УДК 661.832(088.8)

К. І. Блажівський, Т. В. Перекупко, І. Є. Максимович, А. В. Човбан
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ВПЛИВ УМОВ ЕКСТРАГУВАННЯ ХЛОРИДІВ ІЗ СУМІШІ СОЛЕЙ НА ПОКАЗНИКИ ПРОЦЕСУ

Наведені результати порівняльних досліджень екстрагування хлоридів із суміші сульфатно-хлоридних солей водно-органічними екстрагентами на основі етанолу, ізопропанолу та ацетону. З'ясовано, що найефективнішим реагентом для одержання безхлоридного продукту є етанол.

Ключові слова: екстрагування, хлориди, етанол, ізопропанол, ацетон, безхлоридне добриво.

The results of comparative studies of the chloride extraction from a mixture of sulfate salts of chloride by aqueous and organic extractants based on ethanol, isopropanol and acetone are given. It was found that the most effective reagent for obtaining chlorine free product is ethanol.

Key words: extraction, chloride, ethanol, isopropanol, acetone, chlorine free fertilizer.

Постановка проблеми. Перероблення полімінеральних калійних руд Прикарпаття і накопичених відходів калійних виробництв, що містять мінерали сульфатного, хлоридного і змішаного типів, галургійним методом супроводжується кристалізацією сольових сумішей, із яких складно отримати кондиційні продукти. Насамперед, це стосується можливості одержання безхлоридних і низькохлоридних калійних та калійномагнієвих добрив із вмістом хлорид-іонів відповідно не більше 1 і 3–5 мас.%. Внаслідок цього на заводі калійних добрив у м. Калуші Івано-Франківської області десятки років випускали низькоякісну калімагнезію, вміст хлоридів у якій становив 15–25 %.

Виконання цього завдання можливе застосуванням у традиційних галургійних процесах органічних розчинників селективної дії, які здатні екстрагувати окремі типи солей із складних сумішей. Це дає змогу отримати чисті солі, спростити технологічні схеми, зменшити енерговитрати тощо.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. За результатами попередніх досліджень з’ясовано, що для екстрагування хлоридів із хлоридно-сульфатних сольових сумішей можуть бути застосовані водно-органічні розчинники на основі етанолу [1] та ізопропілового спирту [2]. Було встановлено, що безхлоридні продукти можна отримати за концентрації спиртів в екстрагенті 50 мас. % і масовому співвідношенні Т: Р = 1:(2–2,5) для етанолу та 1:1,5 для ізопропанолу.

У роботі [3] вивчено селективне виділення хлоридів із осаду калійно-магнієвих солей, який містив понад 25 % Cl^-, за допомогою екстрагентів на основі ацетону, метанолу та етанолу. Показано, що оптимальні вихід і якість продукту були отримані застосуванням ацетону за його концентрації у розчиннику 40 % і співвідношення Т: Р = 1:3.

Із результатів зазначених досліджень випливає, що для забезпечення належних показників екстрагування потрібно використовувати значні кількості екстрагентів, подальша регенерація яких вимагатиме значних енерговитрат. Тому з технологічного погляду потребу в екстрагенті слід мінімізувати.

Метою роботи є визначення умов достатнього екстрагування хлоридів із сумішей хлоридно-сульфатних солей застосуванням мінімальної кількості екстрагентів.

Експериментальна частина. Для досліджень використали сольову суміш, одержану кристалізацією з виробничого розчину перероблення полімінеральної калійної руди, складу (мас. %): K^+ 13,42; Na^+ 10,28; Mg^{2+} 4,26; Cl^- 16,07; SO_4^{2-} 33,03; H_2O 22,94. У перерахунку на солі вона містила (мас. %): NaCl 26,13; шеніт $K_2SO_4{\cdot}MgSO_4{\cdot}6H_2O$ 69,10; $H_2O_{гігр}$ 4,39. Селективне екстрагування хлоридів із цієї суміші здійснювали водно-органічними екстрагентами на основі етанолу, ізопропанолу та ацетону.

Досліджували змішуванням наважки сольової суміші із екстрагентом у колбі на універсальному струшувачі типу WU-4. Тривалість перемішування становила 30 хв. Після відстоювання суспензію розділяли на вакуум-фільтрі, зважували рідку і тверду фази та виконували їх повний хімічний аналіз відомими методами.

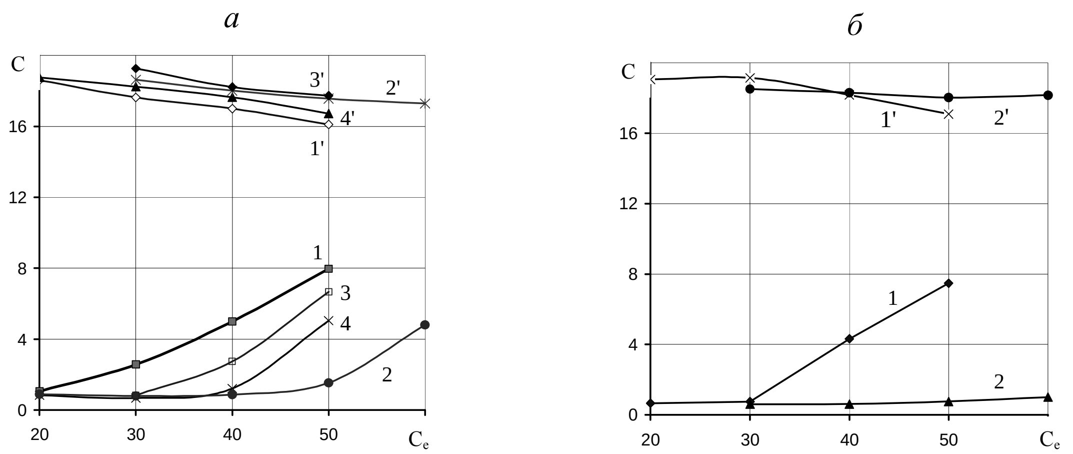
За результатами аналізів обчислювали вихід продуктів (%):

а) за масою одержаної солі відносно початкової маси суміші;

б) за K^+ (як відношення мас K^+ у продукті і в початковій суміші).

У дослідах вивчали вплив масового співвідношення між початковою сольовою сумішшю та екстрагентом в інтервалі Т: Р = 1:(1–2) та вмісту органічного розчинника в екстрагенті (20–60 мас.%) на вихід і склад одержаного продукту.

Результати досліджень. Результати досліджень наведені на рис. 1, 2.



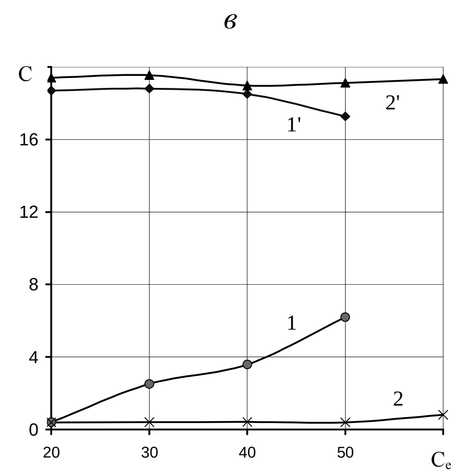


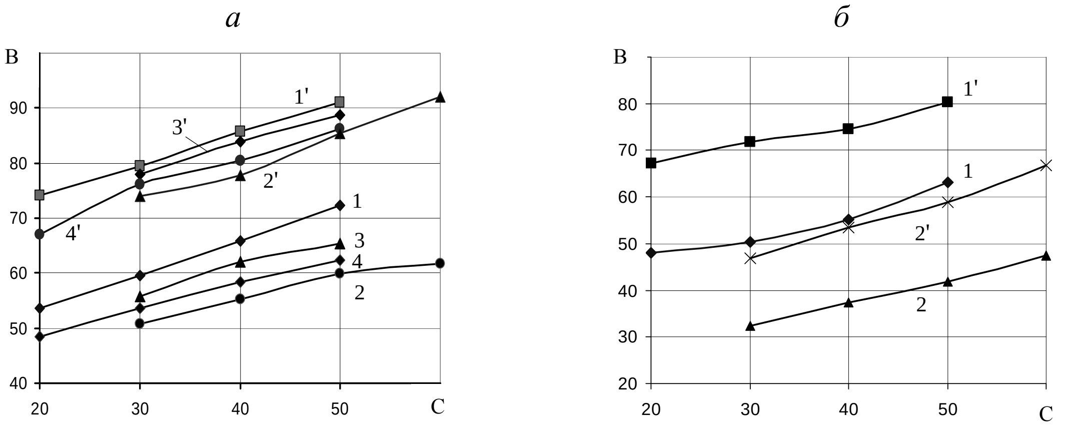
Рис.1. Залежність концентрацій Cl^- (1,2,3,4) і K^+ (1',2',3',4') за різних співвідношень Т:Р (1:1 – криві 1, 1'; 1:2 – 2, 2'; 1:1,25 – 3, 3'; 1:1,5 – 4, 4') від концентрації органічного екстрагента (C_e, мас.%): а – етанолу; б – ізопропанолу; в – ацетону

Вони свідчать про подібний характер залежностей зміни складу сольових сумішей після екстрагування від концентрацій випробуваних розчинників. За співвідношення сольової суміші до екстрагента Т: Р = 1:1 безхлоридні продукти отримали за 20 %-ї концентрації усіх трьох розчинників. Підвищення концентрації ацетону і етанолу до 30 % призвело до зростання вмісту хлорид-іонів в кінцевому осаді відповідно до 2,5 і 3,0 мас.%, тобто продукти перейшли у розряд низькохлоридних. Водночас за тієї ж концентрації ізопропанолу утворився безхлоридний осад. Із подальшим підвищенням концентрацій усіх розчинників до 50 % відбувалося недостатнє екстрагування хлоридів – їх вміст у продуктах становив 6–8 %.

Збільшення кількості етаноло-водного екстрагента на процес зумовило одержання безхлоридних продуктів уже за вищих концентрацій етанолу – 30 % за співвідношення Т: Р = 1:1,25 і 40 % за співвідношення Т: Р = 1:1,5 (рис. 1а).

За співвідношення Т: Р = 1:2 безхлоридні продукти були отримані у всьому концентраційному інтервалі екстрагентів на основі ацетону та ізопропанолу, причому для першого з них залишковий вміст хлоридів був найменшим – 0,4–0,8 мас.% проти 0,6–1,0 для ізопропанолу. Під час застосування етанолу до концентрації 50 % отримали безхлоридні продукти, вміст Cl^{-} у них був дещо вищим порівняно з іншими екстрагентами – 0,9–1,5 %.

Розрахунки виходів продуктів для досліджених умов екстрагування показали, що у всіх дослідах збільшення концентрації органічних розчинників зумовлює зростання виходів продукту як за масою, так і за K^{+} (рис.2). Водночас збільшення кількості екстрагентів, тобто зменшення співвідношення Т: Р діє навпаки.



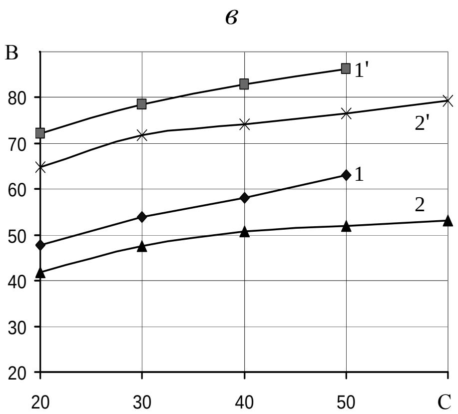


Рис.2. Залежність виходу продуктів В (%) за масою (1,2,3,4) і за K^{+} (1',2',3',4') за різних співвідношень Т:Р (1:1 – криві 1, 1'; 1:2 – 2, 2'; 1:1,25 – 3, 3'; 1:1,5 – 4, 4') від концентрації органічного екстрагента (С, мас.%): а – етанолу; б – ізопропанолу; в – ацетону

Найменшою мірою вплив співвідношення Т: Р проявлявся в ацетоно-водному екстрагенті – зміна цього параметра від 1:1 до 1:2 призвела до зменшення виходу за масою на 6–11 %. Для ізопропанолу та етанолу цей показник змінювався значно більше (відповідно на 18–21 і 9–12 %).

Для порівняння ефективності екстрагування хлоридів різними розчинниками із одержаних результатів вибрали умови здійснення процесу, які дають змогу отримувати продукти із вмістом хлорид-іонів 1 і 3 %, і показники екстрагування, які їм відповідають (таблиця). Ці результати, одержані за масового співвідношення Т: Р = 1:1, що відповідало мінімальній кількості екстрагента в дослідах.

Як видно із таблиці для одержання продуктів із вмістом 1 і 3 % Cl^- найменше потрібно брати етанолу (відповідно 20 і 30 %-ні розчини), а найбільше – ізопропанолу (відповідно 31 і 36 %-ні розчини). Крім того, застосування етанолу дає змогу отримати найбільший вихід за масою і високий вихід за K^+. Найбільший вихід за K^+ (81 %) одержали для продукту із вмістом 3 % Cl^- під час застосування ацетону, що зумовлено конверсійними процесами у цьому середовищі. Невисокі виходи продуктів, одержаних в ізопропаноло-водному екстрагенті, пояснюються його невисокою селективністю стосовно хлоридів.

Ефективність екстрагування хлоридів різними органічними розчинниками (Т: Р=1:1)

Показник	Органічний реагент					
	Ізопропанол		Етанол		Ацетон	
Вміст органічного реагента, мас.%	31	36	20	30	22	35
Вміст у продукті, мас. %: K^+ Cl^-	 19,0 1	 18,6 3	 18,6 1	 17,7 3	 18,8 1	 18,7 3
Вихід продукту, %: за масою за K^+	 51 72	 54 74	 54 74	 60 79	 49 73	 56 81

Склад продуктів екстрагування, одержаних застосуванням різних реагентів, принципово не відрізнявся. Дещо вищий вміст K^+ у середовищах ізопропанолу та ацетону можна пояснити конверсійними процесами, внаслідок яких у продукті зростає вміст глазериту ($3K_2SO_4{\cdot}Na_2SO_4$) та арканіту (K_2SO_4) [1].

Отже, на підставі порівняння результатів досліджень кращими екстрагентами можна вважати етанол і ацетон. Враховуючи, що токсичність і вибухонебезпечність етанолу є на порядок нижчою, ніж в ацетону, то для реальних виробничих умов доцільніше рекомендувати застосування першого з них.

1. Блажівський К. І., Перекупко Т. В., Максимович І. Є. Екстрагування хлоридів із суміші хлоридних і сульфатних солей застосуванням етанолу // Вісник Нац. ун-т "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2013. – № 761. – С.33–35. 2. Блажівський К. І., Перекупко Т. В., Максимович І. Є. Екстрагування хлоридів із сольової суміші застосуванням ізопропанолу // Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем: збірник наукових праць VI Міжн. науково-технічної конф., 9–13 вересня 2013 р., Одеса, Україна. – Одеса, 2013. – Т.1. – С. 12–13. 3. Перекупко А. В. Селективне вилучення хлоридів з твердого напівпродукту перероблення розчинів хвостосховищ калійних виробництв Прикарпаття // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2013. – № 761. – С.24–27.