

м. Житомир. – Житомир: Вид-во ЖДУ ім. І. Франка, 2010. – С. 69. 5. Говоров О.Б. Безреагентное кондиционирование железосодержащих подземных вод на биореакторах-фильтрах: Автореф. дис. ... канд техн. наук. – Волгоград: Волгогр. гос.техн. ун-т, 2007. 6. Пат. 2313496 Россия, МПК С 02 F 1/64 (2006.01) ООО ГЕОС. Способ очистки шахтных и подземных вод от железа и установка для его реализации / М.А Айрапетьян, Н.Д. Дзис, Т.А. Дзис, Б.П. Пищиков, В.И. Синеокая. – № 2006111910/15; Заявл. 10.04.2006; Оpubл. 27.12.2007. Рус.

УДК 661.832

Т.В. Перекупко, О.О. Мудрий, І.М. Кучак
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ОДЕРЖАННЯ КОНДИЦІЙНОГО БІШОФІТУ З МАТОЧНИХ РОЗЧИНІВ ВИРОБНИЦТВА КАЛІЙНОЇ СЕЛІТРИ

© Перекупко Т.В., Мудрий О.О., Кучак І.М., 2011

Наведено результати досліджень одержання бішофіту з маточних розчинів виробництва калійної селітри, які містять ізопропіловий спирт, магнію хлорид, а також домішки калію хлориду, магнію нітрату та калію нітрату. Вивчено відгонку спирту, випарювання розчину з подальшим охолодженням і кристалізацією суміші солей $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, KNO_3 і KCl . Доведено, що з одержаної суміші солей можна селективно екстрагувати магнію хлорид водним розчином ізопропілового спирту. Після відгонки спирту та охолодження розчину в тверду фазу кристалізується бішофіт, який повністю відповідає вимогам чинних ТУ 2152-042-00203275-2006 на цей продукт.

Ключові слова: бішофіт з маточних розчинів виробництва калійної селітри, відгонка спирту.

The results of researches of obtaining of bischofite from mother solutions of potassium saltpeter productions, which contain isopropyl alcohol, magnesium chloride, and also admixtures of potassium chloride, magnesium nitrate and potassium nitrate, are presented in this paper. The distillation of alcohol, evaporation of solution with the next cooling and crystallization of salt mixture such as $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, KNO_3 and KCl have been studied. It is proved that from the obtained salt mixture it is possible selectively to extract magnesium chloride by water solution of isopropyl alcohol. Bischofite crystallizes in a hard phase after a distillation of alcohol and cooling of solution. The obtained product fully responds of request of operating standard to this product.

Key words: a bischofite is from pestle solutions of production of potassium saltpetre, vidgonka alcohol.

Розроблення нового технологічного процесу перероблення вторинних розчинів аргентуму нітрату, одержаних розчиненням срібних каталізаторів у нітратній кислоті, в порошок срібла контактним осадженням магнієм пов'язано з необхідністю утилізації утворених маточних розчинів магнію нітрату. Як відомо [1], з водних розчинів ця сіль кристалізується у формі дуже гігроскопічного кристалогідрату $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, який містить 42,19 % кристалізаційної води і лише 10,94 % N. Тому використовувати цей продукт як азотне добриво та транспортувати його на значні відстані економічно недоцільно. Запропоновано переробляти ці розчини в цінне складне добриво – калію нітрат (калійну селітру) конверсією з твердим калію хлоридом і подальшим виділенням продукту в тверду фазу додаванням водного розчину ізопропілового спирту, який містить 86–88 мас. % C_3H_7OH [2].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У попередніх публікаціях наведено результати виконаних нами досліджень, спрямованих на визначення необхідних технологічних умов здійснення процесу одержання калійної селітри [2-4]. Показано, що достатньо високі технологічні показники процесу (вихід вологого калію нітрату 80,70–83,14 % від теоретичного, вміст залишкового Cl^- в продукті 0,5–1,6 %), забезпечують такі умови здійснення цього процесу: стехіометрична норма твердого калію хлориду; вміст $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ в початковому розчині – 20 мас. %; температура – не вище 293 К; масове співвідношення між проконвертованою масою і водно-органічним висоловувачем – 1:2–1:2,5.

Постановка проблеми. Після відділення осаду калію нітрату залишається водний розчин, що містить ізопропіловий спирт, магнію хлорид, який утворюється за реакцією конверсії, а також домішки непрореагованих калію хлориду і магнію нітрату та неповністю виділеного в тверду фазу калію нітрату. Основним компонентом, який потрібно виділити з такої складної системи, є бішофіт ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), який широко застосовують як засіб проти ожеледиці, аналогічний до кухонної солі, але менш шкідливий для доквілля, у виробництві бетонних матеріалів типу ксилоліту і штучних каменів (плитки, підвіконь, блоків тощо), для передпосівного оброблення насіння рослин у сільському господарстві, для приготування тампонажних розчинів у нафтодобуванні, для одержання сполук магнію високої чистоти і металічного магнію в хімічній промисловості, як протизапальний, відновлювальний і знеболювальний засіб для лікування опорно-рухового апарата, нервової системи, дерматологічних хвороб тощо. Для з'ясування можливості та необхідних умов виділення з розчину кондиційного бішофіту виконали ці дослідження.

Метою роботи було визначення умов виділення з маточного розчину виробництва калійної селітри кондиційного бішофіту.

Методика виконання досліджень. У дослідженнях використовували маточний розчин, одержаний після відділення осаду калію нітрату такого складу: (мас. %): K^+ 0,54; Mg^{2+} 0,96; Cl^- 2,79; NO_3^- 0,97; ізопропілового спирту 61,12 і H_2O 33,62, який подавали на відгонку фракції з низькою температурою кипіння. Відгонку здійснювали за атмосферного тиску в стандартній лабораторній перегонній установці. Під час відгонки контролювали температуру парів та об'єм конденсату, який збирали в градуйованому збірнику. Відгонку спирту вважали закінченою, коли температура парів перевищувала 80,1 °С. Вимірювали густину відігнаного конденсату, за якою визначали вміст ізопропілового спирту в ньому [1]. За масою відігнаного спирту розраховували ступінь його відгонки з маточного розчину.

Розчин після відгонки ізопропілового спирту продовжували випарювати до різних ступенів випарювання за атмосферного тиску та під вакуумом $(0,76 \pm 0,02) \cdot 10^5$ Па на цій самій перегонній установці. Випарений розчин охолоджували до температури доквілля, внаслідок чого в тверду фазу виділялася суміш солей $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KCl і KNO_3 , яку відфільтровували від розчину на лабораторному вакуум-фільтрі й обробляли водним розчином ізопропілового спирту, який містив 86–88 мас. % $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, в масовому співвідношенні між вологим осадом та екстрагентом 1:10 і 1:5. У водно-органічному екстрагенті такого складу магнію хлорид розчиняється практично повністю, калію нітрат майже нерозчинний, а калію хлорид розчиняється незначно. Після відгонки екстрагента з одержаного розчину і його охолодження в тверду фазу кристалізувався бішофіт. В одержаних розчинах і твердих фазах визначали вміст K^+ методом фотометрії полум'я [5], Mg^{2+} – комплексометричним титруванням у присутності індикатора хромогену чорного і Cl^- – меркурометричним методом [6].

Результати досліджень та їх обговорення. Унаслідок відгонки одержали конденсат, який містив 86–88 мас. % ізопропілового спирту і 12...14 мас. % води. Ступінь відгонки ізопропілового спирту становив 99,95 %. Розчин після відгонки, який містив (мас. %): K^+ 1,88; Mg^{2+} 3,32; Cl^- 9,65; NO_3^- 3,33; ізопропілового спирту 0,10 і H_2O 81,72, випарювали до різних ступенів випарювання для

якнайповнішого виділення солей після його охолодження. Одержані результати досліджень наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Результати досліджень кристалізації суміші солей з випареного розчину

Тиск	Ступінь випарювання, %	Температура наприкінці випарювання, °С		Вихід вологого осаду, кг на 100 кг початкового розчину	Ступінь вилучення, %		Склад одержаного осаду, мас. %				
		парів	розчину		K ⁺	Mg ²⁺	KNO ₃	KCl	MgCl ₂ ·6H ₂ O	MgCl ₂ ·4H ₂ O	H ₂ O _{гир}
Атмосферний	44,7	100	136	13,26	94,28	26,69	10,28	16,29	39,24	32,23	1,96
Вакуум	47,6	73	95	11,08	83,17	23,65	1,81	20,13	77,18	-	0,88
Вакуум	51,0	74	96	12,02	91,53	27,08	3,62	19,17	75,87	-	1,34
Вакуум	64,3	82	105	31,64	100,00	89,04	14,61	0,55	79,20	-	5,64

Як бачимо з наведених даних, за атмосферного тиску і порівняно невисокого ступеня випарювання температура кипіння розчину підвищується до 136 °С, що спричинює виділення в тверду фазу під час кристалізації магнію хлориду у вигляді суміші кристалогідратів MgCl₂·6H₂O і MgCl₂·4H₂O, яка, крім того, містить велику кількість солей калію і не відповідає вимогам ТУ 2152-042-00203275-2006 до кондиційного бішофіту. Випарювання під вакуумом здійснювали для того, щоб знизити температуру кипіння розчину та унеможливити виділення в тверду фазу магнію хлориду тетрагідрату, який починає кристалізуватися за температури 116,7 °С [1]. Як видно, з підвищенням ступеня випарювання вміст KNO₃ в осаді збільшується, а вміст KCl, навпаки, зменшується, що переконливо свідчить про інтенсифікацію процесу конверсії залишкової кількості калію хлориду в розчині в калію нітрат за підвищених температур. Повне вилучення K⁺ в тверду фазу спостерігаємо за 64,3 %-го ступеня випарювання, ступінь вилучення Mg²⁺ при цьому досягає 89,04 %.

Глибше випарювання розчину (ступінь випарювання перевищує 64,3 %) призводить до масової кристалізації солей вже під час випарювання, що, очевидно, створюватиме труднощі для циркуляції утвореної суспензії в промисловому випарному апараті. Тому ступінь випарювання не повинен перевищувати 64,3 %.

Склад рідких і твердих фаз після оброблення водним розчином ізопропілового спирту (86–88 мас. % C₃H₇OH і 12–14 мас. % H₂O) суміші солей, одержаної внаслідок випарювання маточного розчину, наведено в табл.2.

Таблиця 2

Результати досліджень екстрагування магнію хлориду з твердої суміші солей KNO₃, KCl і MgCl₂·6H₂O

Склад початкової суміші солей, мас. %				Масове співвідношення між вологим осадом та екстрагентом	Вміст у рідкій фазі, мас. %			Склад твердого залишку, мас. %			
KNO ₃	KCl	MgCl ₂ ·6H ₂ O	H ₂ O _{гир}		KNO ₃	KCl	MgCl ₂	KNO ₃	KCl	MgCl ₂ ·6H ₂ O	H ₂ O _{гир}
8,02	2,34	63,99	5,65	1:10	-	0,23	2,62	41,98	53,09	2,11	2,82
				1:5	-	0,17	10,85	37,55	59,52	2,48	0,45

Одержані результати свідчать, що за масового співвідношення між вологим осадом та екстрагентом 1:10 в твердій фазі залишається лише невелика кількість нерозчиненого магнію хлориду гексагідрату, а калію нітрат цілком не розчиняється, залишаючись у твердій фазі. Екстрагована в рідку фазу невелика кількість калію хлориду перевищуватиме допустимий його

вміст у бішофіті, який можна одержати з цього розчину. За меншої кількості використаного екстрагента (масове співвідношення між вологим осадом та екстрагентом 1:5) кількість нерозчиненого магнію хлориду дещо збільшується, але і розчинність калію хлориду помітно знижується. Після відгонки екстрагента з одержаного розчину і його охолодження в тверду фазу кристалізувався бішофіт, склад якого наведено в табл.3.

Порівнюючи фізико-хімічні властивості одержаного продукту з вимогами чинних ТУ 2152-042-00203275-2006 [7] до магнію хлориду технічного (бішофіту) доходимо висновку, що масове співвідношення між вологим осадом та екстрагентом 1:5 дає змогу одержати бішофіт, склад якого повністю відповідає цим вимогам.

Таблиця 3

Порівняння якості одержаного бішофіту з вимогами ТУ 2152-042-00203275-2006 [7]

Масове співвідношення між вологим осадом та екстрагентом	1:10	1:5	Вимоги ТУ 2152-042-00203275-2006
Одержаний продукт			Кондиційний бішофіт
Зовнішній вигляд	Кристали білого кольору	Кристали білого кольору	Гранули або лусочки від білого до світло-сірого кольору з відтінками від жовтуватого до світло-коричневого
Масова частка іонів магнію (Mg^{2+}), %, не менше	11,04	11,57	11,5
або в перерахунку на $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, %, не менше	93,34	98,02	97
Масова частка іонів лужних металів ($Na^+ + K^+$), %, не більше	2,01	0,8	0,8

Висновки. Одержані експериментальні результати досліджень одержання бішофіту з маточних розчинів виробництва калійної селітри дають змогу зробити такі висновки:

1. Температура відгонки органічного висолювача з маточного розчину не повинна перевищувати 353,1 К, при тому склад конденсату відповідає (мас. %): 86–88 C_3H_7OH і 12...14 H_2O . Ступінь відгонки спирту становить 99,95 %. Одержаний конденсат можна використати в процесі циклічно для висолювання калію нітрату.

2. Унаслідок випарювання одержаного після відгонки спирту розчину під вакуумом та його подальшого охолодження в тверду фазу виділяється суміш солей $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, KNO_3 і KCl , з якої можна селективно екстрагувати магнію хлорид водним розчином ізопропілового спирту, який містить 86–88 мас. % спирту, за масового співвідношення до твердої фази 5:1.

3. Після відгонки ізопропілового спирту та охолодження розчину в тверду фазу кристалізується бішофіт, який повністю відповідає вимогам чинних ТУ 2152-042-00203275-2006 на цей продукт.

Одержані дані використані в розробленні технологічного режиму і технологічної схеми перероблення розчинів магнію нітрату в калійну селітру і бішофіт.

1. *Справочник химика: В 7 т. – М.: Химия, 1965. – Т. 3: Химическое равновесие и кинетика, свойства растворов, электродные процессы. – 1965. – 1008 с.* 2. *Перекупко Т.В., Мудрий О.О., Кучак І.М. Одержання калійної селітри конверсією магнію нітрату калію хлоридом з висолуванням ізопропіловим спиртом // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2010. – № 667. – С. 30–33.* 3. *Перекупко Т.В., Мудрий О.О., Кучак І.М. Дослідження процесу одержання калійної селітри з відхідних розчинів магнію нітрату // Тези доповідей Міжнар. наук.-техн. конф. «Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій». – Харків: НТУ «ХПІ», 2010. – С. 60–62.* 4. *Перекупко Т.В., Мудрий А.А. Новая технология переработки вторичных растворов нитрата серебра в порошковое серебро, нитрат калия и бишофит //Сборник научных трудов по материалам*

Международ. научн.-практ конференция «Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании». – Одесса, 2010. – Т. 7. – С. 80–81. 5. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии: Пер. с англ. – М.: Мир, 1979. – С. 398–399. 6. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. проф. Лурье Ю.Ю. – М.: Химия, 1973. – С. 71–74, 150–151. 7. Магний хлористый технический (бишофит): ТУ 2152-042-00203275-2006. – [Введ. 21.10.07]. – М.: Изд-во стандартов, 2007. – 10 с.

УДК 54+678,5

Ф.Г. Фабуляк, А.Ю. Острогруд
Національний авіаційний університет,
кафедра хімії і хімічної технології

ИНФРАКЕРВОНА СПЕКТРОСКОПІЯ В СУМІШЕВИХ СИСТЕМАХ ПОЛІЗОПРЕН-КАРБАМІД

О Фабуляк Ф.Г., Острогруд А.Ю., 2011

Виявлено взаємозв'язок між характером релаксаційних процесів і оптичною густиною композицій поліізопрену, що дає можливість оцінити щільність упакування структури модифікованого поліізопрену. Встановлено існування складного характеру зміни хвильових чисел смуг поглинання груп –ОН з проявлянням максимумів у концентраційній залежності, що вказує на зміну рухливості –ОН груп у структурі модифікованого полімеру.

Ключові слова: поліізопрен, релаксаційні процеси, оптична густина.

It is discovered the correlation between the relaxation processes and optical density of polyisopren compositions which enables to estimate the closeness of the modified polyisopren structure. The existence of character of absorption band wave-numbers of –OH groups with its maximums in concentration dependence is defined. The above mentioned indicative of –OH groups mobility changing in the structure of the modified polymer.

Key words: polyisopren, relaxation processes, optical density.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. У зв'язку з розвитком нових технологій виробництва полімерних конструкцій і виробів з використанням нанопідходів, завжди до синтезованих полімерних матеріалів висувають підвищені вимоги [1]. Тому сьогодні все частіше необхідно відмовлятися від традиційних підходів у синтезі полімерів з новими властивостями і застосовувати методи фізико-хімічної модифікації під час використання існуючих багатотоннажних полімерів з їх функціональними і міжмолекулярними взаємодіями і введенні в них органічних речовин – структуроутворювачів, легуючих додатків, тобто модифікаторів. Одним із перспективних методів в одержанні модифікованих полімерів є одержання сумішей і сплавів полімерів, тому що змішування різної природи полімерів, або полімерів з функціональними модифікаторами, дає можливість створювати матеріали, що містять квазісумісні властивості всіх застосовуваних компонентів, а також які проявляють зовсім нові [2].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Особливе місце в дослідженні полімерних сумішей займають роботи, в яких полімер (матриця) формується у тривимірну хімічну сітку, що містить у собі певної *n*-функціональності органічний модифікатор, який залежно від хімічної природи функціональних груп формуватиме фізико-хімічне структурування з покращенням властивостей полімерного матеріалу. У цьому разі мають важливе значення дослідження коливальної молекулярної спектроскопії, яка дає інформацію про міжмолекулярні і внутрішньомолекулярні