

К.И. Блаживский, И.Е. Максимович, А.В. Перекупко // *Materiały Międzynarodowej Naukowo-Praktycznej Konferencji "Postępow 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/](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-

органічний розчинник на основі ізопропілового спирту [1]. За концентрації спирту у розчиннику 50 мас. % і співвідношенні Т:Р = 1:(2,5...3) утворюється практично безхлоридний продукт.

Ефективним екстрагентом хлоридів із галіто-лангбейнітового залишку після розчинення руди виявився 32 % водний розчин хлориду моноетаноламонію, який дає змогу одержувати низькохлоридний лангбейнітовий концентрат [2]. За температури 20 °С і масового співвідношення Т:Р = 1:3 ступінь вилучення натрію хлориду в рідку фазу становить понад 97 %, а вихід концентрату – 40 % за масою.

Серед органічних реагентів, придатних для виділення хлоридних солей з їх сумішей із сульфатними, значний інтерес становить етанол (поширений, нетоксичний, легко регенерується). Для розроблення нових технологій безхлоридних добрив чи інших чистих продуктів необхідно ґрунтовно дослідити вплив параметрів зазначеного процесу на вихід і якісний склад продуктів.

**Метою роботи** є визначення умов одержання безхлоридного калійно-магнієвого добрива із суміші калію, магнію та натрію сульфатів і хлоридів застосуванням етаноло-водного екстрагента.

**Експериментальна частина.** У дослідженнях використовували суміш калійно-магнієвих солей складу (мас. %):  $K^+$  12,80;  $Na^+$  9,27;  $Mg^{2+}$  4,29;  $Cl^-$  16,59;  $SO_4^{2-}$  29,58 і  $H_2O$  27,47 або в перерахунку на мінерали (мас. %): галіт  $NaCl$  23,56; сильвін  $KCl$  4,84; шеніт  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$  52,84; епсоміт  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  11,14;  $H_2O_{гир}$  7,62. Для селективного екстрагування хлоридів із цієї суміші застосували водно-органічний розчинник на основі етилового спирту.

Досліди виконували у такій послідовності. Зважені порції сольової суміші розкладали у плоскодонні колби з притертими корками, доливали відповідну кількість екстрагента і перемішували на універсальному струшувачі типу WU-4 протягом 30 хв. Після відстоювання суспензію розділяли на вакуум-фільтрі, зважували рідку і тверду фази та виконували їх повний хімічний аналіз.

За результатами аналізів обчислили вихід продукту (у %):

- за масою одержаної солі відносно початкової маси суміші;
- за  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  (як відношення мас зазначених компонентів у продукті і в початковій суміші).

У дослідах вивчали вплив масового співвідношення між початковою сумішшю та екстрагентом в інтервалі Т:Р = 1:(1...3) та вмісту етанолу в екстрагенті (30...60 мас. %) на вихід і склад одержаного продукту.

**Результати досліджень.** Результати експериментів наведені у табл. 1.

Таблиця 1

**Хімічний склад продуктів, одержаних за різних умов екстрагування**

Позначення продукту	Т:Р	Вміст етанолу в екстрагенті, мас. %	Склад продукту, мас. %					
			$K^+$	$Na^+$	$Mg^{2+}$	$Cl^-$	$SO_4^{2-}$	$H_2O$
O <sub>1</sub>	1:1	50	16,11	5,20	4,28	7,97	36,77	29,67
O <sub>2</sub>	1:1,5		17,76	5,77	3,91	3,35	44,79	24,42
O <sub>3</sub>	1:2,5		18,07	6,56	3,16	1,15	46,84	24,22
O <sub>4</sub>	1:3		17,53	5,38	3,85	0,73	47,00	25,51
O <sub>5</sub>	1:2	30	18,62	3,03	4,73	0,94	46,62	26,06
O <sub>6</sub>	1:2	40	18,01	4,10	4,10	0,88	45,71	27,20
O <sub>7</sub>	1:2	50	17,92	6,33	3,69	1,54	47,74	22,78
O <sub>8</sub>	1:2	60	19,10	8,86	3,14	4,80	47,89	16,21

Із них видно, що за концентрації етанолу 50 % і співвідношеннях Т:Р = 1:(1...1,5) відбувалося недостатнє екстрагування хлоридів. Безхлоридне добриво (із вмістом хлорид-іонів менше 3 %) для такої концентрації екстрагента можна отримати за масових співвідношень Т:Р = 1:(2...3). За

співвідношення Т:Р = 1:2 безхлоридний продукт утворювався за вмісту етанолу в екстрагенті менше 60 %.

Із зменшенням значень Т:Р та вмісту етанолу в екстрагенті спостерігали непропорційну зміну концентрацій  $\text{Na}^+$  і  $\text{Cl}^-$  у продуктах екстрагування. Хоча, із врахуванням того, що основною хлоридною сіллю є  $\text{NaCl}$ , очікували протилежного. Для з'ясування зазначеного явища за результатами хімічних аналізів розраховували мінеральний склад продуктів (табл. 2).

Таблиця 2

**Мінеральний склад продуктів екстрагування**

Позначення продукту	Склад у розрахунку на суху речовину, мас. %				
	Галіт	Глазерит	Шеніт	Арканіт	Тенардит
O <sub>1</sub>	14,71	0,48	79,33	5,48	-
O <sub>2</sub>	5,94	15,82	69,64	-	8,60
O <sub>3</sub>	2,11	24,95	58,23	-	14,70
O <sub>4</sub>	1,31	15,93	69,57	-	13,19
O <sub>5</sub>	1,63	10,17	82,48	-	5,72
O <sub>6</sub>	1,59	15,04	74,58	-	8,79
O <sub>7</sub>	2,71	18,34	65,24	-	13,71
O <sub>8</sub>	8,09	26,10	53,19	-	12,62

*Примітка:* глазерит  $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ ; арканіт  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; тенардит  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Розрахунки показали, що порівняно з початковим складом у сольових сумішах унаслідок екстракції зникли епсоміт, сильвін та основна частина галіту, тою чи іншою мірою збільшився вміст шеніту. Водночас крім початкових мінералів, з'явилися нові – глазерит, тенардит та арканіт, при цьому вміст перших двох зростає із збільшенням кількості етанолу, введеного на екстракцію. Така зміна мінерального складу зумовлена конверсійними процесами, що відбуваються між розчиненими компонентами системи у водно-органічному середовищі. Зокрема, калію і натрію хлориди взаємодіють з магнію сульфатом з утворенням  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (осад O<sub>1</sub>),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і глазериту  $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$  (решта осадів). Зазначене призводить до збагачення продукту за  $\text{K}^+$  та  $\text{Na}^+$  і збіднення за  $\text{Mg}^{2+}$ .

За одержаними результатами експериментів обчислили виходи продуктів екстрагування (табл. 3).

Таблиця 3

**Вихід продуктів екстрагування**

Позначення продукту	Вихід, %		
	за масою	за $\text{K}^+$	за $\text{Mg}^{2+}$
O <sub>1</sub>	72,4	91,12	72,23
O <sub>2</sub>	62,8	87,14	57,24
O <sub>3</sub>	60,4	85,27	44,49
O <sub>4</sub>	60,0	82,17	53,85
O <sub>5</sub>	50,8	73,90	56,01
O <sub>6</sub>	55,3	77,81	52,85
O <sub>7</sub>	61,0	85,40	52,47
O <sub>8</sub>	61,7	92,07	45,16

Із них видно, що вихід продуктів за масою істотно збільшувався із збільшенням концентрації етанолу в екстрагенті від 30 до 50 % і незначно змінювався в межах співвідношень Т:Р = 1:(1,5...3). Для цих же умов аналогічно, але більшою мірою, відбувалася зміна виходу продукту за  $\text{K}^+$ . Найвищий вихід за  $\text{K}^+$  (92 %) отримали за 60 % вмісту етанолу і Т:Р = 1:2, проте вміст  $\text{Cl}^-$  у такому продукті дещо перевищував допустиме значення (4,8 мас. %).

Оскільки збільшення кількості етанолу, введеного на екстракцію, зумовлювало посилення конверсійних процесів, наслідком чого був перехід частини  $Mg^{2+}$ -іонів у рідку фазу, то вихід продукту за  $Mg^{2+}$  зменшувався в обох серіях експериментів.

**Висновки.** 1. Екстрагуванням хлоридів із суміші хлоридних і сульфатних солей етаноловодним екстрагентом можна отримати продукт, який містить (у перерахунку на сухий, мас. %):  $K_2O$  28...29;  $MgO$  7...8;  $Si$  1,5...2 і відповідає вимогам до безхлоридної калімагнезії. Оптимальними умовами екстрагування є концентрація етанолу в екстрагенті 50 мас. % і  $T:P = 1:(2...2,5)$ .

2. Етанол проявляє селективність стосовно розчинення хлоридів, проте у його присутності в системах, що переробляють, відбувається конверсія, яка супроводжується заміною в продуктах  $Mg^{2+}$  на  $K^+$  і  $Na^+$ .

1. Перекупко Т.В., Пічка Л.І. Екстрагування хлоридних мінералів з полімінеральної калійної руди у водно-спиртовому розчиннику // Збірник наукових праць міжнар. науково-практ. конф. "Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин". Черкаси, 2004. – С. 118–119. 2. Яворський В.Т., Перекупко Т.В., Кропивницька Л.М. Нова технологія переробки галіто-лангбейнітового залишку виробництва калійних добрив // Хімічна промисловість України. – 2002. – № 6. – С. 3–7.

УДК 544,576. 544,478,13.

Р.В. Дем'янчук, В.Л. Старчевський  
Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра загальної хімії

## ЗМІНИ КРИСТАЛІЧНОЇ БУДОВИ КАТАЛІЗАТОРА $Mo_2B_5$ ПРИ ОБРОБЦІ УЛЬТРАЗВУКОМ

© Дем'янчук Р.В., Старчевський В.Л., 2013

Досліджено каталітичну активність гетерогенного каталізатора  $Mo_2B_5$ , який активували обробленням ультразвуком, для процесу епоксидування олефінів молекулярним киснем. Рентгеноструктурним методом показано, що внаслідок ультразвукової обробки кристалічна будова каталізатора змінюється. Наведені дані рентгеноструктурного аналізу.

**Ключові слова:** активація, гетерогенний каталізатор, ультразвук,  $Mo_2B_5$ , рентгеноструктурний аналіз.

**In this paper olefins epoxidation by molecular oxygen when using heterogeneous catalysts activated by ultrasonic treatment was studied. It is shown that due to ultrasonic treatment, the crystal structure of the catalyst is changed. Presented data X-ray analysis.**

**Key words:** activation, heterogeneous catalyst, ultrasound,  $Mo_2B_5$ , XRD.

**Постановка проблеми.** Реакція епоксидування олефінів молекулярним киснем є економічно обґрунтованою при високій селективності процесу. Для досягнення високої селективності процесу використовують каталітичні систем, здатні спрямувати процес в необхідний напрямок [1].

Як каталізатори для реакції епоксидування олефінів широко використовуються оксиди перехідних металів:  $CuO$ ,  $NiO$ ,  $Co_2O_3$ ,  $Co_3O_4$ ,  $V_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $MoO_3$  [2]. У роботах [1,2] показано, що перспективними також можуть бути бориди  $CrB_2$  та  $Mo_2B_5$ ,  $MoB_2$ . Каталізатори на основі боридів молібдену мають, однак, недостатню каталітичну активність і потребують її підвищення.