

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 калімагнєзії.

**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 Т:Р = 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 багатокomпонентними 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 дослідях 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, введенного 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;  $Cl^-$  1,5...2 і відповідає вимогам до безхлоридної калімагnezії. Оптимальними умовами екстрагування є концентрація етанолу в екстрагенті 50 мас. % і Т:Р = 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.