monograph. Subsequently, in conjunction with Chechulin V. L. was formulated a general-purpose method for producing fertilizer in systems with salting out salts of aliphatic amines (see § 3), and developed a way to visually determine the optimal concentration conditions of the synthesis of salts with the contours of the coefficients of the ions in the diagram projections of water-salt systems.

Feedback on the content of the book to send the author's e-mail addresses: <u>smazunin@psu.ru</u>, <u>chechulinvl@mail.ru</u>.

Библиографический список

1. *Брикенштейн М. А.* и др. Применение электролиза с ионитовыми мембранами для выделения пиридина и триэтиламина из их солей // Журнал прикладной химии. 1975. № 3. С. 178–181.

2. Волков А. А., Соснина О. Е. Растворимость солей в тройных системах MeCl - $(C_2H_5)_3$ NHCl - H_2O (Me – Na⁺, K⁺, NH4⁺) при 20°C // Уч. зап. N289. Пермь, 1973. С. 27–30.

3. Вредные вещества в промышленности. Справочник. в 3 т. 7-е изд., перераб. и доп. Л., 1976. Т.2.— 624 с.

4. *Гессен Ю. Ю.* Очерки истории производства соды. Л.: Госхимиздат, 1951.–224 с.

5. Дохолова А. Н., Кармышов В. Ф., Сидорина Л. В. Производства и применение фосфатов аммония, М.,1986.–256 с.

6. Зайцев И. Д., Ткач Г. А., Стоев Н. Д. Производство соды. М.:: Химия, 1986.– 311 с.

7. Зверева К. Ю. и др. Перспективы развития производства кальцинированной соды в СССР // Вопросы экономики основной химической промышленности: Труды НИОХИМа. Харьков, 1975. Т. 38. С. 40.

8. *Ильинский В.И. и др.* Получение соды и серы из карабогазского сульфата // Основные пути развития содовой промышленности СССР: Труды ГИПХа. 1936.— 278 с.

9. *Каган Г. 3.* Химические факторы внешней среды и их гигиеническое значение. М., 1965. С. 104–106.

10. Калмыков Н. Н., Шокин И. Н., Крашенинников С. А. и др. Получение поташа из хлорида калия с применением гексаметиленимина // Химическая промышленность. 1971. №11. С.840–842.

11. *Князева Т. В., Кульский Л. А.* // Украинский химический журнал 1969. Т.45. № 10. С. 422–425.

12. Князева Т. В. // Научные основы технологии очистки воды. Киев, 1973. С. 42–45.

13. Кочетков В. Н. Фосфорсодержащие удобрения. М., 1982.-400 с.

14. *Крашенинников С.А. и др.* Получение соды и поташа комплексной переработкой сильвинита и электрохимической регенерацией аминов // Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1984. Вып. 132. С. 80–84.

15. *Кудеяров В. Н., Семёнов В. Н.* Оценка современного вклада удобрений в агрогеохимический цикл азота, фосфора и калия // Почвоведение, 2004, № 12, С. 1440–1446.

16. *Мазунин С. А., Посягин Г. С.* Основы физико-химического анализа. Ч. 1. Пермь, 1999.– 180 с.

17. Мазунин С. А. Основы физико-химического анализа. Ч. 2. Пермь,

2000.–250 c.

18. *Мазунин С. А., Чечулин В. Л., Фролова С. А., Кистанова Н. С.* Технология получения дигидрофосфата калия в системе с высаливанием // Химическая промышленность. 2010. №1. С. 6-15.

19. Мазунин С. А. Физико-химические основы процесса получения фосфатов аммония из хлорида аммония содового производства: дис. ... канд. хим. наук. Пермь, 1990.–155 с.

20. *Мазунин С. А., Панасенко В. А., Зубарев М. П., Мазунина Е. Л.* Изучение растворимости в системе Na⁺, NH₄⁺ // HCO₃⁻, Cl⁻ - H₂O при 15, 20, 25 и 30°С // Журнал неорганической химии. 1999. Т. 44. №6. С. 999–1007.

21. *Мазунин С. А. и др.* Растворимость в системе $(C_2H_5)_2$ NH·H₂CO₃ – $(C_2H_5)_2$ NH – H₂O при температуре 25 и 40°C // Журнал прикладной химии. 1992. Т. 65. № 2. С. 452.

22. *Мазунин С. А. и др.* Изолинии коэффициента использования натрия в четверной взаимной системе (C₂H₅)₂NH·H₂CO₃ + NaCl = (C₂H₅)₂NH·HCl + NaHCO₃ – H₂O и влияние температуры на максимальный выход гидрокарбоната натрия // Журнал прикладной химии. 1992. Т. 65. № 3. С. 717.

23. *Мазунин С. А. и др.* Растворимость в системе Na⁺, (C₂H₅)₂NH₂⁺ // HCO₃⁻, Cl⁻ − H₂O при 25°C // Журнал неорганической химии. 2000. Т. 45. №9. С. 1576–1585.

24. *Мазунин С. А. и др.* Растворимость в системе (C₂H₅)₂NH + 2NaHCO₃ = Na₂CO₃ + (C₂H₅)₂NH·H₂CO₃ – H₂O при 20°C // Журнал прикладной химии/ 1991. Т. 64. № 10. С. 2175–2160.

25. *Мазунин С. А. и др.* Растворимость в системе Na⁺, (C₂H₅)₂NH₂⁺ // HCO₃⁻, Cl⁻ − H₂O при 10°C // Журнал неорганической химии. 2001. Т. 46. №4. С. 669–679.

26. *Мазунин С. А., Панасенко В. А.* Растворимость в системе NaC1 – (C₂H₅)₂NH – H₂O при 50 °C // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77. №11. С. 1912–1913.

27. *Мазунин С. А.* Изолинии коэффициента использования ионов натрия в системе Na^+ , NH_4^+ // HCO_3^- , $Cl^- - H_2O$ // IX Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу, тезисы докладов. Пермь, 2010. С. 289.

28. *Мазунин С. А., Фролова С. И., Кистанова Н. С.* Первый способ корректного изображения четверных взаимных систем в % масс. // IX Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу, тезисы докладов. Пермь, 2010. С. 61.

29. *Мазунин С. А., Чечулин В. Л.* Прикладные аспекты использования аминов для производства неорганических солей в системах с высаливанием // Химическая промышленность. 2010. Т. 87. №4. С. 170–179.

30. *Микулин Г.И. и др.* Комбинированное производство соды и других химических продуктов // Актуальные вопросы основной химии: Труды НИОХИМа. Харьков, 1973. Т. 30. С. 23–24.

31. Михайлов Ф. К. и др. // Хім. Пром. Украіні. 1966. № 3. С. 8–10.

32. *Морозова А. С.* Развитие производства кальцинированной соды // Хим. промышленность за рубежом. М.: НИИТЭХИМ. 1989. № 12. С. 16–28.

33. Позин М. Е. Технология минеральных удобрений. Л.: Химия, 1983.

34. Производство соды и сульфата аммония из мирабилита / Сб. под ред. А. П. Белопольского: Труды НИУИФа. М.–Л., 1940. № 144.

35. *Рашковская Е. А., Можарова Т. В.* Исследование системы NaCl - RNH₂ - CO₂ - H₂O // Украинский химический журнал. 1963. Т. 29. №10. С. 1027–1031.

36. Соловьева А. Н., Шокин И. Н., Яхонтова Е. Л. // Химия и химическая технология: сб. аспирантов и соискателей. Алма-Ата. 1967. Вып. 6. С. 206–211.

37. Соколовский А. А., Унанянц Т. П. Краткий справочник по минеральным удобрениям. М., 1977.– 376 с.

38. Соколовский А. А. Технология минеральных удобрений. М., 1966.— 304 с.

39. Соснина О. Е. Физико-химические исследования процессов образования фосфатов аммония при взаимодействии хлорида аммония с фосфорной кислотой в присутствии триэтиламина: дис. ... канд. хим. наук. - Пермь, 1975.— 147 с.

40. Справочник по растворимости: в 3 кн. Л., 1961.

41. Старцев В. К., Шокин И. Н. Применение гексаметиленимина в производстве соды. 1. Изучение растворимости NaCl в водных растворах гексаметиленимина. 2. Исследование скорости абсорбции углекислого газа растворами поваренной соли в присутствии гексаметиленимина // Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1964. Вып. 47. С. 95–102.

42. *Ткач* Г. А. и др. Проблемы защиты окружающей среды в производстве соды // Химическая промышленность. 1981. № 6. С. 38.

43. Усовершенствование процесса получения соды и поташа из водных растворов сильвинита с электрохимической регенерацией акцептора HCl : Отчет о НИР / МХТИ: Рук. С.А. Крашенинников. 84-06-21, № 02840062707. М., 1984.— 151 с.

44. Утилизация отходов содового производства: Отчет о НИР / Перм. ун-т им. А.М. Горького: Рук. А. А. Волков. № 01830042689.- Пермь, 1981.— 116 с.

45. Химические реактивы и препараты. Справочник. Л., 1953. — 669 с.

46. Химический энциклопедический словарь. М., 1983. — 792 с.
47. *Чернов В.* Ф. Производство кальцинированной соды. М.: Госхимиздат, 1956.— 286 с.

48. *Чечулин В. Л.* К обеспечению долгосрочного биосферного равновесия // Экологический вестник России. 2007. №4. С. 47–48.

49. *Чечулин В. Л., Мазунин С. А.* О плоскостности координат точек мононо- и нонвариантных равновесий в 4-х и более компонентных водносолевых системах // Известия высших учебных заведений: Химия и химическая технология. 2010. Т. 53. № 3. С. 152–154

50. Чечулин В. Л., Мазунин С. А. О способе визуализации состояний многокомпонентных водно-солевых систем // Университетские исследования, 2010 (раздел: химия)

URL: <u>http://www.uresearch.psu.ru/files/articles/68_39409.doc</u>

51. Чечулин В. Л., Маслов С. А., Халезов А. А. Зависимость меры неплоскостности линий моновариантного равновесия от изменения температуры в системе NaCl-KCl-MgCl₂-H₂O // Университетские исследования, 2011 (раздел: химия)

URL: <u>http://www.uresearch.psu.ru/files/articles/398_18223.doc</u>

52. *Чечулин В. Л.* Метод пространства состояний управления качеством сложных химико-технологических процессов / монография, Перм. гос. нац. исслед. ун-т. Пермь. 2011.– 114 с.

URL: <u>http://www.psu.ru/psu2/files/0444/chechulin_mps.pdf</u>

53. Чечулин В. Л., Мазунин С. А. О плоскостности моно- и нонвариантных равновесий как коллигативном свойстве многократно насыщенных водных растворов // Журнал общей химии. 2012. Т. 82. №2., С. 202–204. 54. Шокин И. Н., Крашенинников С. А. Технология соды. М.: Химия, 1975.— 287 с.

55. Шокин И. Н., Крашенинников С. А., Клочкова В. Г., Калмыков Н. Н. Регенерация гексаметиленимина из маточных жидкостей производства поташа // Химическая промышленность. 1977. №9. С.712.

56. *Яжембовская Я.* Возможность регенерации амина из фильтровой жидкости в содовом процессе // Международный симпозиум соц. стран по содовой промышленности. Харьков, 1971. С. 111–115.

57. Astarita G., Marucci G., Gioia F. The influence of carbonation ratio and total amine concentration on carbon dioxide absorption in aqueous monoethanolamin solutions // Chem. Engng. Sci. 1964. V.19. No2. p. 95–103. 58. Chechulin V. L., Mazunin S. A. Planarity of Mono- and Non-Variant Equilibria as the Colligative Property of Multicomponent Saturated Water Solutions // Russian Journal of General Chemistry, 2012, Vol. 82. No 2. p. 199–201.

59. Fabrication du carbonate de potasse.// Informs.Chim. 1971. №99. p. 125–127.

60. *Iarzembowska I., Fredowicz S.* Mozliwosci regeneracia amin w procesia wutwarzanie weglanow alkalicznych. // Chemik. 1969. V.92. №10. p. 373–374.

61. *Jonescu T., Pilipescu L, //* Rev. Chim. (RSR). 1972. V. 23. № 3. p. 145–149.

62. Kartsraark E. M. // Canadian. J. Chem. 1967. V. 45. № 10. p. 1089–1091.

63. *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. № 3 (март), p. 553–561.

64. *Mazunin S. A., Chechulin V. L.* Applied Aspects of Use of Amines for the Production of Inorganic Salts in Systems with Salting-out // Russian Journal of Applied Chemistry. 2010. Vol. 83. № 9, p. 1690–1697.

65. *Mazunin S. A., Panasenko V. A., Zubarev M. P., Mazunina E. L.* Solubilities in the Na⁺, NH4⁺ // HCO₃⁻, Cl⁻ - H₂O System at 15, 20, 25, and 30°C // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 1999. Vol. 44. No 6. p. 937–945.

66. *Mazunin S. A., Panasenko V. A., Zubarev M. P., Mazunina E. L.* Solubilities in the Na⁺, NH_4^+ // HCO_3^- , CI^- - H_2O System at 15, 20, 25, and 30°C // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 1999. Vol. 44, No. 6, p. 937–945.

67. *Mazunin S. A., Zubarev M. P., Panasenko V. A.* Solubilities at 25°C in the Na⁺, $(C_2H_5)_2NH_2^+$ // HCO₃⁻, Cl⁻ - H₂O System // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2000. Vol. 45. No. 9. p. 1441–1450.

68. *Mazunin S. A., Zubarev M*.*P., Panasenko V. A.* Solubilities at 10°C in the Na⁺, $(C_2H_5)_2NH_2^+$ // HCO₃⁻, Cl⁻ - H₂O System // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2001. Vol. 46. No 4. p. 589.

69. Pilipescu L. // Rev. Ghim. (RSR). 1971. Vol. 22. №. 9. p. 533-540.

70. *Pilipescu L., Pincovschi E. //* Rev. Ghim. (RSR). 1971 V. 22. No. 6. p 339–341.

71. Filipescu L. // Rev. Ghim (RSR). 1972. Vol. 23. No. 11. p. 668-672.

72. Potassium carbonate from potassium chloride // Phosphorus and Potassium. 1972. №60. p. 38–29.

73. *Wasag T., Poleszczuk G.* Zastosowanie dwuetyloaminy w produkcji sody zmodufikowana metoda Solvau. Izoterma ukladu: $Na^+, (C_2H_5)_2NH_2^+//HCO_3^-$, Cl⁻ - H₂O w 20°C // Zastosowanie amin w produkcji weglanow alkalicznych. 1977. Nº86. p. 51–59.

74. *Wasag T., Kurzawa M.* Study on regeneration of diethylamine in aminie method of soda production. Equilibrium luquid-vapaur of the system $(C_2H_5)_2NH - CaCl_2 - NaCl - H_2O$ // Zastosowanie amin do produkcji weglanow alkalicznych. 1977. N \circ 86. p. 19–29.

75. Wasag T., Wasag T., Pischinger E. Zastosowana etanoloamin w produkcji sodi zmodyfikowana metoda Solvaya // Chem. Stosow. 1963. 7.

№3. p. 359–371. 76. Wasag T., Wasag T., Siewielec U., Polezczuk G. // Przem. Chem. 1974. 53. №2. p. 94–97.

77. А. с. 306109 СССР, С05 В 7/00. Способ получения фосфатов аммония / Волков А. А., Соснина О. Е. Заявл. 06.03.70, опубл. 11.06.71. 78. А. с. 573447 СССР, С 01 Д 7/16. Способ получения карбоната щелочного металла / Крашенинников С. А., Клочкова В. Г. Заявлено 30.01.74, опубл. 20.10.77.

79. А. с. 162508 СССР. С 01Д 7/16. Способ получения соды из хлористого натрия с использованием гексаметиленимина / Старцев В. К., Шокин И. Н. Заявл. 06.07.63, опубл. 08.05.64.

80. Патент России 2101229, МКИ³ С01D 7/16. Способ регенерации диэтиламина из фильтровой жидкости содового производства/ Панасенко В. А., Мазунин С. А., Щуров Ю. А., Шульгина Н. П. Заявл. 21.06.96, опубл. 10.01.98, Бюл. № 1.

81. Патент 70088 СРР, МКИ С01 7/18. Procedeu de prelucrare a leeiei de filtru rezultata din procecull de fabricare a sodei amonicale.

82. Патент 1237079 ФРГ, МКИ C01 7/16. Verfaliren zur kontinuierlichen Heratellxmg von Kaliumbicarbonat.

83. Патент 1149339 ФРГ, МКИ C01. Verfahren zur Herstellung von Watriumbicarbonat aus Natriurachlorid und einera Trialkylarain.

84. Патент 3347623 США, МКИ C01D Preparation of potassium bicarbonate.

85. Патент 61539 ПНР, С 01 Д 7/18. Sposob prezerobu lugu pofiltracyjnego z produkcji sody.

86. Патент 4010243 США, С 01 Д 7/16. Preparation for potassium bicarbonate from potassium halide.

87. Патент 3443889 США, С 01 Д 7/16. Method of synthesis of alkali metal salts.

88. Патент 3111379 США, С 01 Д. Manufacture of potassium bicarbonate.

89. Патент2773739 США, С 01 Д 7/16. Method of obtaining sodium bicarbonate.

90. Выложенная заявка 1924267 ФРГ. С 01 Д 7/16. Способ получения бикарбоната натрия. Заявл. 12.05.69, опубл. 03.09.70.

91. Патент1149339 ФРГ. С 01 Д 7/16. Verfahrung zur Herstellung von Natriumbicarbonat aus Natriumchlorid und einem Trialkylamin.

92. Патент 61539 ПНР, С 01 Д 7/18. Sposob prezerobu lugu pofiltracyjnego z produkcji sody.

93. Патент 4256719 США. С 01 С 7/00, 15/08; С 01 С 17/02,17/10. Способ комбинированного производства хлорированных углеводородов и

бикарбоната натрия.

94. Патент 70088 СРР, С 01 Д 7/18. Procedeu de prelucrare a lesiei de filtru rezultata din procecull de fabricare a sodei amonicale.

95. Патент 1237079 ФРГ, С 01 Д 7/16. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Kaliumbicarbonat.

96. Патент 2551428 Франции. В 01 Д 11/04, С 01 Д 7/16. Способ получения водного раствора хлорида натрия и способ получения бикарбоната натрия. Заявл. 03.09.83, опубл. 08.03.85.

97. Заявка на патент 2556719 Франции. В 01 Д 11/04, С 01 Д 7/16. Процесс регенерации органического раствора азотсодержащего основания, нерастворимого в воде, из раствора его хлоргидрата. Способ получения бикарбоната щелочного металла и карбонат натрия, полученный по этому способу. Заявл. 16.12.83, опубл. 21.06.85.

Предметный указатель

амины, 12, 16 регенерация, 97, 104 высаливание, 11, 18 выход практический, 94 теоретический, 94 коэффициент использования, 48, 80 оптимальные условия синтеза, 34 плоскостность, 33 технологии малоотходные, 10 с высаливанием, 11 удобрения потребность, 7 технологии с высаливанием, 13

Index

amines, 12, 16 regeneration, 96, 103 salting-out, 11, 18 yield hands-on, 93 theoretical, 93 utilization, 47, 79 optimal conditions of synthesis, 33 flatness, 32 technology low-waste, 10 salting out with, 11 fertilizer need for, 7 technology with the salting-out, 13 Научное издание

Мазунин Сергей Александрович Чечулин Виктор Львович

ВЫСАЛИВАНИЕ КАК ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ОСНОВА МАЛООТХОДНЫХ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФАТОВ КАЛИЯ И АММОНИЯ

МОНОГРАФИЯ

Корректор *Пермякова Е. Н.* Редактор *Петрова Н. Е.* Компьютерная вёрстка *Чечулина В. Л.*

Подписано в печать 11.05.2012. Формат 60×84/1/16. Усл. печ. л. 6,63. Тираж 100 экз. Заказ №_____

Редакционно-издательский отдел Пермского государственного национального исследовательского университета 614990. Пермь, ул. Букирева, 15

Типография Пермского государственного национального исследовательского университета 614990. Пермь, ул. Букирева, 15