

СЕЛЕКТИВНЕ ВИЛУЧЕННЯ ХЛОРИДІВ З ТВЕРДОГО НАПІВПРОДУКТУ ПЕРЕРОБЛЕННЯ РОЗЧИНІВ ХВОСТОСХОВИЩ КАЛІЙНИХ ВИРОБНИЦТВ ПРИКАРПАТТЯ

© Перекупко А.В., 2013

Експериментальними дослідженнями селективного екстрагування натрію і калію хлоридів з напівпродукту перероблення розчинів хвостосховищ калійних виробництв – осаду калійно-магнієвих солей з високим вмістом хлоридів (понад 25 %) за допомогою водно-органічних екстрагентів (ацетону, метанолу, етанолу) доведена можливість одержання практично безхлоридних продуктів. Показано, що для досягнення високого виходу продукту процес екстрагування слід здійснювати в 40 % водному розчині ацетону. Після сушіння одержаний осад містить (мас. %): K_2O 32,2; MgO 9,7; Cl 0,6 і повністю відповідає вимогам чинних технічних умов до калійно-магнієвого добрива – калімагnezії.

Ключові слова: хвостосховище, калійне виробництво, екстрагування, ацетон, калімагnezія

In this paper the possibility of obtaining almost non-chloride products with the help of the experimental studies of selective extraction of sodium and potassium chlorides from intermediate product of processing solutions tailings potash industries - sediment of potassium-magnesium salts with a high chloride content (over 25 %) using aqueous organic extractant (acetone, methanol, ethanol) was proved. It is shown that to achieve a high yield of product the extraction process should be carried out in 40% aqueous acetone. After drying the obtained sediment contains (wt.%): K_2O 32,2; MgO 9,7; Cl 0,6 and entirely conforms to the specifications of standards on potassium-magnesium fertilizer.

Key words: tailings, potash production, extraction, acetone, potassium-magnesium.

Повне перероблення накопичених сольових розчинів хвостосховищ колишніх калійних підприємств Прикарпаття (Калуського та Стебницького) може назавжди вирішити питання необхідності утримування цих штучних водойм у належному технічному стані (для чого щорічно витрачаються значні кошти), захистити довкілля від забруднень, ліквідувати постійну загрозу прориву дамб, що може нанести непоправної шкоди флорі і фауні регіону.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Як показали результати виконаних нами попередніх досліджень [1–6], повне перероблення розчинів хвостосховищ дає змогу не тільки вирішити зазначені проблеми, але й одержати кондиційні продукти, дуже необхідні в сільському господарстві і промисловості України – натрію хлорид, калімагnezію, епсоміт і бішофіт.

Постановка проблеми. Після випарювання розчинів хвостосховищ з кристалізацією і відділенням одержаного натрію хлориду, охолодження випареного розчину до кімнатної температури в тверду фазу виділяється осад, що містить понад 15 % Cl . Після сушіння такого осаду за 120 °С отримали продукт, що містить у перерахунку на суху речовину (мас. %): K_2O 19,98; MgO 10,47; іона хлору 21,05. Таке добриво не відповідає вимогам ТУ 6-05743160.002-94 [7] до калійно-магнієвого добрива (калімагnezії) за вмістом K_2O , крім того, його тільки умовно можна

вважати безхлоридним і неможливо вносити під хлорофобні сільськогосподарські культури (картоплю, томати, тютюн тощо).

Як відомо [8], ефективними екстрагентами для вибіркового вилучення хлоридів з твердої суміші солей можуть слугувати водно-органічні екстрагенти. Органічну складову таких екстрагентів переважно утворюють одноатомні спирти і кетони – метанол, етанол, ацетон тощо. Ці розчинники порівняно з водою мають низьку питому теплоту пароутворення (метанол – 1100; етанол – 840 й ацетон – 525 кДж/кг), що зумовлює невисокі енергетичні витрати для їх відгонки з відпрацьованого розчину і створює передумови циклічного використання в процесі.

Мета роботи. Метою дослідження було визначення умов селективного екстрагування натрію і калію хлоридів з високохлоридного напівпродукту перероблення розчинів хвостосховищ калійних виробництв за допомогою водно-органічних екстрагентів з отриманням кондиційного добрива з необхідним вмістом Калію, яке практично не містить хлоридів.

Методика виконання досліджень. У дослідженнях використали високохлоридний напівпродукт перероблення розчинів хвостосховищ такого складу (мас. %): K^+ 12,06; Na^+ 9,19; Mg^{2+} 4,57; Cl^- 15,31; SO_4^{2-} 31,60 і H_2O 27,27, або в перерахунку на солі: $NaCl$ 23,37; KCl 2,36; шеніт $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ 55,79; епсоміт $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 12,70; $H_2O_{гир}$ 5,78. Для селективного вилучення хлоридів з високохлоридного напівпродукту вищезазначеного складу використали водно-органічні розчинники, в яких органічним компонентом слугувати метанол кваліфікації “ч.д.а.”, ацетон кваліфікації “х.ч.” та етиловий спирт із вмістом основної речовини 95,4 об. %. У дослідженнях вивчали вплив природи та концентрації органічного компонента на вихід і склад одержаних після екстрагування осадів. Співвідношення між масами вихідного напівпродукту і екстрагента становило 1:3. Екстрагування виконували додаванням розрахованої кількості екстрагента до певної маси вихідного високохлоридного напівпродукту в умовах інтенсивного перемішування суміші на лабораторному апараті для струшування типу WU-2 протягом 30 хв, після чого фази розділяли на лабораторному вакуум-фільтрі. У відфільтрованих осадах визначали вміст іонів K^+ і Na^+ методом фотометрії полум'я [9], Mg^{2+} – комплексометричним титруванням у присутності твердого індикатора хромогену чорного [10], Cl^- – меркуриметричним методом в присутності змішаного індикатора дифенілкарбазону з бромфеніловим синім [10], SO_4^{2-} – гравіметричним методом [10].

Результати досліджень та їх обговорення. Як показують одержані результати (таблиця), найнижчий вміст Cl^- в одержаних осадах (0,37–0,93 мас. %) спостерігається у разі використання ацетону і метанолу за їх концентрації в екстрагенті 20–60 мас. %. За умов екстрагування у етаноловодному середовищі одержали осади з дещо вищим залишковим вмістом Cl^- (0,77–1,45 мас. %). Зміна концентрації органічного компонента в розчиннику від 30 до 60 % незначно впливає на склад кінцевого осаду. Із збільшенням концентрації органічного компонента вміст Mg^{2+} дещо підвищується, K^+ , Na^+ і SO_4^{2-} , навпаки, – зменшується. Вміст натрію сульфату, який, як і натрію хлорид, є баластним компонентом добрива, найнижчий в осадах, одержаних у середовищі 30–40 % водного розчину ацетону.

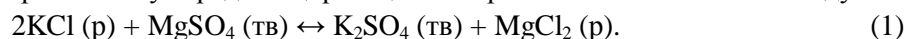
Проте за високої концентрації ацетону в екстрагенті (50 мас. %) відбувається розшарування відфільтрованої рідкої фази на дві: верхню, збагачену органічним компонентом, і нижню з високим вмістом води в ній. Розчинені солі, вилучені з вихідного осаду, розподіляються між цими фазами, що додатково ускладнюватиме процес подальшої регенерації ацетону і солей із кожної з цих фаз.

Вихід осадів зростає із збільшенням вмісту органічного компонента в рідкій фазі. Найвищий вихід осаду за калію сульфатом (99,61 %) одержаний в 60 % водному розчині метанолу. Проте вихід осаду в цьому розчиннику за магнію сульфатом порівняно невисокий і не перевищує 49 %. Достатньо високий вихід осаду за основними компонентами добрива – калію сульфатом (97,19 %) і магнію сульфатом (55,74 %) одержано в 40 % водному розчині ацетону. За такого ж вмісту метанолу або етанолу в екстрагенті значення цих технологічних показників значно нижчі.

**Результати екстрагування хлоридів з високохлоридного напівпродукту
за різного вмісту органічного компонента в екстрагенті**

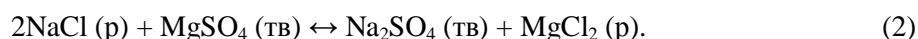
| Органічний компонент екстрагента | Вміст органічного компонента в екстрагенті, мас. % | Вихід осаду після екстрагування, % | | | | Склад осаду після екстрагування, мас. % | | | | | |
|----------------------------------|--|------------------------------------|-------------------|---------------------|----------------------------------|---|-----------------|------------------|-----------------|-------------------------------|------------------|
| | | за масою | за K ⁺ | за Mg ²⁺ | за SO ₄ ²⁻ | K ⁺ | Na ⁺ | Mg ²⁺ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | H ₂ O |
| Ацетон | 20 | 45,0 | 87,09 | 36,83 | 74,66 | 23,34 | 4,62 | 3,74 | 0,67 | 52,43 | 15,20 |
| | 30 | 50,0 | 85,78 | 49,34 | 77,15 | 20,69 | 2,86 | 4,51 | 0,53 | 48,76 | 22,65 |
| | 40 | 55,5 | 97,19 | 55,74 | 87,45 | 21,12 | 2,97 | 4,59 | 0,56 | 49,79 | 20,97 |
| | 50 | 56,5 | 92,39 | 52,91 | 84,88 | 19,72 | 3,33 | 4,28 | 0,64 | 47,47 | 24,56 |
| Метанол | 30 | 42,8 | 86,62 | 26,78 | 65,66 | 24,41 | 3,62 | 2,86 | 0,41 | 48,48 | 20,22 |
| | 40 | 50,5 | 92,71 | 36,72 | 78,55 | 22,12 | 4,38 | 3,32 | 0,37 | 49,15 | 20,66 |
| | 50 | 57,5 | 97,85 | 45,93 | 89,60 | 20,52 | 4,90 | 3,65 | 0,62 | 49,24 | 21,07 |
| | 60 | 61,1 | 99,61 | 48,94 | 92,71 | 19,66 | 4,97 | 3,66 | 0,93 | 47,95 | 22,83 |
| Етанол | 30 | 40,9 | 77,34 | 21,02 | 61,29 | 22,82 | 5,27 | 2,35 | 0,85 | 47,35 | 21,36 |
| | 40 | 50,8 | 87,32 | 34,38 | 76,94 | 20,71 | 5,30 | 3,09 | 0,77 | 47,86 | 22,27 |
| | 50 | 54,0 | 89,84 | 42,66 | 84,47 | 20,05 | 5,53 | 3,61 | 0,90 | 49,43 | 20,27 |
| | 60 | 57,8 | 90,93 | 68,68 | 89,30 | 18,98 | 6,16 | 3,64 | 1,45 | 48,82 | 20,95 |

Звертає на себе увагу те, що вміст K⁺ в одержаних після екстрагування осадах значно вищий, ніж в початковому осаді, а вихід осадів за Mg²⁺ помітно нижчий, ніж за K⁺ і SO₄²⁻. Це можна пояснити перебігом у водно-органічному середовищі реакції конверсії між компонентами осаду



Утворений за реакцією (1) калію сульфат у водно-органічному середовищі має невисоку розчинність і виділяється у тверду фазу.

Частково конвертує також і натрію хлорид, чим зумовлена поява в одержаних осадах натрію сульфату за реакцією



Отже, на підставі одержаних результатів досліджень можна вибрати оптимальні умови здійснення процесу екстрагування для одержання безхлоридного калійно-магнієвого добрива з високим його виходом і високим вмістом K₂O, а саме: концентрація органічного компонента в екстрагенті повинна становити 40 мас. %, кращим екстрагентом, який забезпечує найвищий вихід і чистоту одержаного добрива є ацетон. Здійснення процесу в цих умовах дає змогу одержати осад, після сушіння якого калійно-магнієве добриво в розрахунку на суху речовину містить (мас. %): K₂O 32,2; MgO 9,7; Cl 0,6. Це практично безхлоридне добриво повністю відповідає вимогам чинних ТУ 6-05743160.002-94 до калімагnezії марки А [7].

Висновки. На підставі одержаних результатів досліджень можна зробити такі висновки:

1. Селективне екстрагування натрію і калію хлоридів з напівпродукту перероблення розчинів хвостосховищ калійних виробництв з високим вмістом хлоридів (понад 25 %) за допомогою водно-органічних екстрагентів (ацетону, метанолу, етанолу) дає змогу одержати практично безхлоридні продукти.

2. Для досягнення високого виходу і чистоти продукту процес екстрагування слід здійснювати в 40 % водному розчині ацетону.

3. Після сушіння одержаний продукт містить (мас. %): K_2O 32,2; MgO 9,7; Cl 0,6 і повністю відповідає вимогам чинних ТУ 6-05743160.002-94 до калійно-магнієвого добрива – калімагнезії.

1. Патент України на корисну модель № 75034. Спосіб одержання магнію сульфату гептагідрату із сольового розчину / В.Т. Яворський, Т.В. Перекупко, К.І. Блажівський, І.Є. Максимович, А.В. Перекупко; №и 2012 02759; Заявл. 07.03.2012; Опубл. 26.11.2012, Бюл. №22.

2. Яворский В.Т., Перекупко Т.В., Блаживский К.И., Максимович И.Е., Перекупко А.В. Переработка растворов хвостохранилищ калийных производств Прикарпатья в кондиционные продукты / В.Т. Яворский, Т.В. Перекупко, К.И. Блаживский, И.Е. Максимович, А.В. Перекупко // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – №5. – 2012. – С. 71–75.

3. Перекупко Т.В. Дослідження процесу випарювання розчину хвостосховища калійного виробництва / Т.В. Перекупко, Х.І. Грухола // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – №726. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2012. – С. 32–34.

4. Перекупко Т.В. Переработка растворов хвостохранилищ калийных производств в кондиционный хлорид натрия / Т.В. Перекупко, К.И. Блаживский, И.Е. Максимович, А.В. Перекупко // Materiały Międzynarodowej Naukowo-Praktycznej Konferencji “Postępów w nauce. Nowe poglądy, problemy, innowacje”. – Czł. śż. – Łódź, 2012. – S. 27–29.

5. Яворский В.Т. Получение бишофита и калимагнезии из отбросных растворов калийных производств с применением экстракции / В.Т. Яворский, Т.В. Перекупко, А.В. Перекупко // Материалы V Междунар. интернет-симпозиума по сорбции и экстракции (в процессах переработки минерального сырья) ISSE-2012. – Владивосток: Дальнаука, 2012. – С. 162–163.

6. Перекупко Т.В. Получение технического бишофита из растворов хвостохранилищ калийных производств Прикарпатья / Т.В. Перекупко, А.В. Перекупко, Х.И. Грухола // Materiały Międzynarodowej Naukowo-Praktycznej Konferencji “Nauki. Teoria i praktyka”. – Czł. śż. – Roznan, 2012. – S. 42–44.

7. Калімагнезія: ТУ У6-05743160.002-94 // Перелік пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні. – К.: Юнівест маркетинг. – К., 2003. – 352 с.

8. Перекупко Т.В. Інтенсифікація процесів комплексної переробки полімінеральних калійних руд Прикарпаття застосуванням органічних реагентів і розчинників / Т.В. Перекупко: Дис...д-ра техн. наук: 05.17.01. – Львів, 1998. – 306 с.

9. Скуг Д. Основы аналитической химии: Пер. с англ.: В 2 т. / Д. Скуг, Д. Уэст. – М.: Мир, 1979. – Т.2. – 438 с.

10. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. проф. Лурье Ю.Ю. – М.: Химия, 1973. – 376 с.