УДК 661.832(088.8)

В.Т. Яворський, К.І. Блажівський, І.Є. Максимович, У.І. Гарват
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ВИСОЛЮВАННЯ СУЛЬФАТНИХ СОЛЕЙ ІЗ ХЛОРИД-СУЛЬФАТНИХ РОЗЧИНІВ ІЗОПРОПІЛОВИМ СПИРТОМ

© Яворський В.Т., Блажівський К.І., Максимович І.Є., Гарват У.І., 2012

Досліджено висолювання сульфатних солей ізопропіловим спиртом із хлорид-сульфатних розчинів. Встановлено, що кристалізація безхлоридного сольового осаду відбувається за невеликих співвідношень $Cl^{-}:SO_4^{2-}$ у початковому розчині (наприклад, 0,9…1,2), за вищих співвідношень (наприклад, 2,2) сульфатні мінерали кристалізуються разом із хлоридними. Висолювальна здатність ізопропілового спирту у 1,5–2 рази менша як у етилового.

Ключові слова: розчин хвостосховища, кристалізація, ізопропіловий спирт.

The process salts out of sulfate by isopropyl alcohol with chloride-sulphate solutions has been explored. Found that crystallization nonchloride salt sediment takes place at small ratios of $Cl^{-}:SO_4^{2-}$ in the solution (eg, 0.9 ... 1.2), with higher ratios (eg 2.2) sulfate minerals crystallize with chloride. Ability salts out for isopropyl alcohol in 1.5 ... 2 times less than ethanol.

Keywords: tailings solution, crystallization, isopropanol.

Постановка проблеми

Розчини хвостосховищ Стебницького і Калуського калійних виробництв, накопичені за період їх понад 30-річної діяльності, а також розчин Домбровського кар'єру, який утворився внаслідок його затоплення атмосферними опадами і фільтраційними водами, містять близько 200…400 г/л хлоридів та сульфатів натрію, калію і магнію [1]. Нині вони є великим і легкодоступним джерелом солей, з якого можна отримувати різні продукти: калійно-магнієві добрива, натрію хлорид, бішофіт, епсоміт тощо. Проте зазначені розсоли не переробляються, а постійно засолюють прилеглі землі та води і становлять екологічну загрозу не лише для районів виробництва, а й для басейну ріки Дністер.

Розв'язати цю проблему можна, розробляючи і впроваджуючи нову енергоощадну технологію комплексного перероблення таких розчинів, оскільки відомі технології складні та енерговитратні. Найбільші труднощі у них виникають під час виділення із виробничих розчинів окремих солей із задовільним виходом і чистотою. Вирішити це завдання можна, застосовуючи органічні реагенти, які мають здатність селективно висолювати певні солі чи їх групи із багатокомпонентних систем.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Попередніми дослідженнями [2,3] показана можливість висолювання сульфатних солей із хлорид-сульфатних розчинів етанолом. Було встановлено, що зазначений процес значною мірою залежить від складу початкових розчинів. Так, за вмісту хлорид-іонів у розчині понад 10 % і співвідношенні $Cl^{-}:SO_4^{2-} \geq 1,5$ важко отримати безхлоридні сольові осади із задовільним виходом. Оскільки у розчинах хвостосховищ основною сіллю є NaCl [1], то одержання з них сульфатних солей застосуванням етанолу буде непростим завданням.

Подібну до етанолу висолювальну здатність має ізопропіловий спирт. Застосовуючи його для висолювання сульфатів калію та магнію із кислих хлорид-сульфатних розчинів, отримали навіть більший вихід солей за Mg^{2+} (за такого ж виходу за K^{+}), ніж у дослідах з етанолом [4]. Для встановлення можливості використання ізопропілового спирту у процесах перероблення розчинів хвостосховищ виконали дослідження, у яких вивчали вплив параметрів висолювання на кількісний і якісний склад одержуваних осадів.

Метою роботи є встановлення умов висолювання безхлоридних осадів із хлорид-сульфатних розчинів ізопропіловим спиртом.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Експериментальна частина

Для досліджень використали три розчини із різним співвідношенням $Cl^{-}:SO_4^{2-}$ та вмістом Cl^{-} у межах 9–12 % (табл. 1). Висолювання здійснювали ізопропіловим спиртом кваліфікації "хч" за методикою, описаною у роботі [3]. За результатами хімічних аналізів одержаних осадів і розчинів обчислили вихід солей (г/100 г початкового розчину), мінеральний склад осаду та ступені вилучення іонів у тверду фазу (у %) як відношення мас компонента в сольовому осаді і в початковому розчині.

Таблиця 1

Склад початкових розчинів

Початковий розчин	Вміст компонентів, мас. %						
	K^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^{-}	SO_4^{2-}	H_2O
$П_1$	3,03	6,66	1,06	0,04	12,17	5,45	71,59
$П_2$	4,15	4,24	2,27	0,04	9,29	10,44	69,57
$П_3$	3,21	4,95	1,37	0,04	9,24	7,29	73,90

У дослідах вивчали вплив складів початкових розчинів та їх масового співвідношення до ізопропілового спирту (Р:С) в інтервалі 1:(0,4…2) на вихід і склад висолюваних осадів за температури 20ºС.

Результати досліджень

Результати проведених експериментів наведено у табл. 2. Під час їх виконання спостерігали за кристалізацією сольового осаду і розділенням рідкої фази на два шари.

Таблиця 2

Вплив масового співвідношення розчин:ізопропіловий спирт (Р:С) на склад кінцевих розчинів та сольових осадів

№ дос-ліду	Початковий розчин	Р:С	Назва фази	Хімічний склад, мас. %						
				K^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^{-}	SO_4^{2-}	H_2O + спирт
1.	$П_1$	1:1	Верхній шар $Р_{В1}$	0,09	0,27	0,16	0,01	0,81	0,24	98,42
			Нижній шар $Р_{Н1}$	3,66	7,23	1,08	0,01	12,57	6,87	68,58
			Осад $О_1$	1,92	29,22	0,57	0,04	29,07	26,38	12,80
2.		1:1,5	Верхній шар $Р_{В2}$	0,10	0,23	0,14	0,01	0,74	0,18	98,60
			Нижній шар $Р_{Н2}$	4,28	7,56	1,22	0,01	12,97	8,32	65,64
			Осад $О_2$	2,13	25,82	0,58	0,04	39,48	5,48	26,47
3.		1:2	Верхній шар $Р_{В3}$	0,09	0,19	0,11	0,01	0,63	0,11	98,86
			Нижній шар $Р_{Н3}$	4,14	7,15	1,13	0,01	12,71	7,30	67,56
			Осад $О_3$	6,50	22,82	1,72	0,04	34,72	15,52	18,68
4.	$П_2$	1:0,4	Верхній шар $Р_{В4}$	0,19	0,35	0,22	0,01	1,02	0,47	97,74
			Нижній шар $Р_{Н4}$	2,52	4,21	1,76	0,02	9,29	6,34	75,86
			Осад $О_4$	19,00	0,82	5,76	0,04	0,40	47,38	26,60
5.	$П_3$	1:0,8	Верхній шар $Р_{В5}$	0,14	0,34	0,16	0,02	1,04	0,20	98,09
			Нижній шар $Р_{Н5}$	2,80	5,41	1,20	0,02	9,73	6,34	74,49
			Осад $О_5$	19,16	0,98	5,60	0,04	0,37	47,32	26,53
6.		1:1,5	Верхній шар $Р_{В6}$	0,12	0,37	0,16	0,01	0,98	0,23	98,14
			Нижній шар $Р_{Н6}$	2,57	6,70	1,06	0,04	11,84	5,36	72,42
			Осад $О_6$	19,13	0,87	5,81	0,04	0,26	48,02	25,87

За результатами хімічних аналізів встановили, що верхні шари рідини складалися переважно з ізопропілового спирту з домішками води і солей (близько 1…2 %), а в нижніх шарах містилися водні розчини основної частини солей з домішками спирту.

Із початкового розчину $П_1$, який містив найбільше натрію хлориду і мав співвідношення $Cl^{-}:SO_4^{2-}$ = 2,2, кристалізувалися висохлоридні сольові осади $О_1$, $О_2$ і $О_3$ незалежно від співвідношень Р:С на висолювання. А із розчинів $П_2$ і $П_3$ з більшим вмістом сульфатів калію та магнію (співвідношення $Cl^{-}:SO_4^{2-}$ відповідно 0,9 і 1,2) випадали практично безхлоридні осади $О_4$, $О_5$ і $О_6$.

Перерахунок хімічного складу одержаних осадів на мінеральний (табл. 3) показав, що осади $О_1$, $О_2$ і $О_3$ складалися здебільшого з галіту NaCl (53–89 %), сульфатними мінералами були шеніт

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$, тенардит Na_2SO_4 і домішки глазериту $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ та гіпсу $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Потрібно зауважити, що збільшення кількості ізопропілового спирту на висолювання від співвідношення Р:С = 1:1,5 до 1:2 зумовило різке зростання в осаді вмісту шеніту, а отже, калію та магнію (більш як у три рази), хоча вміст галіту залишився високим.

Таблиця 3

Мінеральний склад сольових осадів (мас. %) (за табл. 2)

Назва осаду	Шеніт	Галіт	Тенардит	Глазерит	Гіпс
O_1	8,81	53,18	37,59	0,24	0,18
O_2	8,34	89,06	1,64	0,70	0,26
O_3	31,29	64,69	0,82	3,02	0,18
O_4	96,31	0,67	1,47	1,37	0,17
O_5	94,29	0,61	1,61	3,32	0,17
O_6	96,23	0,43	1,89	1,28	0,17

На відміну від попередніх, осади O_4, O_5 і O_6 були повністю сульфатними у всьому інтервалі досліджених співвідношень Р:С. Вони на 94–96 % складалися з шеніту і містили ще по кілька відсотків тенардиту та глазериту. Незначний вміст галіту (0,4–0,7 %) був зумовлений присутністю просочувального розчину.

Для кількісного оцінювання процесу склали матеріальні баланси висолювання і на їх основі обчислили вихід солей та ступені вилучення компонентів із розчину у тверду фазу (табл. 4).

Таблиця 4

Вихід солей і ступені вилучення іонів у тверду фазу

Назва осаду	Вихід солі, г/100г розчину	Ступінь вилучення іонів, %				
		K^+	Na^+	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}
O_1	1,86	1,09	8,17	1,56	4,47	9,09
O_2	5,85	4,37	22,64	3,13	18,94	5,78
O_3	9,66	20,88	33,00	15,63	27,50	27,52
O_4	8,90	40,54	1,89	22,54	0,35	40,40
O_5	3,60	21,54	0,66	14,46	0,18	23,48
O_6	7,24	42,86	1,42	30,77	0,38	47,83

Розрахунки показали невисоку ефективність застосування ізопропілового спирту для висолювання сульфатних солей із хлорид-сульфатних розчинів. Вихід солей становив менше 7…10 г/100г розчину, а ступені вилучення калію та магнію не перевищували 21–43 і 16–31 % відповідно. Порівняння одержаних показників з такими самими, отриманими у дослідах, де висолювання здійснювали етиловим спиртом [2], показало, що вони в 1,5–2 рази менші (вихід солей становив 12…14 г/100г розчину, а ступені вилучення калію та магнію − відповідно 62–67 та 44–42 %).

Висновки

Ізопропіловий спирт дає змогу висолювати сульфатні солі із хлорид-сульфатних розчинів за невеликих співвідношень $Cl^-:SO_4^{2-}$ у початковому розчині (наприклад, 0,9–1,2), за вищих співвідношень (наприклад, 2,2) сульфатні мінерали кристалізуються разом із хлоридними. Порівняно з етанолом висолювальна здатність ізопропілового спирту у 1,5–2 рази менша.

1. Білоніжка П., Дяків В. Хімічний та мінеральний склад відходів збагачення калійних руд Стебницького родовища та їхній вплив на довкілля // Вісник Львів. ун-ту. Серія геол. – 2009. Вип. 23. – С.162–174. 2. Блажівський К.І., Максимович І.Є., Світлицька М.О. Висолювання сульфатних солей із хлорид-сульфатних розчинів етанолом // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2011.– №700. – С.30–33. 3. Блажівський К.І., Максимович І.Є., Падковська Е.В. Виділення сульфатних солей із виробничих розчинів перероблення калійних руд за допомогою етанолу // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2009.– №644. – С.17–20. 4. Яворский В.Т., Блаживский К.И., Перекупко Т.В., Костив И.Ю., Максимович И.Е. Кислотная переработка труднорастворимых калийных руд с применением органических растворителей // Журнал прикладной химии. – 2009. Т.82. Вып.5. – С.715–719.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua