

В. Т. Яворський, К. І. Блажівський, І. Є. Максимович, Ю. П. Ващук
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ВИДІЛЕННЯ ХЛОРИДІВ ІЗ СОЛЬОВИХ СУМІШЕЙ ВОДНО-ОРГАНІЧНИМИ ЕКСТРАГЕНТАМИ

© Яворський В. Т., Блажівський К. І., Максимович І. Є., Ващук Ю. П., 2015

Досліджено вплив складу сольових сумішей та умов екстрагування із них хлоридів водно-органічними розчинниками на основі етилового та ізопропілового спиртів і ацетону на вихід і якість продуктів. З'ясовано, що ефективність екстрагування залежить від кількості води, яку необхідно подавати з екстрагентом на виділення хлоридів, тобто від співвідношення H_2O/Cl . За вмісту Cl у сольових сумішах до 20 % витрати екстрагентів можна мінімізувати. Ацетоно-водний екстрагент має меншу розчинну здатність щодо сульфатних солей, ніж екстрагенти на основі ізопропанолу та етанолу, у його середовищі відбувається менше конверсійних процесів.

Ключові слова: екстрагування, хлориди, етанол, ізопропанол, ацетон, суміш солей, безхлоридне добриво.

The influence of salt mixtures composition and conditions of extracting chlorides from them by aqueous organic solvents on the basis of ethanol, isopropanol and acetone on the yield and quality of products is studied. It was found that the efficiency of extraction depends on the amount of water, which must be submitted to the allocation of extractant chloride, i.e. the ratio of H_2O/Cl . For Cl content in salt mixtures up to 20 % the costs of extractants can be minimized. It was found that acetone aqueous extractant has a lower soluble capability sulfate salts than extractants based on ethanol and isopropanol, the conversion processes take place more rarely in its environment.

Keywords: extraction, chlorides, ethanol, isopropanol, acetone, a mixture of salts, chlorine free fertilizer.

Постановка проблеми. Полімінеральні калійні руди Прикарпаття і накопичені відходи калійних виробництв є складними багатокомпонентними системами, для перероблення яких на кондиційні продукти потрібні багатостадійні і енерговитратні технології. Це зумовлено труднощами у виділенні чистих солей із виробничих розчинів – сумішей натрію, калію та магнію хлоридів і сульфатів. Ця ситуація виникає під час перероблення зазначеної сировини флотаційним методом, який не дає змоги ефективно розділити хлоридні і сульфатні мінерали руди на окремі продукти. Внаслідок цього калійні виробництва у Калуші і Стебнику на Прикарпатті тривалий час випускали калійно-магнієві добрива (калімагнезію і калійно-магнієвий концентрат) з вмістом хлорид-іонів 20–25 %, що суттєво зменшувало попит на них серед аграріїв. Чимало спроб науковців і виробничників удосконалити існуючі технології для виробництва безхлоридних добрив із вмістом хоча б 5 % іона Cl були безуспішними. У кращому разі випробування розроблених способів закінчувалися одержанням невеликих партій продукту необхідної якості, проте не вдавалося забезпечити його повномасштабне виробництво із необхідними техніко-економічними показниками. Основною причиною цього було намагання досягти мети традиційними галургійними і флотаційними методами, які є в принципі малоефективними для перероблення складних Прикарпатських руд.

Альтернативним підходом до вирішення цього завдання може стати застосування у галургійних технологіях органічних реагентів, які дають змогу селективно виділяти окремі типи солей із перероблюваних багатокомпонентних систем і отримувати кондиційні продукти.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Водно-органічними екстрагентами на основі спиртів, кетонів, амінів можна виділяти хлоридні солі із складних хлоридно-сульфатних сумішей, які утворюються в процесах ізо- чи політермічної кристалізації солей із виробничих розчинів калійних виробництв або їхніх рідких відходів. Це дає змогу одержувати безхлоридні (із вмістом СГ-іонів до 1–3 %) калійномагнієві добрива, натрію хлорид, солі Магнію тощо. Розроблення таких технологій потребує вивчення механізму процесу, з'ясування раціональних умов екстрагування хлоридів тощо.

Ця робота є продовженням досліджень з вивчення впливу основних технологічних параметрів та природи органічних реагентів на показники екстрагування хлоридів із сольових сумішей, одержаних випаровуванням відхідних розсолів Калуського хвостосховища та виробничих розчинів перероблення полімінеральних калійних руд, результати яких наведено в публікаціях [1, 2]. За результатами цих досліджень з'ясовано, що для виділення хлоридів із хлоридно-сульфатних сольових сумішей можна використати екстрагенти на основі етилового та ізопропилового спиртів, ацетону. Безхлоридні продукти можна отримати за концентрації органічних розчинників у водно-органічному екстрагенті 40–50 мас.% і масовому співвідношенні Т:Р=1:(2...3). Застосування таких кількостей органічних реагентів суттєво ускладнює технологічний процес і потребує значних енерговитрат на їхню регенерацію.

У зазначених вище дослідженнях використовували сольові суміші із вмістом СГ-іонів не більше ніж 17 %, хоча не менший практичний інтерес викликають суміші з вмістом хлоридів 20–25 %.

Метою роботи є визначення впливу складу сольових сумішей та умов їхнього перероблення на безхлоридне калійно-магнієве добриво застосуванням невеликих кількостей водно-органічних екстрагентів.

Експериментальна частина. У дослідах використали суміші хлоридно-сульфатних солей, які одержали випаровуванням до різних ступенів розчину Калуського хвостосховища № 2 (початкові суміші С₁...С₄, табл. 1) і розчину після розчинення полімінеральної калійної руди (суміш С₅). Вони відрізнялися за вмістом NaCl і калійно-магнієвих солей.

Таблиця 1

Склади сольових сумішей до екстрагування

| Початкова суміш | Склад, мас.% | | | | | |
|-----------------|----------------|-----------------|------------------|-------|-------------------------------|------------------|
| | K ⁺ | Na ⁺ | Mg ²⁺ | СГ | SO ₄ ²⁻ | H ₂ O |
| С ₁ | 8,94 | 15,59 | 6,35 | 25,75 | 28,04 | 15,33 |
| С ₂ | 9,11 | 8,78 | 5,85 | 13,62 | 34,22 | 28,42 |
| С ₃ | 7,62 | 8,93 | 6,74 | 20,42 | 27,00 | 29,29 |
| С ₄ | 9,16 | 9,74 | 7,36 | 21,71 | 31,29 | 20,74 |
| С ₅ | 13,42 | 10,28 | 4,26 | 16,07 | 33,03 | 22,94 |

Екстрагували хлориди із цих сумішей водно-органічними екстрагентами на основі етилового та ізопропилового спиртів і ацетону.

Досліди виконували у такій послідовності. Наважку сольової суміші змішували із екстрагентом у колбі і протягом 15 хвилин перемішували на універсальному струшувачі WU-4. Після відстоювання суспензію розділяли на вакуум-фільтри, зважували рідку і тверду фази та виконували їхній повний хімічний аналіз відомими методами [3]: K⁺ і Na⁺ – полуменевом-

фотометричним; Mg^{2+} і Ca^{2+} – комплексометричним; Cl^- – меркуриметричним; SO_4^{2-} – за різницею еквівалентів катіонів та аніонів.

За результатами аналізів обчислювали вихід продуктів трьома способами:

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

Досліджували вплив складу сольових сумішей, природи екстрагента та умов екстрагування хлоридів, а саме масового співвідношення Т:Р в інтервалі 1:(1...3) і концентрації органічного розчинника в екстрагенті 20...50 % на вихід і склад одержаних продуктів.

Результати досліджень та їх обговорення. На першому етапі досліджували виділення хлоридів із сольових сумішей $C_1...C_4$ етаноло-водним екстрагентом. Вивчали можливість одержання безхлоридного продукту у разі використання мінімальних кількостей екстрагента, а саме співвідношень Т:Р = 1:(1,25...2) і концентрацій етанолу в екстрагенті 20...40 мас.%, оскільки у попередніх роботах [1, 2] для сольових сумішей із вмістом 16...17 % Cl^- рекомендували концентрацію етанолу в екстрагенті 50 мас.% і Т:Р = 1:(2...2,5). Результати досліджень наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Склад продуктів екстрагування сольових сумішей етаноло-водним екстрагентом

| Початкова суміш | Вміст етанолу, мас. % | Т:Р | Масове співвідношення H_2O/Cl^- | Продукт | Склад, мас.% | | | | | |
|-----------------|-----------------------|--------|-----------------------------------|----------|--------------|--------|-----------|--------|-------------|--------|
| | | | | | K^+ | Na^+ | Mg^{2+} | Cl^- | SO_4^{2-} | H_2O |
| C_1 | 25 | 1:1,25 | 3,6 | $П_1$ | 10,34 | 15,22 | 5,81 | 19,89 | 40,52 | 8,22 |
| | 35 | 1:1,25 | 3,2 | $П_2$ | 11,35 | 13,64 | 5,63 | 17,40 | 41,13 | 10,85 |
| | 35 | 1:1,5 | 3,8 | $П_3$ | 10,48 | 12,52 | 5,58 | 16,45 | 38,81 | 16,16 |
| | 40 | 1:1,5 | 3,5 | $П_4$ | 10,44 | 15,31 | 5,13 | 19,02 | 39,32 | 10,78 |
| C_2 | 30 | 1:1,5 | 7,7 | $П_5$ | 16,05 | 3,77 | 6,05 | 1,32 | 49,72 | 23,09 |
| | 40 | 1:1,5 | 6,6 | $П_6$ | 16,06 | 4,18 | 6,18 | 2,00 | 50,17 | 21,41 |
| | 30 | 1:2 | 10,3 | $П_7$ | 16,37 | 3,71 | 6,19 | 0,92 | 51,09 | 21,72 |
| | 40 | 1:2 | 8,8 | $П_8$ | 15,56 | 3,49 | 5,92 | 1,21 | 48,16 | 25,66 |
| C_3 | 20 | 1:1,25 | 4,9 | $П_9$ | 16,69 | 2,31 | 5,85 | 1,89 | 45,90 | 27,36 |
| | 30 | 1:1,25 | 4,3 | $П_{10}$ | 15,07 | 5,25 | 5,47 | 6,08 | 42,86 | 25,27 |
| | 30 | 1:1,5 | 5,1 | $П_{11}$ | 17,47 | 1,96 | 5,99 | 1,21 | 47,58 | 25,79 |
| C_4 | 20 | 1:1,25 | 4,6 | $П_{12}$ | 15,35 | 4,19 | 5,68 | 4,41 | 44,08 | 26,29 |
| | 25 | 1:1,5 | 5,2 | $П_{13}$ | 16,22 | 3,29 | 5,65 | 3,07 | 44,98 | 26,79 |
| | 30 | 1:2 | 6,5 | $П_{14}$ | 17,04 | 1,93 | 5,54 | 1,21 | 45,22 | 29,06 |

Із одержаних результатів видно, що з сольової суміші C_1 з найбільшим початковим вмістом хлорид-іонів не вдалося повністю виділити хлоридні солі застосуванням невеликих кількостей екстрагента. Залишковий вміст Cl^- у продуктах $П_1-П_4$ становив 16–20 %. Перерахунок хімічного складу сумішей на мінеральний показав, що початкова суміш C_1 складалася з таких мінералів (мас.%): галіт $NaCl$ 39,6; сильвін KCl 12,0, арканіт K_2SO_4 5,9; кізерит $MgSO_4 \cdot H_2O$ 36,1. Після екстрагування у сольових сумішах не стало сильвіну і на 6...13 % зменшився вміст галіту, відповідно різко збільшився вміст арканіту (на 17–19 %). Крім того, у складі сумішей виявився тенардит Na_2SO_4 (6–9 %), що свідчить про конверсійні процеси, які відбулися у перероблюваній системі.

Екстрагуванням хлоридних солей із суміші C_2 , яка містила найменше хлорид-іонів, вдалося одержати безхлоридні продукти (до 2 % Cl^-) у всіх дослідах незалежно від умов екстрагування. У дослідах із сольовими сумішами C_3 і C_4 безхлоридні продукти утворилися під час застосування екстрагентів з концентраціями етанолу (20–25 %) за співвідношень Т:Р = 1:(1,25...1,5) і з концентрацією етанолу (30 %) за співвідношень Т:Р = 1:(1,5...2).

Загалом у проведених дослідженнях спостерігали тенденцію покращення екстрагування хлоридів із зменшенням концентрації етанолу за зниження співвідношення Т:Р або збільшення кількості екстрагента за підвищення у ньому вмісту етанолу. Тобто ефективність досліджуваного процесу залежить насамперед від кількості води, яку необхідно подавати на відмивання хлоридів, а саме від масового співвідношення H_2O/Cl^- . За результатами виконаних досліджень для одержання безхлоридного продукту цей показник має становити 4,8–5,0.

Розрахунок мінеральних складів початкових сумішей показав, що вони суттєво відрізнялися між собою за вмістом шеніту, сильвіну тощо. Відповідно до цього відрізнялися і продукти екстрагування. Так, на відміну від продуктів, одержаних із суміші C_1 , у продуктах після екстрагування сумішей $C_2...C_4$ замість арканіту і кізериту кристалізувалися леоніт $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ і епсоміт $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; водночас у складі всіх продуктів був тенардит.

За результатами експериментів розраховували виходи продуктів за масою та за іонами K^+ і Mg^{2+} (табл. 3).

Таблиця 3

Вихід продуктів екстрагування

| Масове співвідношення H_2O/Cl^- | Продукт | Вихід продукту, % | | |
|-----------------------------------|-----------------|-------------------|----------|--------------|
| | | за масою | за K^+ | за Mg^{2+} |
| 3,6 | П ₁ | 56,19 | 64,89 | 51,88 |
| 3,2 | П ₂ | 67,62 | 85,64 | 60,15 |
| 3,8 | П ₃ | 62,86 | 74,40 | 55,64 |
| 3,5 | П ₄ | 66,67 | 77,66 | 54,14 |
| 7,7 | П ₅ | 54,29 | 95,81 | 56,09 |
| 6,6 | П ₆ | 55,24 | 97,38 | 58,54 |
| 10,3 | П ₇ | 49,05 | 88,47 | 52,03 |
| 8,8 | П ₈ | 57,92 | 97,91 | 58,47 |
| 4,9 | П ₉ | 34,0 | 74,24 | 29,70 |
| 4,3 | П ₁₀ | 45,67 | 89,96 | 37,13 |
| 5,1 | П ₁₁ | 35,33 | 80,79 | 31,19 |
| 4,6 | П ₁₂ | 38,4 | 64,19 | 29,89 |
| 5,2 | П ₁₃ | 40,4 | 71,62 | 30,98 |
| 6,5 | П ₁₄ | 36,7 | 68,23 | 27,74 |

Із розрахунків видно, що найвищі виходи безхлоридних продуктів за K^+ (88...98 %) і за Mg^{2+} (52–58 %) одержали у продуктах екстрагування сольової суміші C_2 , яка мала найменший вміст Cl^- . Значно нижчими були виходи за всіма показниками для продуктів, одержаних із сумішей C_3 і C_4 . Розрахунки показали велику різницю між виходами за K^+ і за Mg^{2+} (особливо у продуктах П₉...П₁₄) зумовлену більшим екстрагуванням солей магнію, а також конверсійними процесами, внаслідок яких продукти збагачувалися натрію сульфатом, а Mg^{2+} у вигляді магнію хлориду переходив у рідку фазу. Окрім того, різне відношення виходів за K^+ до виходів за Mg^{2+} у продуктах екстрагування пояснюється різним мінеральним складом початкових сумішей.

Збільшення масового відношення H_2O/Cl^- на екстрагування загалом призводило до зменшення виходу продуктів, хоча важливим був також вміст етанолу в екстрагенті – його зростання за однакового Т:Р істотно підвищувало вихід. Тобто етанол у таких процесах відіграє роль блокатора розчинення сульфатних солей. Раціональними умовами екстрагування хлоридів із сольових сумішей з вмістом 20–22 % Cl^- можуть бути: вміст етанолу в екстрагенті 25...30 мас.% і співвідношення Т:Р = 1:(1,25...1,5).

У наступній серії досліджень для виділення хлоридних солей із сольової суміші C_5 застосували екстрагенти на основі ізопропілового спирту та ацетону. У цих дослідах вивчали вплив масового співвідношення Т:Р на показники процесу за однакового вмісту органічного розчинника (50 мас.%) у водно-органічному екстрагенті. Результати досліджень наведено у табл. 4. Із них

видно, що в обох досліджених екстрагентах безхлоридний продукт (вміст Cl^- менше 1 %) утворювався вже за співвідношення Т:Р = 1:1,5. Подальше збільшення кількості екстрагентів суттєво не впливало на якість продуктів, проте воно значно зменшило їх вихід після екстрагування в розчиннику, який складався з води та ізопропілового спирту. Особливо це стосується виходу за Mg^{2+} , який упав від 73 до 40 %. Значне розходження виходів за K^+ і за Mg^{2+} після Т:Р = 1:2 зумовлене посиленням конверсії MgSO_4 із NaCl у середовищі ізопропілового спирту.

Таблиця 4

**Вихід продуктів і вміст у них основних компонентів після екстрагування
сольової суміші C_5 екстрагентами на основі ізопропілового спирту та ацетону
(вміст ацетону та ізопропілового спирту в екстрагенті 50 мас.%)**

| Основа екстрагента | Т:Р | Масове співвідношення $\text{H}_2\text{O}/\text{Cl}^-$ | Продукт | Вміст, мас.% | | | Вихід, % | | |
|---------------------|-------|--|-----------------|--------------|------------------|---------------|----------|-----------------|---------------------|
| | | | | K^+ | Mg^{2+} | Cl^- | за масою | за K^+ | за Mg^{2+} |
| Ізопропіловий спирт | 1:1 | 3,1 | П ₁₅ | 16,24 | 4,94 | 7,82 | 61,15 | 75,76 | 73,44 |
| | 1:1,5 | 4,7 | П ₁₆ | 17,91 | 5,76 | 0,84 | 46,22 | 65,41 | 63,18 |
| | 1:2 | 6,2 | П ₁₇ | 18,23 | 5,89 | 0,81 | 41,91 | 59,32 | 55,87 |
| | 1:2,5 | 7,8 | П ₁₈ | 18,03 | 5,12 | 0,73 | 41,55 | 58,05 | 50,43 |
| | 1:3 | 9,3 | П ₁₉ | 18,34 | 4,73 | 0,69 | 37,54 | 57,48 | 40,22 |
| Ацетон | 1:1 | 3,1 | П ₂₀ | 17,23 | 5,83 | 6,21 | 65,15 | 86,81 | 79,55 |
| | 1:1,5 | 4,7 | П ₂₁ | 18,82 | 5,91 | 0,97 | 54,39 | 78,64 | 74,23 |
| | 1:2 | 6,2 | П ₂₂ | 19,05 | 6,43 | 0,76 | 52,66 | 77,12 | 73,51 |
| | 1:2,5 | 7,8 | П ₂₃ | 19,19 | 6,19 | 0,71 | 52,01 | 77,09 | 72,71 |
| | 1:3 | 9,3 | П ₂₄ | 18,94 | 6,45 | 0,63 | 51,22 | 78,10 | 71,96 |

На відміну від цього, в ацетоно-водному екстрагенті виходи, обчислені різними способами, були більшими і після співвідношення Т:Р = 1:1,5 практично не змінювалися. Конверсійні процеси відбувалися незначною мірою і однаково для всіх співвідношень Т:Р, про що свідчить пропорційна зміна виходів за K^+ і за Mg^{2+} . Отже, порівняно з ізопропіловим спиртом ацетон має меншу розчинну здатність і більшу селективність до сульфатів – у ньому виходи продуктів за співвідношень Т:Р = 1:(1,5...2) на 8–18 % вищі. Водночас для одержання безхлоридного продукту в обох екстрагентах достатнім було масове співвідношення $\text{H}_2\text{O}/\text{Cl}^- \approx 4$.

Висновки. 1. Екстрагування хлоридів із сольових сумішей із вмістом, не меншим ніж 25 % Cl^- -іонів, вимагає значних кількостей водно-органічних екстрагентів для одержання безхлоридного продукту. За вмісту Cl^- до 20 % витрати екстрагентів можна мінімізувати.

2. Ефективність екстрагування залежить від кількості води, яку необхідно подавати з екстрагентом на виділення хлоридів, тобто від масового співвідношення $\text{H}_2\text{O}/\text{Cl}^-$, яке зростає від 4 до 5 із збільшенням вмісту Cl^- у початковій сольовій суміші від 16 до 22 %.

3. Екстрагент на основі ацетону має меншу розчинну здатність щодо сульфатних солей, ніж екстрагенти на основі ізопропілового спирту та етанолу, у його середовищі відбувається менше конверсійних процесів.

1. Блажівський К.І., Перекупко Т. В., Максимович І.Є., Човбан А. В. Вплив умов екстрагування хлоридів із суміші солей на показники процесу // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2014. – №787. – С.55–58. 2. Блажівський К. І., Перекупко Т. В., Максимович І. Є. Екстрагування хлоридів із суміші хлоридних і сульфатних солей застосуванням етанолу // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2013. – №761. – С.33–35. 3. Методы анализа рассолов и солей / Под ред. Ю. В. Морачевского, Е. М. Петровой.– М.: Химия, 1965. – 403 с.