

Т. В. Перекупко, Х. М. КорчинськаНаціональний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ЕКСТРАГУВАННЯ ХЛОРИДІВ З ВИРОБНИЧОГО ШЕНІТУ З ОДЕРЖАННЯМ БЕЗХЛОРИДНОГО КАЛІЙНО-МАГНІЄВОГО ДОБРИВА

© Перекупко Т. В., Корчинська Х. М., 2014

Наведено результати експериментальних досліджень процесу екстрагування хлоридів з виробничого шеніту, який містить понад 15 мас. % Cl, з використанням 20–50 % водних розчинів ізопропілового спирту. Показано, що здійснення екстрагування у 30 % екстрагенті за Т: Р = 1:3 дає змогу одержати осад, який після зневоднення містить у розрахунку на суху речовину (мас. %): K₂O 32,70; MgO 9,22; Cl 0,58, і повністю відповідає вимогам чинних ТУ 6-05743160.002-94 до калімагnezії, а також вимогам до безхлоридного добрива.

Ключові слова: високохлоридний шеніт, екстрагування, ізопропіловий спирт, безхлоридна калімагnezія.

This article deals with the results of experimental studies of the extraction process of chlorides from the production schoenite that contains more than 15 wt. % Cl, using 20... 50 % of aqueous solutions of isopropyl alcohol. It is shown that the realization of extraction in 30 % extractant in ratio between solid and liquid phases that is equal 3, makes it possible to obtain a precipitate, which contains within the dry weight (wt. %): K₂O 32.70, MgO 9.22, Cl- 0.58 after dehydration, and is fully compliant with the applicable specifications 6-05743160.002-94 to potassium-magnesium and is also compliant with the requirements to the free from chloride fertilizer.

Key words: high-chloride schoenite, extraction, isopropyl alcohol, free from chloride potassium-magnesium.

Калійні добрива підвищують посухо- і морозостійкість сільськогосподарських культур, стійкість до шкідників і хвороб, сприяють повнішому засвоєнню Нітрогену і Фосфору, підвищують урожайність на 20–40 %. На міжнародному і внутрішньому ринках існує особливо високий попит на безхлоридні калійні добрива – калімагnezію і калію сульфат.

Для забезпечення необхідних умов землекористування річна потреба сільського господарства України в калійних добривах становить близько 2 млн. тонн діючої речовини (K₂O). Проте в останні роки вітчизняна промисловість виробляє їх у незначних обсягах (рис. 1). Потужні вітчизняні підприємства з виробництва сульфатних калійних добрив – Калуське та Стебницьке – тепер не працюють. Україна, володіючи потужним Прикарпатським родовищем полімінеральних калійних руд із розвіданими запасами понад 7 млрд. тонн, перетворилася із потужного виробника калійних добрив в їх експортера. Серед інших причин це значною мірою зумовлено дуже низькою якістю одержаного добрива – калімагnezії, вміст іона Хлору в якій досягав 25 %. Таке низькоякісне і неконкурентоспроможне на ринку добриво не можна вносити під хлорофобні сільськогосподарські культури, воно не відповідає сучасним вимогам агроекології.

У публікаціях [1–4] на підставі результатів експериментальних досліджень екстраційної здатності розповсюджених екстрагентів селективної дії (метанолу, етанолу, ацетону) переконливо доведено, що їх застосування дає змогу практично повністю вилучити хлориди зі суміші хлоридних

і сульфатних солей та одержати кінцевий продукт – безхлоридне калійно-магнієве добриво з високим виходом і низькими енерговитратами. Однією з важливих передумов застосування зазначених екстрагентів є також простота і повнота їх регенерації з маточних розчинів та циклічне використання в процесі [5]. Важливим також є те, що швидкість екстрагування окремих компонентів або небажаних домішок за допомогою органічних розчинників і чистота одержаного продукту значно вищі порівняно, наприклад, з перекристалізацією. З гомологічного ряду нижчих аліфатичних спиртів перспективним є ізопропіловий спирт, який має меншу токсичність порівняно з метанолом, вищу вибухо- і пожежобезпечність порівняно з іншими представниками цього ряду [6]. Крім того, відгонка ізопропілового спирту з його водних розчинів є економічно вигідною, оскільки він має значно нижчу теплоту пароутворення порівняно з водою або іншими нижчими спиртами (метиловим чи етиловим) [7].

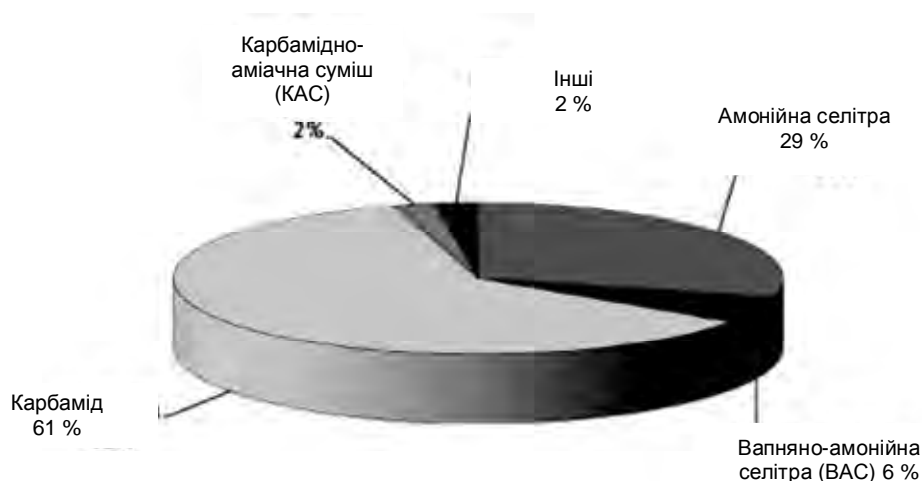


Рис. 1. Структура виробництва мінеральних добрив в Україні

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Постановка проблеми. Для розроблення нового технологічного процесу одержання безхлоридного калійно-магнієвого добрива слід визначити умови селективного екстрагування хлоридів зі суміші калію, магнію, натрію хлоридів і сульфатів, якою є високохлоридний виробничий шеніт.

Мета роботи. Метою роботи було визначення умов селективного екстрагування хлоридів з виробничого шеніту за допомогою водних розчинів ізопропілового спирту з одержанням практично безхлоридного продукту.

Методика виконання досліджень. У дослідженнях використали виробничий шеніт Калуського заводу калійних добрив, аналітично визначений іонний склад якого наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Іонний склад виробничого шеніту

Катіони	мас. %	екв./100 г	Аніони	мас. %	екв./100 г
K ⁺	12,06	0,3091	SO ₄ ²⁻	31,60	0,6583
Mg ²⁺	4,57	0,3808	Cl ⁻	15,31	0,4313
Na ⁺	9,19	0,3997			
Разом		1,0896	Разом		1,0896

Цей склад перерахували в сольовий (мас. %): NaCl – 23,37; KCl – 2,35; шеніт K₂SO₄·MgSO₄·6H₂O – 55,74; епсоміт MgSO₄·7H₂O – 12,71; H₂O_{гир} – 5,8; H₂O_{зар} – 27,27.

Екстрагування здійснювали додаванням розрахованої кількості екстрагенту до певної маси початкового шеніту вищенаведеного складу в плоскодонній колбі з притертим корком, яку поміщали на лабораторний апарат для струшування типу WU-2, де суміш інтенсивно перемішували протягом 30 хв, після чого розділяли на лабораторному вакуум-фільтрі через фільтрувальний папір “червона стрічка” і визначали окремі іони в одержаних фазах такими методами аналізу: K^+ і Na^+ – фотометрією полум'я [8], Mg^{2+} – комплексометричним титруванням у присутності твердого індикатора хромогену чорного [9], Cl^- – меркуриметричним титруванням у присутності змішаного індикатора дифенілкарбазону з бромфеніловим синім [9], SO_4^{2-} – гравіметричним методом [9]. Вміст ізопропілового спирту в початковому екстрагенті змінювали в межах 20–50 мас. %, масове співвідношення між твердою фазою й екстрагентом (Т: Р) становило 1:3. Фільтрат у разі використання екстрагенту з 40–50 % вмістом ізопропілового спирту розшаровувався на дві фази: верхню (спиртову) і нижню (водну). Вміст ізопропілового спирту в одержаних фазах визначали за методикою, наведеною в [10].

Одержані результати екстрагування наведено в табл. 2 і 3.

Таблиця 2

**Склад осадів після екстрагування за різного вмісту
ізопропілового спирту в початковому екстрагенті**

Вміст спирту в початковому екстрагенті, мас. %	Склад відфільтрованого осаду, мас. %						
	Леоніт $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$	K_2SO_4	Na	SO_4	NaCl	волога	
						H ₂ O	ізопропіловий спирт
20 71,07		14,89	7,58	0,59	4,78	1,09	
30 67,41		16,32	8,66	0,77	4,93	1,91	
40 64,81		19,81	8,75	0,82	4,75	1,06	
50 70,76		11,35	6,96	1,27	8,79	0,87	

Таблиця 3

**Склад рідких фаз після екстрагування за різного вмісту
ізопропілового спирту в початковому екстрагенті**

Вміст спирту в початковому екстрагенті, мас. %	Склад рідкої фази, мас. %						
	NaCl	KCl	K_2SO_4	Mg SO_4	Mg	Cl ₂	H ₂ O
20 5,10		-	3,26	2,57	1,34	71,44	16,29
30 5,62		-	2,30	1,95	1,04	64,21	24,88
40	Водна фаза						
	8,09	-	2,87	4,97	-	68,87	15,20
	Спиртова фаза						
	2,06	0,62	0,39	-	2,12	35,81	59,00
50	Водна фаза						
	10,72	0,90	2,25	6,06	-	72,62	7,45
	Спиртова фаза						
	1,37	0,46	0,11	-	1,10	24,96	72,00

Як видно з даних табл. 2, використаний екстрагент має високу селективну здатність екстрагувати хлориди з початкового шеніту. Зі збільшенням вмісту ізопропілового спирту в початковому екстрагенті вміст натрію хлориду в одержаному після екстрагування осаді ледь помітно зростає (від 0,59 до 1,27 мас. %). Збільшення концентрації спирту в екстрагенті до 50 % спричинює утворення дрібнодисперсного осаду, внаслідок чого вміст вологи в ньому зростає.

За 40 і 50 % вмісту ізопропілового спирту в екстрагенті вилучені з початкового шеніту солі розподіляються між спиртовою і водною фазами (див. табл. 2), що ускладнюватиме технологічний процес подальшої регенерації органічного компонента та солей із кожної із цих фаз.

Залежність виходу одержаних осадів від вмісту ізопропілового спирту в екстрагенті показано на рис. 2, з якого бачимо, що зі збільшенням концентрації ізопропілового спирту в екстрагенті вихід продукту за K^+ , SO_4^{2-} , масою і Mg^{2+} зростає, проте у разі використання 30 і 40 % водного розчину ізопропілового спирту ці показники практично однакові.

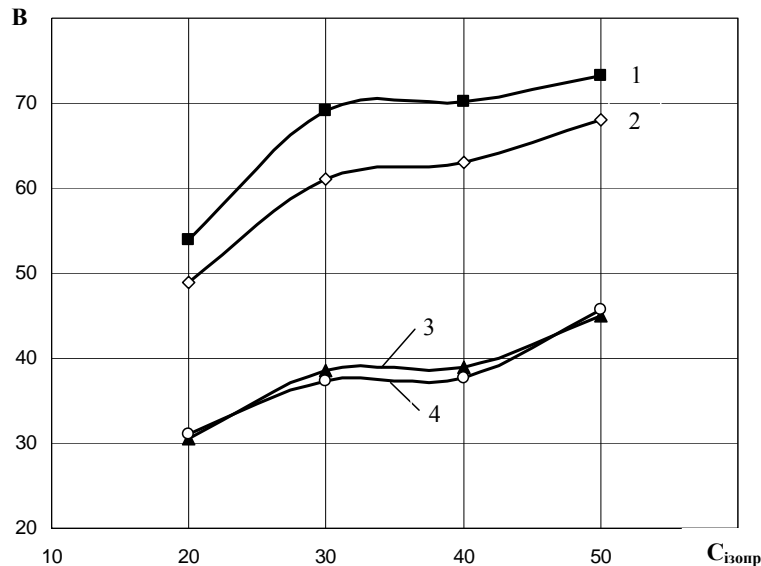
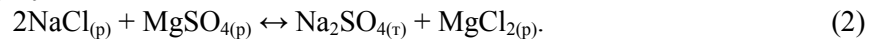


Рис. 2. Залежність виходу продукту (B, %) від концентрації ізопропілового спирту в екстрагенті ($C_{\text{ізопр}}$, мас. %): 1 – за K^+ ; 2 – за SO_4^{2-} ; 3 – за масою; 4 – за Mg^{2+}

Звертає на себе увагу те, що вміст K^+ в одержаних після екстрагування осадах майже вдвічі вищий, ніж у початковому шеніті, а вихід осадів за Mg^{2+} становить лише 31,10–45,69 %. Це зв'язано не тільки з практично повним вилученням натрію і калію хлоридів з початкового шеніту в рідку фазу, а й ще з тим, що калію хлорид і магнію сульфат у спиртово-водному середовищі взаємодіють між собою за реакцією



З магнію сульфатом конвертує також і частина натрію хлориду, чим зумовлюється поява в одержаних осадах натрію сульфату



Отже, одержані результати експериментальних досліджень слугують підставою для вибору необхідного вмісту ізопропілового спирту в екстрагенті для одержання безхлоридного калійно-магнієвого добрива. Очевидно, що для цього слід використати 30 %-й екстрагент, оскільки за вищої концентрації спирту відбувається розшарування відфільтрованого маточного розчину. Як бачимо, здійснення процесу з використанням 30 % екстрагента і Т: Р = 1:3 дає змогу одержати осад такого складу (мас. %): леоніт $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ 67,41; K_2SO_4 16,32; NaCl 0,77; Na_2SO_4 8,66; ізопропіловий спирт 1,91; $H_2O_{\text{гир}}$ 4,93. Після зневоднення цього осаду одержане безхлоридне калійно-магнієве добриво у розрахунку на суху речовину буде містити (мас. %): K_2O 32,31; MgO 11,05; Cl 0,58, що повністю відповідає вимогам чинних ТУ 6-05743160.002-94 [10] до калімагnezії, а також вимогам до безхлоридного добрива.

Подальші наші дослідження будуть спрямовані на визначення необхідних умов перероблення маточного розчину після відділення одержаного осаду.

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

1. Здійснення процесу екстрагування хлоридів з виробничого шеніту, який містить (мас. %): NaCl – 23,37; KCl – 2,35; шеніт $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ – 55,74; епсоміт $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – 12,71; $H_2O_{гир}$ – 5,8, за допомогою 30 %-го водного розчину ізопропілового спирту за Т: Р = 1:3 дає змогу одержати осад складу (мас. %) : леоніт $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ 67,41; K_2SO_4 16,32; NaCl 0,77; Na_2SO_4 8,66; ізопропіловий спирт 1,91; $H_2O_{гир}$ 4,93.

2. Після зневоднення такого осаду одержано безхлоридне калійно-магнієве добриво, яке містить у розрахунку на суху речовину (мас. %) : K_2O 32,70; Mg O 9,22; Cl⁻ 0,58, і повністю відповідає вимогам чинних ТУ 6- 05743160.002-94 до калімагнезії, а також вимогам до безхлоридного добрива.

1. Блажівський К. І. Екстрагування хлоридів із суміші хлоридних і сульфатних солей застосуванням етанолу / К. І. Блажівський, Т. В. Перекупко, І. Є. Максимович // Хімія, технологія речовин та їх застосування: [зб. наук. пр.] / відп. ред. Й. Й. Ятчишин. – Львів: Вид-во Нац. ун-ту “Львів. політехніка”, 2013. – С.33–35. – (Вісник / Нац. ун-т “Львів. політехніка”; № 761).
2. Перекупко А. В. Селективне вилучення хлоридів з твердого напівпродукту перероблення розчинів хвостосховищ калійних виробництв Прикарпаття / А. В. Перекупко // Хімія, технологія речовин та їх застосування: [зб. наук. пр.] / відп. ред. Й. Й. Ятчишин. – Львів: Вид-во Нац. ун-ту “Львів. політехніка”, 2013. – С.24–27. – (Вісник / Нац. ун-т “Львів. політехніка”; № 761).
3. Перекупко А. В. Получение безхлоридной калимагнезии из полупродукта с высоким содержанием хлоридов с помощью водно-ацетонового экстрагента / А. В. Перекупко // Teoretyczne i praktyczne innowacje naukowe: zbiór raportów naukowych. – 29.01.2013-31.01.2013, Kraków, Polska. – Kraków, 2013. – Cześć 6. – S. 83-85.
4. Перекупко А. В. Дослідження екстрагування хлоридів з твердої суміші солей у системі K^+ , Na^+ , Mg^{2+}/Cl^- , SO_4^{2-}/H_2O водно-органічними екстрагентами з одержанням безхлоридної калімагнезії / А. В. Перекупко // Энерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем: збірник наукових праць VI Міжн. науково-технічної конф., 9–13 вересня 2013 р., Одеса, Україна. – Одеса, 2013. – Т.1. – С. 189–191.
5. Перекупко Т. В. Перспективи застосування органічних реагентів і розчинників селективної дії в комплексній переробці полімінеральних калійних руд Прикарпаття / Т. В. Перекупко // Журнал Українського інженерного товариства “Технічні вісті. Technical News”. – Львів, 1998/1(6), 2(7). – С.25–28.
6. Вредные вещества в промышленности. Изд. 7-е, пер. и доп.: в трех томах / Под ред. засл. деят. науки проф. Н. В. Лазарева и докт. мед. наук Э. Н. Левиной. – М.: Химия, 1976. – Том II. Органические вещества. – 624 с.
7. Гороневский И. Т. Краткий справочник по химии / И. Т. Гороневский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. – К.: Наукова думка, 1987. – 830 с.
8. Д. Скуг. Основы аналитической химии / Д. Скуг, Д. Уэст / Пер. с англ.: В 2 т. – М.: Мир, 1979. Т. 2. – 438 с.
9. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. проф. Лурье Ю. Ю. – М.: Химия, 1973. – 376 с.
10. Спирт изопропиловый. Технические условия: ГОСТ 9805-84. (Измененная редакция, Изм. № 2, 3). – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1998. – 16 с.