

Отже, за характером кривих ТМА для різних зразків можна виявити температурні області переходу у в'язкоплинний стан, що дає змогу визначитись із сферою застосування кожного виду отриманої полімерної сірки.

1. Марков В.В., Геллер Т.И., Мелихова Л.Г. и др. К вопросу о диспергировании полимерной серы в среде каучука // Тр. МИТХТ им. М.В. Ломоносова. – 1974. – Т.4. – Вып. 1. – С. 208–210.  
 2. Марков В.В., Мелихова Л.Г. О вязком течении полимерной серы // Тр. МИТХТ им. М.В. Ломоносова. – 1974. – Т. 4. – Вып. 1. – С. 28–31. 3. Яворський В.Т., Гелеш А.Б., Знак З.О. Кристалізаційні явища при отриманні полімерної сірки з відхідних тіосульфатних розчинів // Вісн. Рівненського державного технічного університету: Зб. наук. праць. – 2001. – Вип. 1(8). – С. 137–143.

УДК 661.832 (088.8)

Л.М. Кропивницька, Т.В. Перекупко, І.Є. Максимович, К.І. Блажівський  
 Національний університет “Львівська політехніка”,  
 кафедра хімії і технології неорганічних речовин

## ВПЛИВ МАСОВОГО СПІВВІДНОШЕННЯ МІЖ ФАЗАМИ ТА ГІДРОДИНАМІЧНИХ УМОВ НА ТЕХНОЛОГІЧНІ ПОКАЗНИКИ ЕКСТРАГУВАННЯ ХЛОРИДУ НАТРІЮ З ГАЛІТО-ЛАНГБЕЙНІТОВОГО ЗАЛИШКУ КАЛІЙНИХ ВИРОБНИЦТВ

© Кропивницька Л.М., Перекупко Т.В., Максимович І.Є., Блажівський К.І., 2002

Наводяться результати досліджень вилучення галіту з галіто-лангбейнітового залишку. Експериментально визначені оптимальні умови одержання практично безхлоридного продукту: масове співвідношення Т:Р = 1:3 та інтенсивність перемішування –  $Re_{відд} = 1100$ . Наведені кінетичні закономірності екстрагування  $Cl^-$  і  $K^+$  в різних гідродинамічних умовах.

In the present paper the results of the research of halite extraction from halite- and langbeinite-contained waste of potassium productions are cited. The best parameters of process such as mass ratio between reagents and hydrodynamic conditions in the extractor were selected by experimental way. The kinetic dependencies of  $Cl^-$  and  $K^+$  extraction in various hydrodynamic conditions are given.

Ця робота є продовженням робіт, результати яких були опубліковані раніше [1–4]. Метою роботи є визначення оптимальних значень масового співвідношення між галіто-лангбейнітовим залишком (ГЛЗ) й екстрагентом – Т:Р та інтенсивності перемішування фаз, за яких досягаються найкращі технологічні показники екстрагування хлориду натрію з ГЛЗ, а саме: допустимий вміст NaCl в одержаному продукті, максимальний ступінь вилучення NaCl і мінімальний – калійно-магнієвих солей у рідку фазу. У дослідях використовували ГЛЗ, відібраний на Калуському заводі калійних добрив ЗАТ “ЛУКОР”, який мав такий склад (мас. %):  $K^+$  5,93;  $Mg^{2+}$  5,87;  $Ca^{2+}$  0,70;  $Na^+$  16,18;  $Cl^-$  26,53;  $SO_4^{2-}$  30,03;  $H_2O$  10,97 або

в перерахунку на мінерали: галіт – 41,13; каїніт – 11,05; лангбейніт – 19,34; кізерит – 13,41; полігаліт – 4,22; ангідрит – 0,48; нерозчинний залишок (н.з.) – 3,79;  $H_2O_{\text{гир}}$  – 6,58. Екстрагентом селективної дії служив 32 %-й водний розчин хлориду моноетаноламонію, який одержували нейтралізацією 30 %-го водного розчину моноетаноламіну 36 %-ю хлоридною кислотою до  $pH = 7,0$ . Виконували повний хімічний аналіз розфільтрованих після екстракції твердих і рідких фаз за відомими методами: фотометричним (йони  $K^+$  і  $Na^+$ ) [4]; комплексонометричним (сумарний вміст  $Mg^{2+}$  і  $Ca^{2+}$  в присутності твердого індикатора хромогену чорного [5] і  $Ca^{2+}$  в присутності твердого індикатора калькону [6]); меркурометричним (йон  $Cl^-$ ) [5]; гравіметричним (йон  $SO_4^{2-}$ ) [5]; формальдегідним (йон  $RNH_3^+$ ) [7].

На рис. 1 показана зміна складу одержаного продукту при різних масових співвідношеннях між ГЛЗ і розчинником (Т:Р) та однакових інших умовах екстрагування: температурі  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , тривалості процесу – 7 хв та інтенсивному перемішуванні фаз на лабораторному струшувачі WU-2.

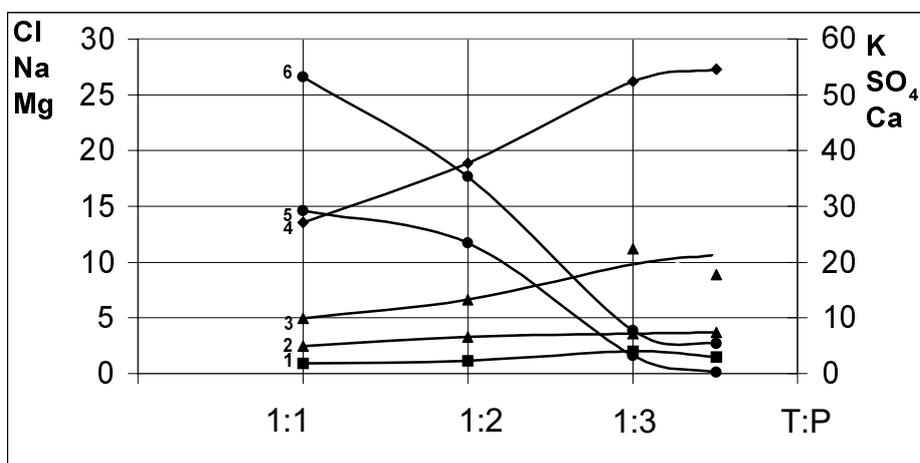


Рис. 1. Залежність складу одержаних продуктів після екстрагування (мас. %) від масового співвідношення Т:Р: 1 –  $Ca^{2+}$ ; 2 –  $K^+$ ; 3 –  $Mg^{2+}$ ; 4 –  $SO_4^{2-}$ ; 5 –  $Na^+$ ; 6 –  $Cl^-$

Як бачимо, продукт, який містить 3,84 %  $Cl^-$  і 10,00 %  $K_2O$ , можна одержати при  $T:P = 1:3$ . При вищих співвідношеннях якість продукту покращується незначно, але суттєво збільшуються витяги в рідку фазу  $K^+$  і  $Mg^{2+}$ . Так, при  $T:P = 1:3$  ступені вилучення  $K^+$  і  $Mg^{2+}$  з ГЛЗ становлять 50,9 і 59,6 %, а при  $T:P = 1:3,5$ , – відповідно, 56,9 і 82,0 %. Крім того, зростає об'єм відпрацьованого розчину, який потрібно регенерувати для звільнення органічного екстрагенту від розчинених солей і повернути його на екстрагування хлоридів з ГЛЗ. Усе це дає підстави вважати оптимальним співвідношення  $T:P = 1:3$ .

Вплив інтенсивності перемішування на показники екстрагування вивчали в термостатованому, оснащеному дволопатевою мішалкою реакторі, геометричні симплекси якого відповідали промисловим. Проби рідкої фази через певні проміжки часу відбирали під вакуумом спеціальним пробовідбірником через фільтр Шотта, щоб уникнути потрапляння твердої фази у відібрану пробу.

Кінетичні криві розчинення при різних гідродинамічних умовах в реакторі показані на рис. 2, з якого видно, що з підвищенням інтенсивності перемішування фаз в реакторі швидкості розчинення галіту і, особливо, калійних мінералів значно зростають.

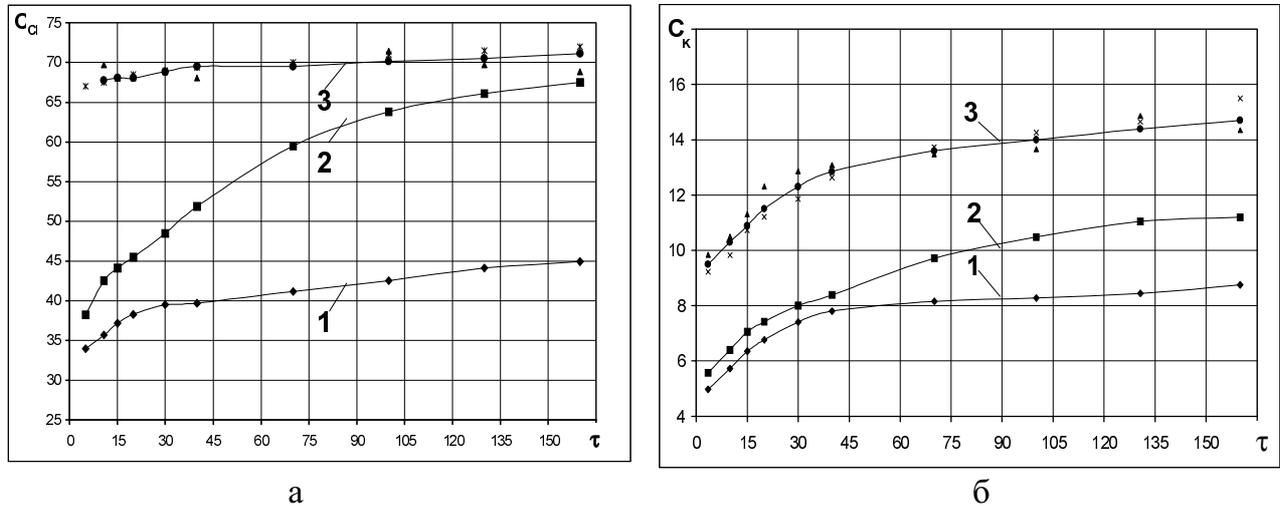


Рис. 2. Кінетичні криві екстрагування  $Cl^-$  (а) і  $K^+$  (б) в різних гідродинамічних умовах ( $Re_{вдц}$ ): 1 – 800 ; 2 – 1100 ; 3 – 1500 і вище ( $\blacktriangle$  – 1500;  $\times$  – 6500 )

Зробивши припущення, що швидкість в цих умовах практично не залежить від поверхні протягом усього часу розчинення, послідовність процесу визначали інтегральним методом [8] за рівнянням швидкості першого та другого порядку

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_s}{c_s - c}, \quad (1)$$

$$k_2 = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{c}{c_s (c_s - c)}, \quad (2)$$

де  $k_1$  і  $k_2$  – константи швидкості, відповідно, першого і другого порядку;  $\tau$  – тривалість процесу;  $c$  і  $c_s$  – відповідно, поточна концентрація і концентрація насичення за відповідним іоном у розчині.

Обробка одержаних кінетичних даних екстрагування за допомогою цих рівнянь показала, що екстрагування  $Cl^-$  при зміні  $Re_{вдц}$  в межах 0–800 відбувається в дифузійній області, а при вищих його значеннях переходить в кінетичну область. Дифузійна область вилучення в рідку фазу  $K^+$  спостерігається лише при порівняно невеликих значеннях кількості обертів мішалки ( $Re_{вдц} \leq 800$ ), а при турбулізації реагентів у реакторі екстрагування відбувається в кінетичній області. З огляду на необхідність досягнення максимально можливого вилучення в рідку фазу  $Cl^-$  і мінімального –  $K^+$ , саме значення  $Re_{вдц} = 1100$  слід вважати оптимальним.

Отже, на підставі експериментальних досліджень визначені такі оптимальні параметри екстрагування хлориду натрію з ГЛЗ 32 %-м водним розчином хлориду моноетанол-амонію: масове співвідношення розчинника до ГЛЗ – 3:1, інтенсивність перемішування –  $Re_{вдц} = 1100$ , які дають змогу одержати низькохлоридний лангбейніто-полігалітовий концентрат. В оптимальних умовах ступінь вилучення хлориду натрію в рідку фазу становить понад 97 %, вихід ЛПК – 40 % за масою.

1. Перекупко Т.В., Кропивницька Л.М. Вплив температури та тривалості процесу на показники екстрагування хлориду натрію з галіто-лангбейнітового залишку калійних виробництв // Вісн. ДУ “Львівська політехніка”. – 2000. – № 395. – С. 14–16.
2. Перекупко Т.В., Кропивницька Л.М., Максимович І.Є., Блажівський К.І. К вопросу выбора экстрагента для извлечения хлорида натрия из галито-лангбейнитового отхода калийных производств Прикарпаття // Материали Междунар. науч.-техн. конф. “Ресурсо- и энергосберегающие технологии в хим. пром. и производстве строит. материалов”. – Минск, 2000. – С. 12–14.
3. Перекупко Т.В., Кропивницька Л.М., Максимович І.Є., Блажівський К.І. Кінетика розчинення галіто-лангбейнітового залишку калійних виробництв Прикарпаття у водному розчині хлориду моноетаноламонію // Сб. науч. трудов Междунар. науч.-техн. конф. “Современные проблемы хим. технологии неорг. в-в”: В 2 т. Т.2. – Одесса, 2001. – С. 159–161.
4. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии / Пер. с англ. – М., 1979. – С. 398–399.
5. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. проф. Ю.Ю. Лурье. – М., 1973. – С. 70–73, 150–151, 186.
6. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М., 1984. – С. 118–119.
7. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. – М., 1975. – С. 41–42.
8. Астрелін І.М., Запольський А.К., Супрунчук В.І., Прокоф'єва Г.М. Теорія процесів виробництв неорганічних речовин. – К., 1992. – С. 255–259.

УДК 661: 658.567.1

**О.Г. Курилець, О.В. Мартинець**

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

## **АНАЛІЗ ТА КЛАСИФІКАЦІЯ ЦИНКОВМІСНОЇ ТЕХНОГЕННОЇ СИРОВИНИ**

© Курилець О.Г., Мартинець О.В., 2002

**Наведені результати теоретичних досліджень джерел утворення цинковмісних викидів, проведено їх класифікацію.**

**The results of theoretical investigation and classification of zinc-contents wastes formation processes.**

Цинк та його сполуки знаходять широке використання в різних галузях промисловості та сільському господарстві. Проте обмеженість сировинної бази України, труднощі відомих технологій одержання цинку та його висока вартість стримують виробництво цинковмісних сполук, а існуюча потреба в них покривається за рахунок імпорту. В цьому аспекті перспективним є використання як техногенної сировини для одержання цинку цинковмісних відходів різних галузей. Значне розмаїття джерел їх одержання, різний фізичний стан, склад, вміст цинку вносить певний хаос при виборі першочергового предмету досліджень. Тому виникла необхідність класифікації цинковмісних відпрацьованих викидів та аналізу можливих методів утилізації.

На наш погляд, найбільш доцільним є попередній поділ всіх відходів, що містять у своєму складі цинк, за агрегатним станом на рідкі, тверді і шлами. Шлами займають