

УДК 661.832 (088.8)

Т.В.Перекупко

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

ДО ПИТАННЯ СТВОРЕННЯ КОМПЛЕКСНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ РОЗЧИНІВ ХВОСТОСХОВИЩ КАЛІЙНИХ ВИРОБНИЦТВ

© Перекупко Т.В., 2001

На підставі виконаних експериментальних досліджень доведена доцільність введення в технологію повної утилізації розчинів хвостосховищ, яка розробляється, стадій попереднього фільтрування і сорбції як засобів зниження вмісту органічних речовин в хлориді натрію, одержаному з цих розчинів.

In this paper the expediency of adding of filtration and sorbtion stadges into elaborated technology of combined proctssing of waste stored potassium production solusions was established. It enables to decrease the content of organic substances in obtained from this solusions natrium chloride.

За існуючими технологіями переробки полімінеральних калійних руд у добрива неможливо уникнути накопичення величезних об'ємів рідких відходів, які є складними сольовими системами, мають великий вміст розчинених хлоридів і сульфатів натрію, калію і магнію й забруднені глинистими домішками та органічними сполуками. Такі відхідні розчини не переробляються і скидаються в хвостосховища, які займають значні площі, вимагають відчутних капітальних та експлуатаційних витрат і є потенційною загрозою довкіллю.

Об'єм накопичених і заскладованих рідких відходів на Калуському ВАТ “Оріана” і Стебницькому гірничо-хімічному підприємстві “Полімінерал” досягає 7,5 млн. м³.

Необхідно зазначити, що повна ліквідація або радикальне зменшення кількості відхідних розчинів, які утворюються, можливі лише за умов впровадження принципово нових технологій переробки початкової руди. Одночасно з цим важливе значення має автономна переробка вже накопичених розчинів, хімічний склад яких свідчить, що вони можуть бути додатковим сировинним джерелом для одержання харчового або технічного хлориду натрію, безхлоридних калійних добрив та кондиційних розчинів хлориду магнію, придатних для подальшої переробки, наприклад, в металічний магній або оксид магнію.

Переробка розчинів хвостосховищ у товарну кухонну сіль значно ускладнюється наявністю в них органічних речовин. У першу чергу, це залишки флотореагентів (вищі карбонові кислоти ряду C₄-C₁₁), а також органічні сполуки азоту (поліакриламід тощо). Оскільки зазначені сполуки мають температури кипіння вищі, ніж вода, то при випаровуванні розчинів вони концентруються в рідкій фазі з наступним переходом під час кристалізації в тверду фазу. Відомо [1], що склад органічних речовин у розчинах хвостосховищ дуже різноманітний (лише карбонових кислот є близько 10), тому окреме кількісне визначення кожної речовини є надзвичайно складним, а, в нашому випадку, і непотрібним

завданням. У зв'язку з цим, серед багатьох відомих методик [2] ми вибрали простий і досить надійний метод Дюма [3]. Він полягає у визначенні сумарного вмісту органічних речовин повним спалюванням їх в потоці кисню на каталізаторі CuO при високій температурі. При цьому були внесені відповідні зміни у відому методику визначення і, особливо, в конструкцію лабораторної установки, які давали змогу визначити вміст вуглецю в пробі з високим вмістом вологи в ній. Для цього була виготовлена і змонтована спеціальна лабораторна установка, схема якої зображена на рисунку. Вона складалася із системи поглиначів 1, 2, 3, 4 для очищення і сушіння кисню, який подавався з балона через напірну посудину, трубчастого кварцевого реактора 7, розташованого в печах 5 (рухома) і 8 (нерухома), поглиначів 10, 11, 12, аспіратора 13 і мірного циліндра 14. Поглинач 1 був заповнений хлоридом кальцію для грубого сушіння кисню, поглиначі 2, 3, 4 – наполовину ангідроном для тонкого сушіння кисню, а наполовину – аскаритом для поглинання CO_2 та інших кислих газів. Печі 5 і 8 давали змогу підтримувати температуру до 1000°C . Кварцевий реактор 7 був частково заповнений каталізатором з оксиду міді (II) 9, на якому доокиснювались продукти неповного згоряння органічних речовин. Поглиначі 10 і 12 були заповнені ангідроном. Поглинач 11, що використовувався для поглинання CO_2 , був заповнений наполовину аскаритом, а наполовину – ангідроном. Спалювання проби відбувалося в платиновому човнику 6. За масою поглинутого CO_2 визначали вміст вуглецю в пробі. В досліджах використовували сіль, одержану внаслідок випарювання розчину складу (мас. %): NaCl 94,15; MgCl_2 1,55; KCl 0,11; MgSO_4 0,02; H_2O 4,17.

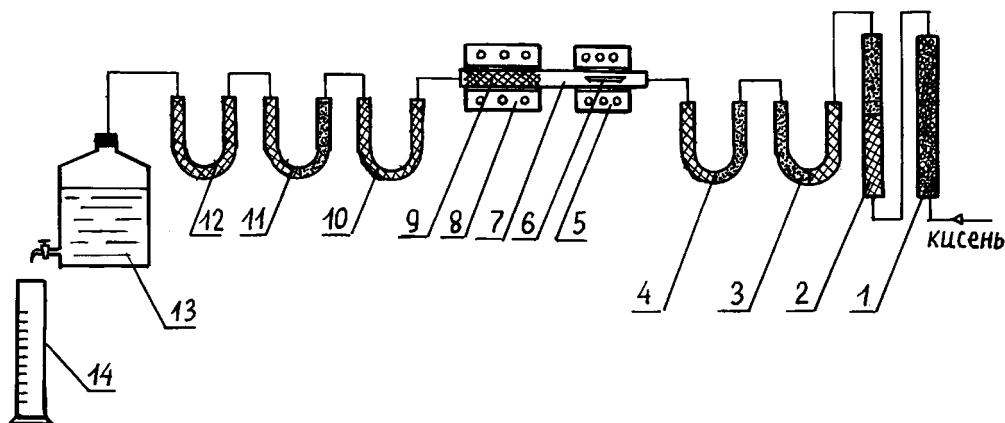


Схема лабораторної установки для визначення вмісту вуглецю в солі:

- 1 – поглинач з CaCl_2 ; 2, 3, 4 – поглиначі з ангідроном та аскаритом; 5 – рухома піч;
 6 – платиновий човник; 7 – кварцевий реактор; 8 – нерухома піч; 9 – каталізатор;
 10, 12 – поглиначі з ангідроном; 11 – поглинач для CO_2 , заповнений аскаритом та ангідроном;
 13 – аспірактор; 14 – мірна ємність

Результати аналізів (див. таблицю) показали, що сумарний вміст органічних речовин у початковій солі, одержаній під час випарювання розчину, в розрахунку на вуглець становить 1,2–1,5 %. При цьому встановлено, що, крім карбонових кислот з порівняно низькими температурами спалювання, до складу солі входять також органічні речовини з високими температурами

ми спалювання. Для повного видалення органічних речовин із солі в печі повинна витримуватися температура 950 °С, а тривалість випалювання становить 4–5 год.

Вміст вуглецю в солі, одержаній випарюванням розчинів хвостосховища

Розчини	Маса проби, г	Вміст вуглецю в пробі, %
Нефільтровані розчини		
Неочищений	0,5441	1,19
	0,5123	1,27
	1,0430	1,51
Очищений активованим вугіллям	0,4971	0,24
	0,5127	0,33
Очищений цеолітом	0,5362	0,35
	0,5291	0,45
Фільтровані розчини		
Неочищений	0,5663	0,81
	0,8721	0,97
Очищений активованим вугіллям	0,6019	0,22
	0,5345	0,31
Очищений цеолітом	0,5117	0,33
	0,5384	0,40

Оскільки очистити готову тверду сіль від органічних сполук, які захоплюються кристалічною ґраткою солі, практично неможливо, вирішили вивчити можливості попереднього очищення розчину хвостосховища від органічних сполук. Найбільш простими стосовно цього видаються сорбційні способи на твердих сорбентах, з яких використали активоване вугілля і природний цеоліт – морденіт. Досліди з адсорбції органічних речовин вихідного розчину хвостосховища виконували за умов інтенсивного перемішування і температури доквілля в колбі на лабораторному струшувачі WU-4 протягом 2 год. Масове співвідношення початковий розчин: адсорбент становило 6,4:1.

Вихідний розчин містить завислі глинисті домішки, від яких погано освітлюється навіть після тривалого відстоювання, тому його попередньо фільтрували на лабораторному вакуум-фільтрі через фільтрувальний папір “синя стрічка” і виконували випарювання як відфільтрованого, так і нефільтрованого розчину з осадженням хлориду натрію.

Одержані дані свідчать (див. таблицю), що навіть просте фільтрування розчину хвостосховища дає можливість знизити вміст органічних речовин в солі в 1,5 раза. Це пояснюється, очевидно, тим, що глинисті домішки розчину є активними сорбентами органічних речовин, тому їх попереднє відділення зразу позитивно позначилося на якості одержаної солі. Очищення розчину за допомогою активованого вугілля дало змогу зменшити вміст органічних речовин в солі в 5–6 разів, а очищення на цеоліті – в 3–4 рази.

Отже, результати виконаних досліджень дають підстави рекомендувати застосування стадій попереднього фільтрування та сорбції в технологічній схемі утилізації розчинів хвостосховища як засобів значного зниження вмісту органічних речовин в одержаній кухонній солі.

1. Дослідження розподілу залишків карбонових кислот у хвостосховищі Стебницького калійного заводу протягом року: (Звіт про НДР) / Відділення фізико-хімії і технології горючих копалин ІФХ ім. Л.В. Писаржевського АН УРСР. – Львів, 1990. 2. Пилипенко А.Т., Пятницький І.В. Аналітична хімія: В 2 кн. Кн. 2. – М., 1990. – С. 819–824. 3. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии: Пер. с англ.: В 2 ч. Ч. 2. – М., 1979. – С. 232–235.

УДК 661.41

В.Т. Яворський, А.В. Слюзар, Я.А. Калимон
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімії та технології неорганічних речовин

ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗЧИННОСТІ СУЛЬФУРИЛХЛОРИДУ В СУЛЬФАТНІЙ КИСЛОТІ

© Яворський В.Т., Слюзар А.В., Калимон Я.А., 2001

Описано результати досліджень розчинності SO_2Cl_2 в сульфатній кислоті залежно від температури і концентрації кислоти.

The results of SO_2Cl_2 solubility in sulphuric acid dependence on acid concentration and temperature have been described.

Хлор належить до продуктів основної хімічної промисловості. Разом з розширенням сфер використання хлору, підвищуються вимоги до його якості. Особлива увага приділяється обмеженню сірковмісних сполук у хлорі, що можуть утворюватись на різних стадіях виробничого процесу і сприяти перебігу побічних реакцій, отруєнню каталізаторів, корозії апаратури і комунікацій тощо.

Раніше проведені дослідження [1] показали, що серед сполук сірки в електролітичному хлорі, який одержується на Калуському ВАТ “Оріана”, найбільша частка (близько 50 %) припадає на сульфурилхлорид (SO_2Cl_2), знешкодження якого набагато складніше ніж інших (SO_2 , SO_3 , бризки H_2SO_4) сірковмісних сполук. У результаті виконання комплексних теоретичних і експериментальних досліджень у лабораторних і виробничих умовах встановлено, що найкращим сорбентом сполук сірки з хлору є концентрована сульфатна кислота.

Для розроблення теоретичних основ і технології очищення хлору від сполук сірки потрібно мати дані про розчинність SO_2Cl_2 в сульфатній кислоті. В літературі такі дані практично