

Т.В. Перекупко, Х.І. Грухола, А.В. Перекупко
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

СТВОРЕННЯ НОВОГО ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ ПОВНОГО ПЕРЕРОБЛЕННЯ РОЗЧИНУ СТЕБНИЦЬКОГО ХВОСТОСХОВИЩА У КОНДИЦІЙНІ ПРОДУКТИ – НАТРІЮ ХЛОРИД І БІШОФІТ

© Перекупко Т.В., Грухола Х.І., Перекупко А.В., 2013

Наведено розроблений на підставі виконання комплексу експериментальних досліджень новий технологічний процес повного перероблення розчину Стебницького хвостосховища, який передбачає використання стандартного обладнання та дає змогу одержати два кондиційних продукти (натрію хлорид і бішофіт), а також калійно-магнієве добриво – калімагnezію. Циклічне використання органічного екстрагента в процесі дає змогу різко знизити матеріальні витрати на перероблення розчину хвостосховища і забезпечує екологічну завершеність технологічного процесу.

Ключові слова: хвостосховище, розчин, випарювання, екстрагування, ізопропіловий спирт, натрію хлорид, калімагnezія, бішофіт.

In this article the new technological process of complete processing of solution Stebnik's tailings on the basis a complex experimental researches, which involves the use of standard equipment, is developed. It enables to get two conditioned products (sodium chloride and bishofit) and potassium-magnesium fertilizer. The cyclic using of organic extractant in the process enables dramatically reduce material costs of processing tailings solution and provides ecological completeness of the process.

Key words: tailings, solution, evaporation, extraction, isopropyl alcohol, sodium chloride, potassium-magnesium, bishofit.

Відхідні розчини хвостосховищ калійних виробництв Прикарпаття є джерелом дешевої сировини для одержання натрію хлориду, солей калію і магнію, тобто повне перероблення цих розчинів може забезпечити сільське господарство і промисловість України необхідною продукцією вітчизняного виробництва.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У наших попередніх публікаціях [1–4] наведено результати досліджень повного перероблення розчину Стебницького хвостосховища в кондиційні продукти – натрію хлорид і бішофіт. Визначено оптимальні умови здійснення випарювання розчину під атмосферним тиском з кристалізацією натрію хлориду, його промивання від домішок насиченим розчином натрію хлориду, подальшого випарювання розчину під вакуумом з виділенням у тверду фазу суміші солей, екстрагування магнію хлориду з одержаної суміші солей водним розчином ізопропілового спирту, кристалізації бішофіту $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Показано, що одержаний натрію хлорид відповідає показникам чинного ГОСТ Р 51574-2000 [5] до харчової кухонної солі вищого гатунку або гатунку “екстра” залежно від повноти промивання продукту від домішок.

Доведено, що застосування екстрагента селективної дії – 88 % водного розчину ізопропілового спирту дає змогу повністю вилучити з одержаної в процесі випарювання суміші солей магнію хлорид. У твердому залишку при цьому утворюється шеніт, після сушіння якого одержали калійно-магнієве добриво, яке містить (в розрахунку на суху речовину, мас. %): K_2O 21,43; MgO 8,62; Cl 21,11. Після відгонки з розчину ізопропілового спирту, який можна використовувати в процесі циклічно, кристалізується забруднений домішками бішофіт. Повторне екстрагування магнію хлориду з одержаного

бішофіту за допомогою 88 % водного розчину ізопропілового спирту і подальша відгонка його з розчину супроводжується кристалізацією продукту, що відповідає за якістю вимогам чинних ТУ 2152-042-00203275-2006 [6] до технічного бішофіту.

Постановка проблеми. Розроблення нового технологічного процесу повного перероблення розчину Стебницького хвостосховища є своєчасним та актуальним завданням, виконання якого спрямоване не лише на ресурсо-, енергозбереження та екологічну безпеку в регіоні Прикарпаття, а й на забезпечення народного господарства України цінними продуктами вітчизняного виробництва – натрію хлоридом і бішофітом.

Мета роботи. Метою роботи є розроблення технологічного процесу повного перероблення розчину Стебницького хвостосховища в кондиційні продукти – натрію хлорид і бішофіт.

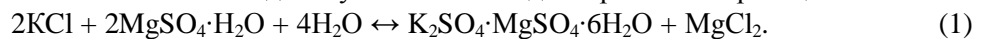
Методика виконання досліджень. У дослідженнях використовували розчин Стебницького хвостосховища, відібраний на глибині 4 м південної ділянки, такого складу (мас. %): Mg^{2+} 3,57; Na^+ 4,03; K^+ 2,37; Cl^- 15,66; SO_4^{2-} 4,46 і H_2O 69,91. У ході досліджень було виконано кілька серій експериментів, які відповідали окремим стадіям перероблення вихідного розчину.

У першій серії досліджень для визначення можливості виділення окремих солей в тверду фазу розчин випарювали до різних ступенів випарювання на стандартній лабораторній установці для перегонки за атмосферного тиску. У процесі випарювання контролювали температуру пари, температуру кипіння розчину та об'єм конденсату, який збирали в градуйованому збірнику. Ступінь випарювання розраховували як відношення маси відігнутого конденсату до маси початкового розчину у відсотках. Суспензію після випарювання розділяли на лабораторному вакуум-фільтрі способом “гарячого” фільтрування, коли температура термостатованої лійки Бюхнера дорівнювала температурі суспензії. В одержаних розчинах і твердих фазах визначали вміст K^+ і Na^+ методом фотометрії полум'я [7], Mg^{2+} - комплексометричним титруванням у присутності твердого індикатора хромогену чорного, Cl^- - меркуриметричним методом у присутності змішаного індикатора дифенілкарбазону з бромфеніловим синім [8]. Вміст SO_4^{2-} в твердих і рідких фазах визначали як різницю між сумою еквівалентів катіонів (K^+ , Na^+ і Mg^{2+}) та еквівалента аніона Cl^- .

У другій серії досліджень після випарювання розчину за атмосферного тиску на 29 % і відділення осаду натрію хлориду, відфільтрований розчин складу (мас. %): Mg^{2+} 4,62; Na^+ 4,03; K^+ 3,06; Cl^- 15,89; SO_4^{2-} 5,89; H_2O 66,51, продовжували випарювати для виділення в тверду фазу суміші солей, а саме: натрію і калію хлориду, магнію сульфату моногідрату $MgSO_4 \cdot H_2O$ і бішофіту $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Оскільки відомо [9], що за температури розчину понад $116,7^\circ C$ в тверду фазу виділяється суміш кристалогідратів – $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ і $MgCl_2 \cdot 4H_2O$, то для зниження температури кипіння розчину і кристалізації магнію хлориду у формі бішофіту випарювання здійснювали під вакуумом $(0,76 \pm 0,02) \cdot 10^5$ Па. Після охолодження випареного розчину утворену тверду кристалічну фазу відділяли від маточного розчину на лабораторному вакуум-фільтрі і виконували хімічний аналіз одержаних фаз вищезазначеними методами.

Метою третьої серії досліджень було екстрагування бішофіту з одержаної суміші солей, яка містила (мас. %): $NaCl$ 22,08; KCl 19,05; $MgSO_4 \cdot H_2O$ 30,30; $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 19,83 і $H_2O_{гир}$ 8,94, за допомогою селективного водно-органічного екстрагента – 86–88 %-го водного розчину ізопропілового спирту. У цьому екстрагенті розчинність бішофіту є найбільшою з усіх зазначених солей, тому він вилучався у рідку фазу, а в осаді залишалися натрію і калію хлорид та магнію сульфат моногідрат. У досліджах масове співвідношення між осадом суміші солей та екстрагентом (Т:Р) змінювали в межах 1:2,5–1:10. Екстрагування здійснювали додаванням розрахованої кількості екстрагента до певної маси твердої суміші солей вищезазначеного складу в умовах інтенсивного перемішування суміші на лабораторному апараті для струшування типу WU-2 протягом 30 хв, після чого розділяли суміш на лабораторному вакуум-фільтрі і виконували хімічний аналіз відфільтрованого осаду і розчину вищезазначеними методами.

Виконані матеріальні баланси процесу екстрагування за окремими солями дали змогу зробити висновок, що в розчин переходить додаткова кількість магнію хлориду, який утворюється внаслідок конверсії між компонентами вихідної суміші солей згідно з рівнянням реакції



При цьому в тверду фазу виділяється шеніт $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, кількість якого в твердому залишку після екстрагування зростає із збільшенням співвідношення Т:Р. За Т:Р = 1:10 утворюється залишок, після сушіння якого одержали калійно-магнієве добриво, що містить (у розрахунку на суху речовину, мас. %): K_2O 21,43; MgO 8,62; Cl 21,11.

Відфільтровану рідку фазу після екстрагування подавали на відгонку з неї ізопропілового спирту. Відгонку здійснювали за атмосферного тиску в стандартній лабораторній установці для перегонки і вважали закінченою, коли температура парів перевищувала 80,3 °С. Вимірювали густину відігнутого конденсату, за якою визначали вміст ізопропілового спирту в ньому [9]. Під час відгонки ізопропілового спирту в тверду фазу кристалізувався бішофіт, забруднений домішками NaCl , KCl і MgSO_4 .

Метою наступної серії досліджень було одержання кондиційного продукту із забрудненого домішками бішофіту, виділеного в тверду фазу в попередній серії досліджень, вміст домішок в якому не відповідає вимогам чинних технічних умов на цей продукт. Для цього бішофіт, забруднений домішками, подавали на повторну екстракцію, яку здійснювали за методикою, аналогічною до вищеописаної. Під час відгонки ізопропілового спирту в тверду фазу кристалізувався осад, який повністю відповідає вимогам [6].

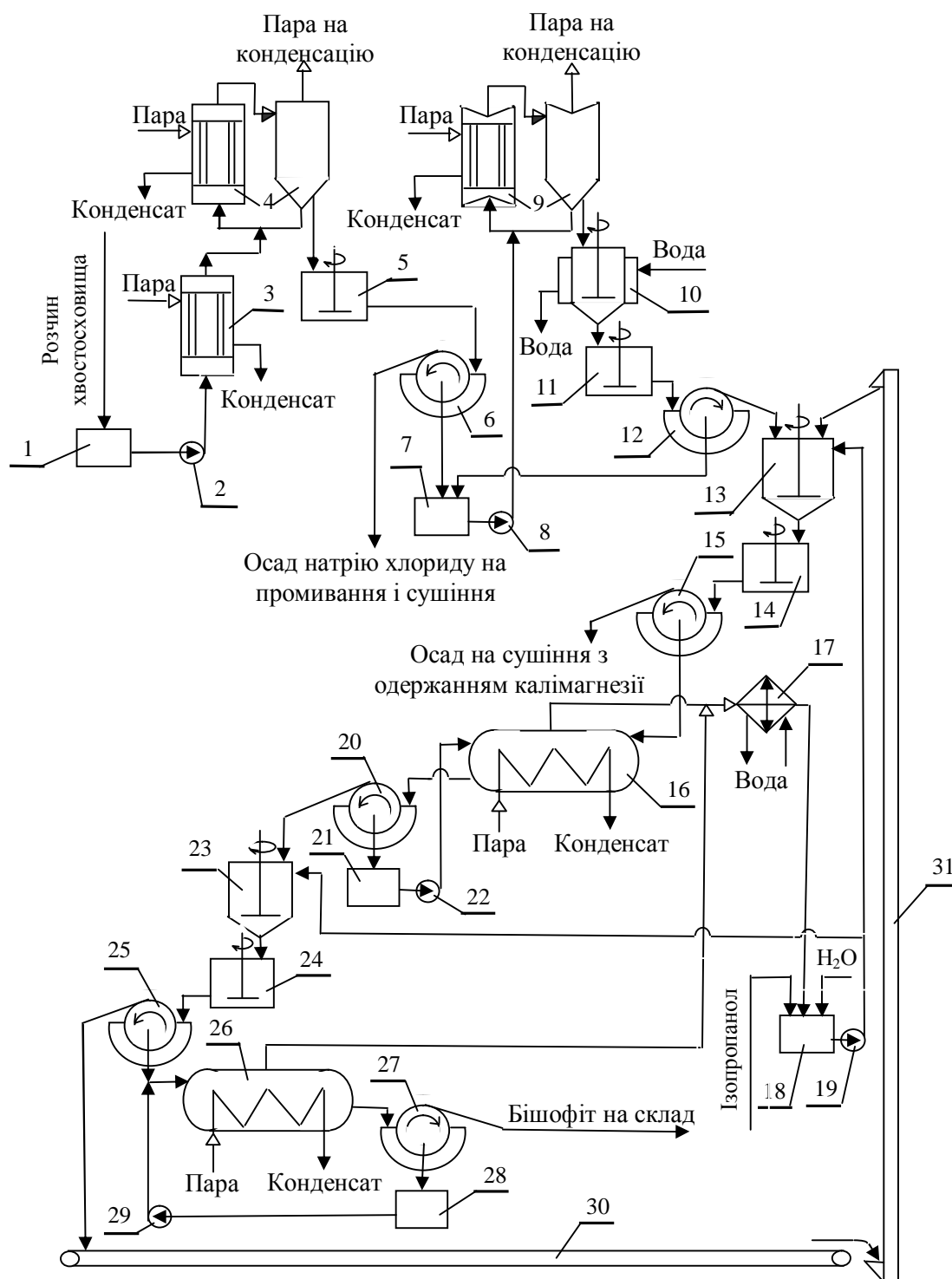
Результати досліджень та їх обговорення. Аналіз та узагальнення результатів досліджень показали, що технологічна схема повного перероблення розчину Стебницького хвостосховища повинна складатися з таких стадій:

- 1) випарювання розчину під атмосферним тиском з кристалізацією натрію хлориду, його відділення від розчину, промивання від домішок насиченим розчином натрію хлориду і сушіння;
- 2) подальше випарювання розчину під вакуумом, охолодження випареного розчину з кристалізацією суміші солей, їх відділення від розчину і повернення останнього на випарювання;
- 3) екстрагування магнію хлориду з одержаної суміші солей 88 % водним розчином ізопропілового спирту, фільтрування рідкої фази від твердого залишку, сушіння останнього з одержанням калійно-магнієвого добрива – калімагnezії;
- 4) відгонка парів ізопропілового спирту і води з відфільтрованої рідкої фази з їх подальшою конденсацією і поверненням на стадію 3;
- 5) відділення бішофіту, забрудненого домішками, від розчину, який повертають на стадію 4;
- 6) повторне екстрагування магнію хлориду з одержаного бішофіту 88 % водним розчином ізопропілового спирту, фільтрування рідкої фази від твердого залишку, який повертають на стадію 3;
- 7) відгонка парів ізопропілового спирту і води з відфільтрованої рідкої фази з їх подальшою конденсацією і поверненням на стадію 6;
- 8) відділення кондиційного бішофіту від розчину, який повертають на стадію 7.

Розроблену технологічну схему повного перероблення розчину Стебницького хвостосховища з одержанням кондиційного натрію хлориду і бішофіту зображено на рисунку, згідно з яким розчин хвостосховища, що містить (мас. %): Mg^{2+} 3,57; K^+ 2,37; Na^+ 4,03; Cl 15,66; SO_4^{2-} 4,46; H_2O 69,91, із збірника 1 насосом 2 подають у теплообмінник 3, де нагрівають до температури кипіння розчину 107 °С. Нагрітий розчин надходить у циркуляційний контур випарного апарата 4 з природною циркуляцією і винесеною граючою камерою. У випарному апараті, що працює під атмосферним тиском, відбувається випарювання води з розчину, при цьому він концентрується на 29 %, а в тверду фазу випадає натрію хлорид. Випарену з розчину водяну пару подають на конденсацію, а утворена суспензія через проміжну ємність з мішалкою 5 стікає у корито барабанного вакуум-фільтра 6. Відфільтрований осад натрію хлориду, забрудненого домішкою калію хлориду, подають на промивання і подальше сушіння з одержанням кондиційного продукту, що відповідає вимогам чинного ГОСТ Р 51574-2000 [4] до харчової кухонної солі.

Відфільтрований розчин стікає у збірник 7, звідки насосом 8 надходить у циркуляційний контур вакуум-випарного апарата 9. Випарену з розчину водяну пару подають на конденсацію.

Випарений розчин із сепаратора випарного апарата 9 стікає у кристалізатор 10, який оснащений мішалкою та охолоджувальною водяною оболонкою. Унаслідок охолодження розчину відбувається кристалізація суміші солей, яка містить (мас. %): NaCl 24,3-24,8; KCl 13,6-13,7; леоніту $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ 13,3-13,8; кізериту $MgSO_4 \cdot H_2O$ 19,2-21,0; бішофіту 18,3-21,0; $H_2O_{гир}$ 7,8-8,8.



Принципова технологічна схема повного перероблення розчину Стебницького хвостосховища з одержанням кондиційного натрію хлориду і бішофіту:

- 1, 7, 18, 21, 28 – збірники; 2, 8, 19, 22, 29 – насоси; 3 – теплообмінник; 4, 9 – випарні апарати; 5, 11, 14, 24 – проміжні збірники з мішалками; 6, 12, 15, 20, 25, 27 – барабанні вакуум-фільтри; 10 – кристалізатор з охолоджувальною оболонкою; 13, 23 – екстрактори; 16, 26 – розгінні баки; 17 – конденсатор; 30 – транспортер; 31 – елеватор

Утворену суспензію через проміжну ємність з мішалкою 11 подають для розділення на барабанний вакуум-фільтр 12. Відфільтрований розчин стікає у збірник 7 і насосом 8 повертається у гріючу камеру вакуум-випарного апарата 9 разом із свіжим розчином.

Ізопропіловий спирт і воду подають у ємність 18 для приготування екстрагенту, що містить 86–88 мас. % спирту. Приготований екстрагент насосом 19 подають в екстрактор першого ступеня 13, куди з вакуум-фільтра 12 подають відфільтрований осад солей. Масове співвідношення між твердою фазою та екстрагентом становить 1:10. В екстракторі 13 протягом 30 хв відбувається екстрагування магнію хлориду з суміші солей вищезазначеного складу. Одночасно внаслідок перебігу реакції конверсії між компонентами початкової суміші солей (1) відбувається утворення шеніту, який залишається в твердій фазі, а в розчин переходить додаткова кількість магнію хлориду.

Суспензію з екстрактора 13 через проміжну ємність з мішалкою 14 подають для розділення на барабанний вакуум-фільтр 15. Відфільтровану тверду фазу, що містить (мас. %): $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ 69,38; NaCl 27,87; KCl 1,50, подають на сушіння з одержанням калімагnezії, що містить у розрахунку на суху речовину (мас. %): K_2O 21,43; MgO 8,62; Cl 21,11, а розчин стікає у розгінний куб 16 для відгонки парів ізопропілового спирту і води. Під час відгонки ізопропілового спирту і води з розчину кристалізується бішофіт. Газоподібна суміш ізопропанол-вода надходить у поверхневий конденсатор 17, де конденсується внаслідок охолодження водою. Сконденсований 88 %-й розчин ізопропілового спирту стікає в ємність 18 для приготування початкового екстрагенту.

Суспензію бішофіту із розгінного куба 16 подають для розділення на барабанний вакуум-фільтр 20. Відфільтрований розчин через збірник 21 насосом 22 повертають у розгінний куб 16. Відфільтрований бішофіт, який містить у розрахунку на суху речовину (мас. %): $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 79,92; $MgSO_4 \cdot H_2O$ 7,09; KCl 4,33; NaCl 8,66, не відповідає за чистотою вимогам до цього продукту, тому його подають на повторне екстрагування в екстрактор другого ступеня 23. Екстрагентом слугує 86–88 % водний розчин ізопропілового спирту, який надходить в екстрактор з ємності 18. Масове співвідношення між твердою фазою та екстрагентом становить 1:2,5. В умовах перемішування фаз в екстракторі 23 протягом 30 хв відбувається екстрагування магнію хлориду в рідку фазу з бішофіту зазначеного складу.

Суспензія з екстрактора 23 через проміжну ємність з мішалкою 24 стікає в корито барабанного вакуум-фільтра 25. Відфільтрований твердий залишок солей, що містить (мас. %): NaCl 35,26; $MgSO_4 \cdot H_2O$ 9,02; каїніту 43,37; KCl 8,54; вологи 3,81, транспортером 30 та елеватором 31 повертають на екстрагування в екстрактор першого ступеня 13. Відфільтрований розчин стікає у розгінний куб 26 для відгонки парів ізопропілового спирту і води. Під час відгонки ізопропілового спирту з розчину кристалізується бішофіт. Суспензію бішофіту із розгінного куба 26 подають для розділення на барабанний вакуум-фільтр 27. Відфільтрований розчин через збірник 28 насосом 29 повертають у розгінний куб 26. Відфільтрований бішофіт містить у розрахунку на суху речовину (мас. %): $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 99,12; KCl 0,36; NaCl 0,52, і повністю відповідає вимогам чинних технічних умов до цього продукту [6]. Газоподібна суміш ізопропанол-вода з розгінного куба 26 надходить у поверхневий конденсатор 17, де конденсується внаслідок охолодження водою. Сконденсований 88 % водний розчин ізопропілового спирту стікає в ємність 18 для приготування початкового екстрагенту.

Висновки. Одержані результати досліджень дають змогу зробити такі висновки:

1. Запропонований і розроблений технологічний процес повного перероблення розчину Стебницького хвостосховища, який передбачає використання стандартного обладнання та дає змогу одержати два кондиційних продукти (натрію хлорид і бішофіт), а також калійно-магнієве добриво – калімагnezію.

2. Циклічне використання органічного екстрагенту в процесі дає змогу різко знизити матеріальні витрати на перероблення розчину хвостосховища і забезпечує екологічну завершеність технологічного процесу.

1. *Перекупко Т.В. Дослідження процесу випарювання розчину хвостосховища калійного виробництва / Т.В. Перекупко, Х.І. Грухоло // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". – №726. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2012. – С. 32–34.* 2. *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. śđ. – Łódź, 2012. – S. 27–29.

3. 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.

4. 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. śđ. – Roznan, 2012. – S. 42–44.

5. ГОСТР 51574-2000. Соль поваренная пищевая. Технические условия. – М.: Госстандарт России, 2005. – 15 с.

6. Бишофит (магний хлористый) технический: ТУ 2152-042-002032752006. http://www.flevel.ru/materials/materials_bishofit/bishofit/.

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

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

9. Справочник химика: В 7 т. / Главный редактор Т.П.Никольский. – Т. 3. – М.; Л.: Химия, 1964. – 1168 с.

УДК 661.832(088.8)

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

ЕКСТРАГУВАННЯ ХЛОРИДІВ ІЗ СУМІШІ ХЛОРИДНИХ І СУЛЬФАТНИХ СОЛЕЙ ЗАСТОСУВАННЯМ ЕТАНОЛУ

© Блажівський К.І., Перекупко Т.В., Максимович І.Є., 2013

Досліджено екстрагування хлоридів із суміші сульфатно-хлоридних солей водно-органічним екстрагентом на основі етанолу. Встановлено, що за співвідношень Т:Р = 1:2 і концентрації етанолу в екстрагенті 50 мас. % можна з задовільним виходом отримувати безхлоридний продукт, який відповідає вимогам до калімагнезії.

Ключові слова: екстракція, хлориди, етанол, безхлоридне добриво.

In this article the extraction of chloride from a mixture of sulfate-chloride salts by aqueous organic extractant with ethanol was investigated. It is found that using of the ratio of T:P = 1:2 and the concentration of ethanol in the extractant 50 wt. % can get a satisfactory yield chlorine-free product that meets to potassium-magnesium.

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

Постановка проблеми. Полімінеральні калійні руди та тверді відходи калійних виробництв є багатоконпонентними системами, які містять мінерали сульфатного, хлоридного та змішаного типів. Перероблення цієї сировини супроводжується утворенням виробничих розчинів, із яких складно отримати окремі солі методами ізо- чи політермічної кристалізації. Зазвичай кристалізуються суміші, розділення яких є багатостадійним та енерговитратним процесом.

Одним із можливих напрямів вирішення цієї проблеми є застосування органічних екстрагентів селективної дії (спиртів, кетонів, амінів) для розділення зазначеної сировини на окремі солі з подальшим їх переробленням у кінцеві продукти – безхлоридні калійні добрива, натрію хлорид, солі магнію тощо.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У попередніх дослідженнях було з'ясовано, що для екстрагування хлоридних мінералів із полімінеральної калійної руди можна використовувати водно-