

Таблиця 3

**Вплив ультразвукових акустичних випромінювань на величину ХСК стоків під час їхнього очищення твердим CaO (ХСК<sub>0</sub> = 460 мг О/дм<sup>3</sup>)**

Вміст CaO у стоках, %	Величина ХСК, мг О/дм <sup>3</sup> / ступінь очищення	
	Перемішування без озвучування	Озвучування стоків з CaO
2,5	420 / 9	405 / 12
5,0	360 / 22	320 / 30
7,5	315 / 31	240 / 48
10,0	280 / 39	170 / 63

Подальші дослідження будуть спрямовані на дослідження впливу потужності акустичних випромінювань та тривалості озвучування реакційної системи на показники процесу очищення стічних вод.

1. Иванченко О.Б., Хабибуллин Р.Э. Токсические свойства сточных вод мясоперерабатывающего предприятия // Изв. вузов. пищевой технологии. – 2006. – №4. – С. 114–116.
2. Брындина Л.В. Оценка предприятий мясной промышленности с экологической позиции. Экологические системы и приборы. – 2007. – № 12. – С. 27–29.
3. Kleerebezem R., Macarie H. Treating industrial wastewater: Anaerobic digestion comes of age. Chem. Eng. – 2003. – 110. – № 4. – С. 56–64.
4. Колесов Ю.Ф., Катраєва І.В. Анаэробная биохимическая очистка сточных вод мясокомбинатов. Сб. тр. каф. ЮНЕСКО ННГАСУ. – 2003. – № 4. – С. 21–37.
5. Запольський А.К., Мішкова-Клименко Н.А., Астрелін І.М., Брик М.Т., Гвоздяк П.І., Князьова Т.В. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод: Підручник. – К.: Лібра, 2000. – 552 с.

УДК 661.832(088.8)

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

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

## ОДЕРЖАННЯ КАЛІЙНОЇ СЕЛІТРИ КОНВЕРСІЮ МАГНІЮ НІТРАТУ КАЛІЮ ХЛОРИДОМ З ВИСОЛЮВАННЯМ ІЗОПРОПІЛОВИМ СПИРТОМ

© Перекупко Т.В., Мудрий О.О., Кучак І.М., 2010

Досліджено одержання калійної селітри конверсією розчинів магнію нітрату з твердим калію хлоридом та висолювання утвореного калію нітрату в тверду фазу ізопропіловим спиртом. Вивчено вплив концентрації магнію нітрату в початковому розчині, кількості доданого калію хлориду і масового співвідношення між реакційною масою і спиртом на ступені конверсії реагентів, склад і вихід одержаного добрива.

The potassium nitrate obtaining by the conversion of the magnesium nitrate solutions with potassium chloride and the salting-out of resulting potassium nitrate in solid phase by isopropyl alcohol was investigated in this work. The influence of the magnesium nitrate concentration in the primary solution, quantity of add-on potassium chloride and mass proportion between reagents and isopropyl alcohol on the conversion level of reagents, mixture and output of obtained fertilizer was determined.

Внесення в ґрунт необхідних для живлення рослин елементів дає змогу одержати високі врожаї і застосовувати передові технології землеробства. Потреба сільськогосподарського

виробництва України лише в калійних добривах становить 1,2...1,5 млн. тонн діючої речовини ( $K_2O$ ), але в останні роки їх вносять у мізерних кількостях, що призводить до поступової, але неухильної деградації ґрунтів та різкого зниження врожайності сільськогосподарських рослин. Калію нітрат (калійна селітра) належить до складних мінеральних добрив, в якому поживні елементи (Калій і Нітроген) входять до складу катіона та аніона, тобто повністю засвоюються рослинами і не забруднюють ґрунти сторонніми або шкідливими елементами (наприклад, Натрієм, Хлором тощо).

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Виконаний аналіз існуючих способів одержання калію нітрату (конверсійні, катіонного обміну, нейтралізації, взаємодії нітратної кислоти з калійвмісними сполуками) показав, що вони мають істотні недоліки, основними з яких є висока енергомісткість, використання початкової сировини високої вартості, складність технологічних процесів та їх апаратурного оформлення. Крім того, одержання калію нітрату з калію хлориду і нітратної кислоти [1, 2] супроводжується утворенням токсичних та надзвичайно корозійноздатних речовин (нітrozилхлориду, газоподібного хлору, нітрогену оксидів, хлоридної кислоти), що зумовлює необхідність їх подальшої утилізації. Відомо, що унеможливити утворення цих токсичних речовин можна здійсненням процесу конверсії за звичайної температури у середовищі органічних речовин, зокрема, ізопропілового спирту.

**Постановка проблеми.** Завдання створення технологічно досконалішої, економічно доцільнішої та екологічно завершеної технології калію нітрату можна досягти використанням нової початкової сировини, зокрема відходних розчинів магнію нітрату, які утворюються в процесі перероблення вторинних розчинів аргентуму нітрату у порошок срібла контактним осадженням магнієм [3]. Для з'ясування можливості застосування розчинів магнію нітрату і твердого калію хлориду необхідним є визначення технологічних показників їх конверсії з подальшим висолюванням утвореного калію нітрату у тверду фазу ізопропіловим спиртом.

**Мета роботи** – визначити ступені конверсії початкових реагентів у процесі їх конверсії, склад і вихід одержаного добрива на стадії висолювання.

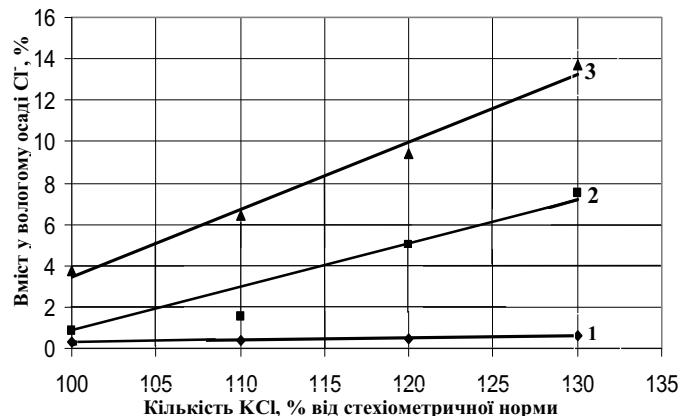
**Методика виконання досліджень.** Для досліджень готували водний розчин магнію нітрату, концентрацію якого змінювали в межах 10...30 %. До приготованого розчину додавали необхідну кількість твердого калію хлориду. Стхіометричну норму калію хлориду розраховували за рівнянням реакції



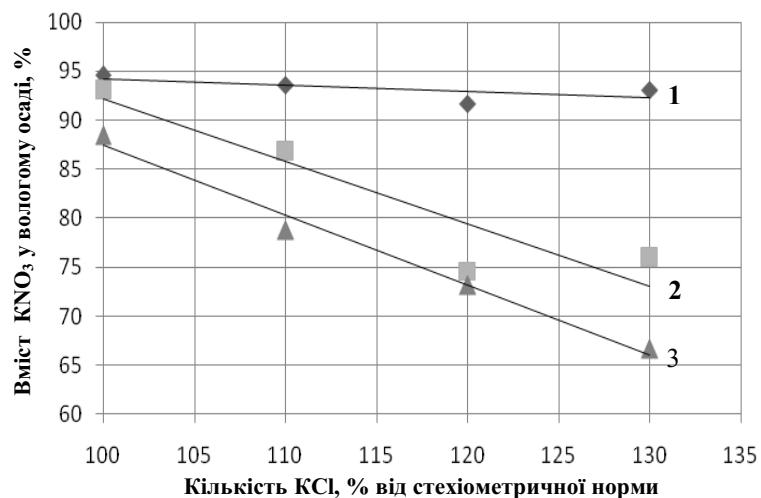
Використовували також 10...30 %-й надлишок цього реагента стосовно стхіометричної норми. Після перемішування реагентів протягом 30 хв на лабораторному струшувачі типу WU-2 за звичайної температури до реакційної маси додавали суміш ізопропілового спирту з водою, яка містила 86 мас. %  $C_3H_7OH$  і 14 мас. %  $H_2O$ , і знову перемішували протягом 40 хв. Масове співвідношення між реакційною масою і водно-спиртовою сумішшю змінювали у межах 1:1...1:2,5. Одержану суспензію розділяли на лабораторному вакуум-фільтрі. У відфільтрованому осаді визначали вміст  $Cl^-$  меркурометричним методом [5] та  $K^+$ -методом полум'яної фотометрії [6]. Вихід продукту розраховували за обома реагентами та стосовно теоретичного.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Одержані експериментальні дані свідчать, що у разі використання початкових розчинів, які містять 20 і 30 %  $Mg(NO_3)_2$ , із збільшенням кількості доданого калію хлориду понад 120 % від його стхіометричної норми вміст  $Cl^-$  в одержаному продукті після сушіння перевищуватиме допустиме для безхлоридних добрив значення (> 5 %) (рис. 1), а вміст основної речовини, навпаки, не відповідатиме вимогам (рис. 2). Як бачимо, збільшення вмісту магнію нітрату в початковому розчині понад 20 % призводить до істотного збільшення вмісту  $Cl^-$  в одержаному продукті навіть за використання стхіометричної норми калію хлориду. Використання початкового розчину низької концентрації (10 %  $Mg(NO_3)_2$ ), незважаючи на

одержання кінцевого продукту високої чистоти, буде пов'язане з необхідністю перероблення великих обсягів маточних розчинів, що, безумовно, спричинить підвищення енергетичних витрат на здійснення процесу. Відтак необхідною концентрацією початкового розчину необхідно вважати 20 %  $Mg(NO_3)_2$ .



*Рис. 1. Залежність вмісту Cl⁻ в одержаному продукті (%) від кількості доданого твердого KCl (% від стехіометричної норми) до розчинів магнію нітрату різної концентрації (mas. %): 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30*



*Рис. 2. Залежність вмісту KNO₃ в одержаному продукті (%) від кількості доданого твердого KCl (% від стехіометричної норми) до розчинів магнію нітрату різної концентрації (mas. %): 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30*

Результати досліджень показали, що вихід калію нітрату в тверду фазу лінійно зростає із збільшенням кількості доданого висолювача – суміші ізопропілового спирту з водою (рис. 3). Однак високі значення цього співвідношення ( $P:B > 1:2$ ) спричиняють необхідність подальшої утилізації великих обсягів маточного розчину, а відтак підвищені енерговитрати. Тому необхідним значенням цього чинника вважаємо масове співвідношення між реагентами і висолювачем, що дорівнює 1:2.

Ступінь конверсії магнію нітрату та вихід продукту стосовно теоретичного незначно зростають із введенням 10 %-го надлишку калію хлориду, а з подальшим збільшенням його кількості – істотно зменшуються (рис. 4), що свідчить про те, що надлишкова кількість KCl фактично не бере участі в процесі конверсії і не дає змоги змістити рівновагу реакції (2.1) вправо. Одержані залежності переконливо свідчать про те, що високий вихід кондиційної калійної селітри (81,20 % стосовно теоретичного) можна одержати, використовуючи стехіометричну норму калію хлориду.

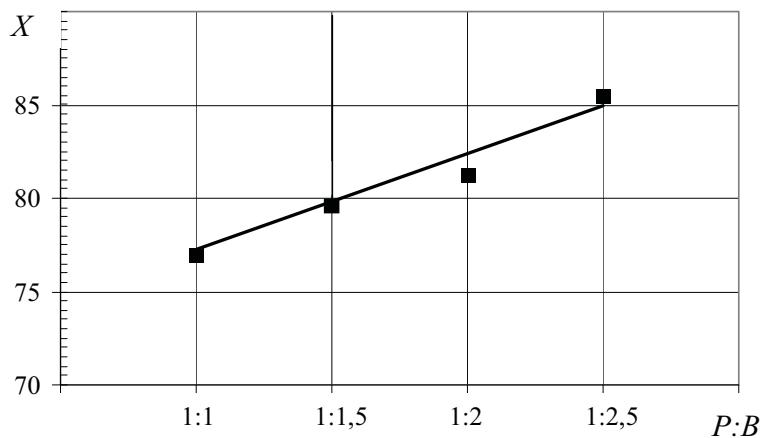


Рис. 3. Залежність виходу калійної селітри ( $X$ , %) від масового співвідношення між реагентами та висолювачем ізопропіловий спирт-вода ( $P:B$ )

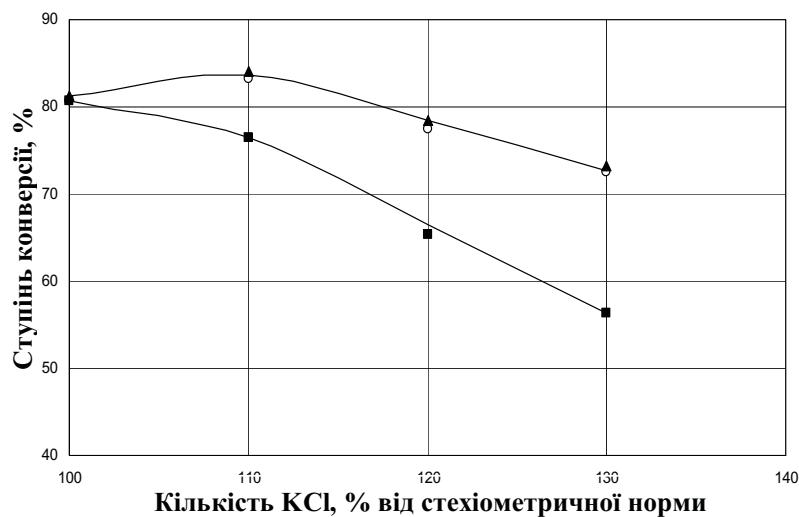


Рис. 4. Залежність ступеня конверсії (%) від кількості доданого  $KCl$  (% від стехіометричної норми) в 20 %-му розчині магнію нітрату:  
■ – за калієм хлоридом; ○ – за магнієм нітратом; ▲ – стосовно теоретичного

**Висновки:** 1. Оптимальними умовами процесу одержання калійної селітри конверсією магнію нітрату калію хлоридом з подальшим висолюванням одержаного продукту додаванням ізопропілового спирту є такі: кількість калію хлориду – стехіометрична; вміст  $Mg(NO_3)_2$  в початковому розчині – 20 мас. %; масове співвідношення між проконвертованим розчином і сумішшю ізопропіолового спирту з водою – 1:2.

2. Ступінь вилучення калію нітрату у тверду фазу, досягнутий в оптимальних умовах здійснення процесу, дорівнює 81,20 %. Одержаній продукт після промивання і сушіння містить (%):  $KNO_3$  – не менше 99,85; хлоридів у перерахунку на  $NaCl$  – не більше 0,03;  $H_2O_{\text{ріп}}$  – не більше 0,1, і відповідає вимогам ГОСТ 19790-74 до технічної калійної селітри марки В.

Одержані дані будуть використані нами в розробленні технологічного режиму і технологічної схеми процесу перероблення розчинів магнію нітрату у калійну селітру.

1. Заявка 2630098. Франція. MKU<sup>4</sup> C 01D 9/04; B 01D 9/100. *Procede d'obtention de nitrate de potassium a partir de chlore de potassium et d'acide nitrique /Portela Luis Sobrino; Ubion explosivosrio tinto SA. – №8904071; Заявл. 29.03.89; Опубл. 20.10.89. 2. Опытно-промышленная отработка нового процесса получения калиевой селитры / В.И. Федоров, С.Л. Мачула, В.М. Писный, Б.И. Мельников //Хім. пром-сть України. – 2000. – №5. – С. 14–20. 3. Перекупко Т.В., Мудрий О.О.*

*Вплив температури на процес контактного осадження срібла на магнієвій стружці // Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2009. – №644. – С.13–16. 4. Перекупко Т.В., Блажівський К.І., Гобрей С.Б., Чагринська М.М. Одержання калійної селітри взаємодією водного розчину хлориду калію з нітратною кислотою у середовищі ізопропілового спирту // Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2005. – №529. – С.13–16. 5. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. проф. Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1973. – С. 150-151. 6. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии / Пер. с англ. – М.: Мир, 1979. – С. 398–399.*

УДК 661.85; 661.52

**В.Т. Яворський, А.В. Перекупко**

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

## **ВИЗНАЧЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕСУ ХІМІЧНОГО ОСАДЖЕННЯ ГІДРОКСОКУПРУМУ (ІІ) КАРБОНАТУ**

© Яворський В.Т., Перекупко А.В., 2010

Досліджено процес хімічного осадження гідроксокупруму (ІІ) карбонату з концентрованих розчинів купруму (ІІ) нітрату і кальцинованої соди у температурному інтервалі 293...323 К за мольних співвідношень  $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  1,1 і 0,75. Показано, що процес описується кінетичним рівнянням другого порядку і відбувається у дифузійній області. Середнє значення температурного коефіцієнта процесу становить  $1,24 \pm 0,31$ , а уявна енергія активації – 11695 Дж/моль.

The process of the chemical precipitation of basic cuprum (II) carbonate from concentrated solutions of cuprum (II) nitrate and soda ash in a temperature interval 293-323 K and at molar correlations between  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  such as 1,1 and 0,7, was investigated. It is shown that a process is described kinetic equalization of the second order and takes place in a diffusion region. A average value of temperature coefficient of process is  $1,24 \pm 0,31$  and imaginary activation energy is 11695 Joule/mole.

Гідроксокупруму (ІІ) карбонат (малахіт)  $\text{Cu}(\text{OH})_2\cdot\text{CuCO}_3$  є вихідною сировиною для виробництва мідьвмісних катализаторів та багатьох інших сполук Купруму (ІІ) (кобальту, алкоголятів, карбіду, оксиду, хлориду тощо). Україна забезпечує свої потреби у цих продуктах за рахунок імпорту, маючи достатню кількість власної мідної сировини, зокрема, брухту.

Аналіз літератури, теоретичні та експериментальні дослідження, виконані нами, дають підстави вважати, що значний практичний інтерес викликає одержання малахіту на основі концентрованих розчинів купруму (ІІ) нітрату і кальцинованої соди.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Наші попередні дослідження спрямовані на розроблення нової технології малахіту на основі розчинів купруму (ІІ) нітрату і кальцинованої соди [1-3].

**Постановка проблеми.** Для інтенсифікації основної стадії – хімічного осадження гідроксокупруму (ІІ) карбонату необхідно знати кінетичні характеристики цього процесу (область перебігу, константи швидкості за різних температур, температурний коефіцієнт, уявну енергію активації).

**Мета роботи** – визначити кінетичні характеристики процесу хімічного осадження гідроксокупруму (ІІ) карбонату з розчинів купруму (ІІ) нітрату кальцинованою содою.