

РАСТВОРИМОСТЬ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ $KAn - HCOONa - H_2O$

Кудряшова О.С., Матвеева К.Р., Бабченко Н.А.

Естественно-научный институт ФГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», Пермь, Россия (614990, г. Пермь, ул. Генкеля, 4), e-mail: oskudr@psu.ru

Растворы формиата натрия получают в качестве побочных продуктов, например при производстве пентаэритрита или хлороформа. Однако они находят спрос, как правило, только в зимнее время. В связи с этим представляет интерес переработка этих растворов в продукты, которые пользуются повышенным спросом, например в формиат калия. Водные растворы формиата калия обладают низкими температурами замерзания (до $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$) и коррозионно неактивны, так что эту соль можно использовать как антиморозную присадку в бетон, компонент хладоносителей и антигололедных материалов.

Впервые изучена растворимость в трехкомпонентных водно-солевых системах $KAn - HCOONa - H_2O$, где An^- – карбонат, бикарбонат, сульфат, хлорид и нитрат, при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ с целью установления принципиальной возможности получения формиата калия из формиата натрия конверсионным способом. Показано, что реакции обменного разложения $KAn + HCOONa \leftrightarrow HCOOK + NaAn$ протекает в сторону образования формиата калия и соли натрия только в системах с карбонатом, бикарбонатом и сульфатом калия.

Ключевые слова: растворимость, формиаты натрия и калия, трехкомпонентная система.

SOLUBILITY IN $KAn - HCOONa - H_2O$ SYSTEMS

Kudryashova O.S., Matveeva K.R., Babchenko N.A.

Natural Science Institute of Perm State University National Research, Perm, Russia (614990, Perm, Genkel Str., 4), e-mail: oskudr@psu.ru

Sodium formate solutions receive for example as minor products in pentaerythritol or chloroform manufacturing. However that products usually find demand on the market only during winter time. Therefore processing of these solutions into products which find a ready market (for example potassium formate) is in great interest. Potassium formate water solutions possess low freezing temperatures (up to $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$) and rust-inhibiting properties therefore this salt can be used as a concrete antifreezing additive, coolant and ice-melting product component.

For the first time solubility in ternary water-salt systems $KAn - HCOONa - H_2O$, where An is carbonate, bicarbonate, sulfate, chloride and nitrate at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ for the purpose of possibility in principle establishment of potassium formate from sodium formate receiving by means of conversion method was studied. It was shown that reactions $KAn + HCOONa \leftrightarrow HCOOK + NaAn$ of double replacement proceeds towards to potassium and sodium formate salt formation only in systems with a potassium carbonate, bicarbonate and sulfate.

Key words: solubility, sodium and potassium formiate, ternary system.

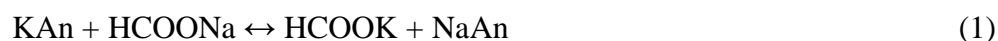
Введение

Формиат натрия широко используется в качестве противоморозной и пластифицирующей добавки в производстве строительных конструкций, в кожевенной промышленности как агент в преддубильных операциях, как сырье в производстве муравьиной кислоты и как составная часть антигололедных композиций. Растворы формиата натрия получают в качестве побочных продуктов на ряде производств. Эти растворы без дополнительной переработки находят спрос, как правило, только в зимнее время. Получение кристаллического формиата натрия, который пользуется более устойчивым спросом на рынке, значительно удорожает продукт и делает его менее конкурентоспособным. В связи с

вышесказанным представляет интерес переработка растворов формиата натрия в другие продукты, которые пользуются постоянным спросом, например формиат калия.

Формиат калия используется как антиморозная и повышающая прочность присадка в бетон, компонент хладоносителей на основе органических солей, которые обладают отличными теплофизическими свойствами и коррозионно неактивны, антигололедный реагент безопасен как для автомобилей, так и для обуви пешеходов [5]. Максимальная температура замерзания водного раствора формиата калия $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ при концентрации соли 50 мас.%, а формиата натрия – $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ при концентрации соли 21 мас.% [3].

Формиат калия можно получать по реакции обменного разложения в водных растворах:



В качестве второго сырьевого компонента может быть использована водорастворимая соль калия, например хлорид, нитрат, сульфат, карбонат или бикарбонат калия. Для определения температурно-концентрационных параметров процесса получения формиата калия и соли натрия необходимо, прежде всего, исследовать растворимость в трехкомпонентных водно-солевых системах из формиата натрия и солей калия и подобрать такую соль, введение которой в растворы формиата натрия приведет к протеканию реакции обменного разложения с получением формиата калия и соли натрия.

Объекты и методы исследования

В работе использованы:

- нитрат, сульфат, карбонат, бикарбонат, хлорид калия и формиат натрия марки «ч.д.а.» и «х.ч.»;
- формиат калия, синтезированный в лабораторных условиях (содержание основного вещества 97,94%);
- дистиллированная вода $n_D^{25} = 1,3325$.

Перечисленные выше реактивы полностью удовлетворяют условиям проведения эксперимента и точности используемого метода исследования.

Растворимость при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ определена изотермическим методом сечений [2; 4]. Термостатирование растворов производилось при помощи ультратермостата УТ-7 с водным теплоносителем. Точность поддержания температуры составляла $\pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Показатель преломления измерялся при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ на рефрактометре ИРФ 454Б-2М с точностью ± 0.0002 . Растворимость индивидуальных солей и их смесей в воде определена с точностью 0,5 мас.%.

Результаты и их обсуждение

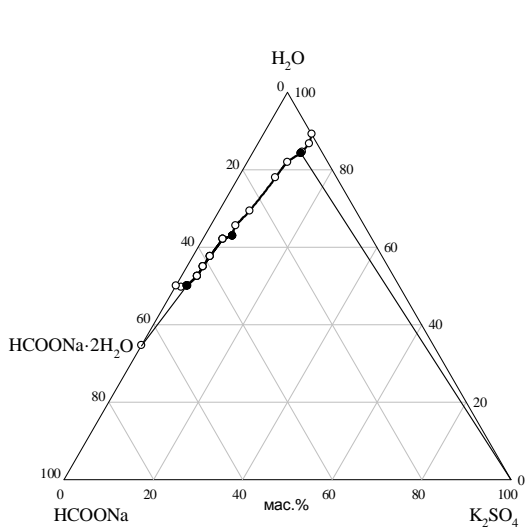
Вероятность протекания реакции (1) вправо можно предсказать, рассчитав произведение растворимости солей [1]. Необходимым условием существования раствора, насыщенного солями, которые образуют две взаимно растворимые пары, согласно правилу Вант-Гоффа, является равенство произведений растворимости солей, образующих каждую пару. Из двух взаимных пар солей та из них, которая обладает большим произведением растворимости отдельных солей, является неустойчивой. В результате она перейдет из осадка в раствор и превратится в другую пару. Исходя из цели работы пары формиат калия – соль натрия должны быть устойчивыми. При расчете произведения растворимости концентрацию солей выражают в молях на 1000 г воды. Из табл. 1 видно, что произведения растворимости пар солей с формиатом калия в основном больше, чем пар с формиатом натрия. Следовательно, большинство пар солей формиат калия – натриевая соль являются неустойчивыми и не могут одновременно существовать в твердой фазе в растворе при данных температурах. Устойчивыми парами солей с формиатом калия являются пары с бикарбонатом, карбонатом и сульфатом натрия при разных температурах.

Таблица 1 – Произведения растворимости пар солей

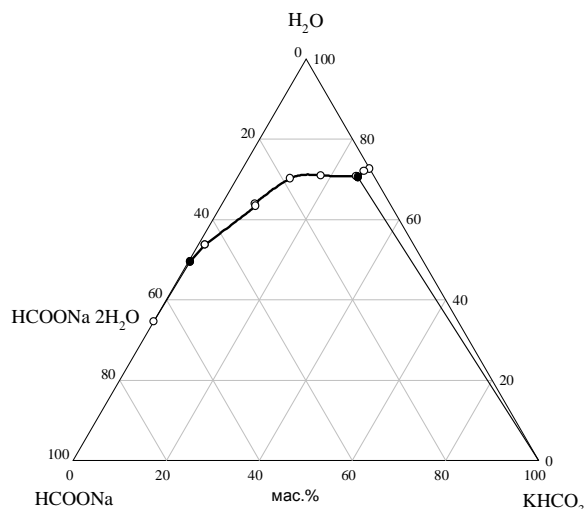
Температура, °С		50	25	0	-10
Пара № 1	HCOONa·K ₂ SO ₄	6,93·10 ⁴	1,04·10 ⁴	120,40	0,22
Пара № 2	HCOOK·Na ₂ SO ₄	2,17·10 ⁸	2,26·10 ⁷	6,50·10 ⁴	83,59
Пара № 3	HCOONa·KHCO ₃	87,62	48,18	14,75	5,33
Пара № 4	HCOOK·NaHCO ₃	85,62	51,44	29,64	2,06
Пара № 5	HCOONa·K ₂ CO ₃	5,47·10 ⁷	1,68·10 ⁷	7,61·10 ⁵	539,98
Пара № 6	HCOOK·Na ₂ CO ₃	4,68·10 ⁸	6,09·10 ⁷	4,72·10 ⁵	0,79
Пара № 7	HCOONa·KCl	96,89	64,02	24,28	10,07
Пара № 8	HCOOK·NaCl	312,12	254,69	217,47	16,99
Пара № 9	HCOONa·KNO ₃	139,35	44,72	8,89	7,65
Пара № 10	HCOOK·NaNO ₃	665,56	447,57	307,82	23,36

Практически предварительный расчет произведения растворимости солей не всегда отражает истинное положение вещей, поэтому нами исследована растворимость при 25 °С в пяти трехкомпонентных системах HCOONa – KAn – H₂O. Изотермы растворимости систем представлены на рис. 1, составы насыщенных растворов и равновесных твердых фаз приведены в табл. 2.

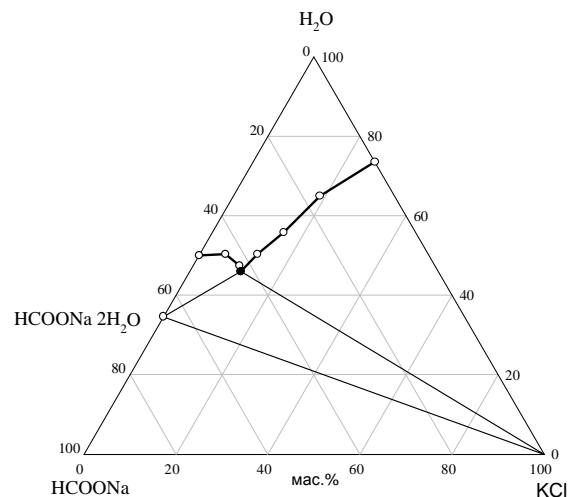
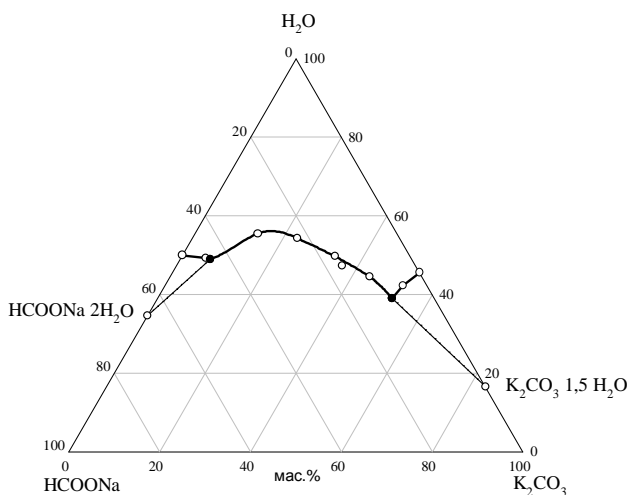
На диаграммах состояния систем с бикарбонатом, карбонатом и сульфатом натрия нужно ожидать возникновение трех полей кристаллизации, ограниченных соответствующими кривыми насыщенных растворов. Из полученного экспериментального материала видно, что реакция обменного разложения протекает с образованием формиата калия и соли натрия только при использовании сульфата, бикарбоната и карбоната калия. В системах с этими солями наблюдается появление области кристаллизации нового компонента – сульфата, бикарбоната или карбоната натрия; в системе с сульфатом калия происходит кристаллизация твердых растворов на основе сульфатов натрия и калия (рис. 1 а, б, в). Таким образом, экспериментально доказано, что эти системы являются нестабильными диагональными разрезами соответствующих четырехкомпонентных взаимных систем. В системах с хлоридом и нитратом калия области кристаллизации соответствуют образующим систему солям (рис. 1 г, д).

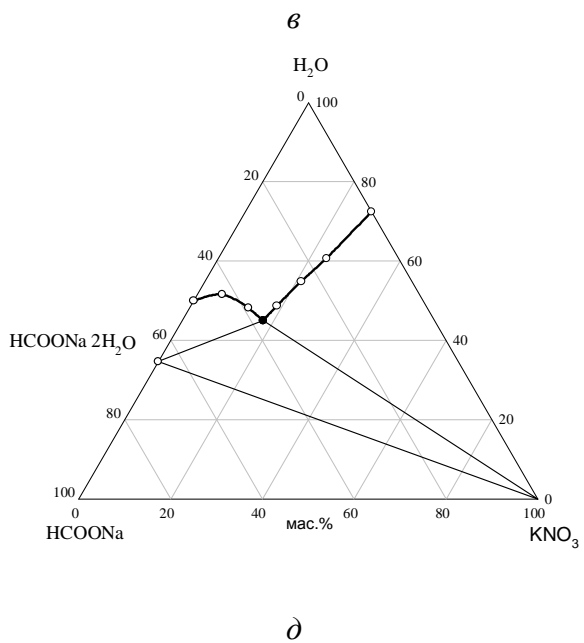


a



б





з

Рис. 1. Изотермы 25 °С растворимости систем:

- a)* HCOONa – K₂SO₄ – H₂O;
- б)* HCOONa – KHCO₃ – H₂O;
- в)* HCOONa – K₂CO₃ – H₂O;
- з)* HCOONa – KCl – H₂O;
- д)* HCOONa – KNO₃ – H₂O

Таблица 2 – Состав насыщенных растворов в системах KAn – HCOONa – H₂O при 25 °С

Состав раствора, мас. %			Солевой состав, мас. %		n _D ^{25°}	Равновесная твердая фаза
KAn	HCOONa	H ₂ O	KAn	HCOONa		
Система вода – формиат натрия – сульфат калия						
10,80	0,00	89,20	100,00	0,00	1,3449	K ₂ SO ₄
11,50	1,77	86,73	86,66	13,34	1,3475	-''-
11,00	4,45	84,55	71,20	28,80	1,3510	-''-
10,86	4,84	84,30	69,17	30,83	1,3515	K ₂ SO ₄ +NaK ₃ (SO ₄) ₂
9,00	9,10	81,90	49,72	50,28	1,3540	NaK ₃ (SO ₄) ₂
8,30	13,75	77,95	37,64	62,36	1,3590	-''-
6,80	23,77	69,43	22,24	77,76	1,3687	-''-
5,60	28,79	65,61	16,28	83,72	1,3741	-''-
6,10	30,90	63,00	16,50	83,50	1,3740	NaK ₃ (SO ₄) ₂ +Na ₂ SO ₄
4,50	33,42	62,08	11,87	88,13	1,3790	Na ₂ SO ₄
3,80	38,48	57,72	8,99	91,01	1,3840	-''-
3,50	41,50	55,00	7,78	92,22	1,3885	-''-
3,50	43,91	52,59	7,38	92,62	1,3900	-''-
2,50	47,50	50,00	5,00	95,00	1,3975	Na ₂ SO ₄ + HCOONa·2H ₂ O
2,64	47,30	50,06	5,29	94,71	1,3935	HCOONa·2H ₂ O
1,27	49,00	49,73	2,53	97,47	1,3940	-''-
0,00	50,00	50,00	0,00	100,00	1,3884	-''-
Система вода – формиат натрия – бикарбонат калия						
27,40	0,00	72,60	100,00	0,00	1,3629	KHCO ₃
26,50	1,47	72,03	94,74	5,26	1,3638	-''-
25,96	3,54	70,50	88,00	12,00	1,3655	KHCO ₃ +NaHCO ₃
25,50	3,73	70,77	87,24	12,76	1,3653	NaHCO ₃
17,74	11,30	70,96	61,09	38,91	1,3674	-''-
11,50	18,32	70,18	38,56	61,44	1,3672	-''-
7,10	29,00	63,90	19,67	80,33	1,3770	NaHCO ₃
7,50	29,14	63,36	20,47	79,53	1,3758	-''-
1,50	44,82	53,68	3,24	96,76	1,3891	-''-
0,40	50,10	49,50	0,79	99,21	1,3915	NaHCO ₃ + HCOONa·2H ₂ O
0,00	50,00	50,00	0,00	100,00	1,3884	HCOONa
Система вода – формиат натрия – карбонат калия						
54,40	0,00	45,60	100,00	0,00	1,4198	K ₂ CO ₃ ·1,5H ₂ O
52,50	5,23	42,27	90,94	9,06	1,4200	-''-
51,73	9,27	39,00	84,80	15,20	1,4200	K ₂ CO ₃ ·1,5H ₂ O + Na ₂ CO ₃
44,00	11,48	44,52	79,31	20,69	1,4160	Na ₂ CO ₃
36,50	16,19	47,31	69,27	30,73	1,4110	-''-
33,82	16,50	49,68	67,21	32,79	1,4070	-''-
23,25	22,50	54,25	50,82	49,18	1,3985	-''-
13,88	30,60	55,52	31,21	68,79	1,3923	-''-
6,63	44,37	49,00	13,00	87,00	1,3975	Na ₂ CO ₃ + HCOONa·2H ₂ O
5,48	45,20	49,32	10,81	89,19	1,3960	HCOONa·2H ₂ O

0,00	50,00	50,00	0,00	100,00	1,3884	-”-
Система вода – формиат натрия – хлорид калия						
26,44	0,00	73,56	100,00	0,00		KCl
18,80	16,24	64,96	53,65	46,35	1,3795	-”-
15,50	28,73	55,77	35,04	64,96	1,3860	-”-
12,50	37,19	50,31	25,16	74,84	1,3935	-”-
11,07	42,93	46,00	20,50	79,50	1,3985	KCl + HCOONa·2H ₂ O
10,06	42,50	47,44	19,14	80,86	1,3975	HCOONa·2H ₂ O
5,60	44,00	50,40	11,29	88,71	1,3955	-”-
0,00	50,00	50,00	0,00	100,00	1,3884	-”-
Система вода – формиат натрия – нитрат калия						
27,50	0,00	72,50	100,00	0,00		KNO ₃
23,60	15,66	60,74	60,11	39,89	1,3750	-”-
21,00	24,10	54,90	46,56	53,44	1,3835	-”-
18,80	32,48	48,72	36,66	63,34	1,3920	-”-
17,60	37,40	45,00	32,00	68,00	1,3965	KNO ₃ + HCOONa·2H ₂ O
12,81	39,00	48,19	24,72	75,28	1,3930	HCOONa·2H ₂ O
5,41	43,00	51,59	11,18	88,82	1,3915	-”-
0,00	50,00	50,00	0,00	100,00	1,3884	-”-

Расчет и оптимизацию процессов обменного разложения солей проводят на основе диаграммы растворимости четырехкомпонентной взаимной системы KAn + HCOONa ↔ HCOOK + NaAn – H₂O. Исходя из полученных экспериментальных данных в дальнейшем представляет интерес исследование растворимости в системах, состоящих из формиатов, бикарбонатов или карбонатов, или сульфатов натрия и калия.

Список литературы

1. Викторов М.М. Графические расчеты в технологии минеральных веществ. – Л., 1972. – 464 с.
2. Журавлев Е.Ф., Шевелева А.Д. Изучение растворимости в водно-солевых системах графоаналитическим методом сечений // Журн. неорганической химии. – 1960. – Т. 5. – Вып. 11. – С. 2630-2638.
3. Коган В.Б., Фридман В.Г., Кафаров В.В. Справочник по растворимости. – М.-Л. : Изд-во АН СССР, 1961. – Т. 1.
4. Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем / Саратов. гос. ун-т. – Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1969. – 240 с.
5. Оценка воздействия на окружающую среду / Департамент жилищно-коммунального хозяйства и благоустройства г. Москвы. – М., 2009. – 53 с.

Рецензенты

Леснов Андрей Евгеньевич, д.х.н., с.н.с. института технической химии УрО РАН, г. Пермь.

Мазунин Сергей Александрович, д.х.н., зав. кафедрой неорганической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь.