

К.І. Блажівський, І.Є. Максимович, Е.В. Падковська
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ВИДІЛЕННЯ СУЛЬФАТНИХ СОЛЕЙ ІЗ ВИРОБНИЧИХ РОЗЧИНІВ ПЕРЕРОБЛЕННЯ КАЛІЙНИХ РУД ЗА ДОПОМОГОЮ ЕТАНОЛУ

© Блажівський К.І., Максимович І.Є., Падковська Е.В., 2009

Досліджено висолювання сульфатних солей із розчинів, одержаних розчиненням полімінеральної калійної руди, етанолом і випарювання маточних розчинів після висолювання. Встановлено, що кристалізація безхлоридного сольового осаду відбувається за співвідношення між розчином і етанолом 1:(0,6...0,8), а випаровуванням маточного розчину до ступеня 80...82% можна регенерувати етанол і одержати технічний NaCl.

Explored salt out sulfates salts from solutions, obtained dissolution of polymineral potassium ore, by an ethanol and evaporation mother solutions after salt out. It is set that crystallization of nonchloride salt sediment takes place for correlation between solution and ethanol 1:(0,6...0,8), and by evaporation of mother solution to the degree 80...82% it is possible ethanol regenerate and to obtained technical NaCl.

Постановка проблеми. Перспективним напрямком інтенсифікації галургійних технологій полімінеральних калійних руд є застосування органічних розчинників для селективної кристалізації сульфатних солей та одержання безхлоридних добрив із виробничих розчинів. Такі розчини являють собою багатокомпонентні сольові системи, розділення яких традиційними методами є складним завданням. Застосування органічних розчинників дає змогу спростити технологічний процес і отримувати необхідні продукти з меншими енерговитратами, оскільки регенерація органічного розчинника потребує менше енергії, ніж випаровування і охолодження маточних розчинів за відомими технологіями.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Розробляються способи і технології перероблення руд із застосуванням спиртів, кетонів для селективної кристалізації окремих солей чи їх груп із багатокомпонентних розчинів. Так, у роботах [1,2] запропоновано розчиняти лангбейнітовий концентрат, полігалітову руду у розчинах хлоридної кислоти, а потім з одержаних розчинів висолювати шеніт $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ізопропіловим спиртом, етанолом чи ацетоном. Після використання органічні розчинники можна регенерувати випаровуванням або ректифікацією і повертати у цикл виробництва.

Із зазначених органічних реагентів найбільш придатним для виділення сульфатних солей із виробничих хлоридно-сульфатних розчинів можна вважати етанол (поширений, нетоксичний, легко регенерується, селективний щодо сульфатів). Для розроблення нових способів і технологій безхлоридних добрив необхідно ґрунтовно дослідити вплив складу виробничих розчинів і умов висолювання етанолом на вихід і склад одержуваних продуктів.

Метою роботи є дослідження можливості застосування етанолу для селективного висолювання сульфатних солей із виробничих розчинів, одержаних розчиненням полімінеральної калійної руди у воді.

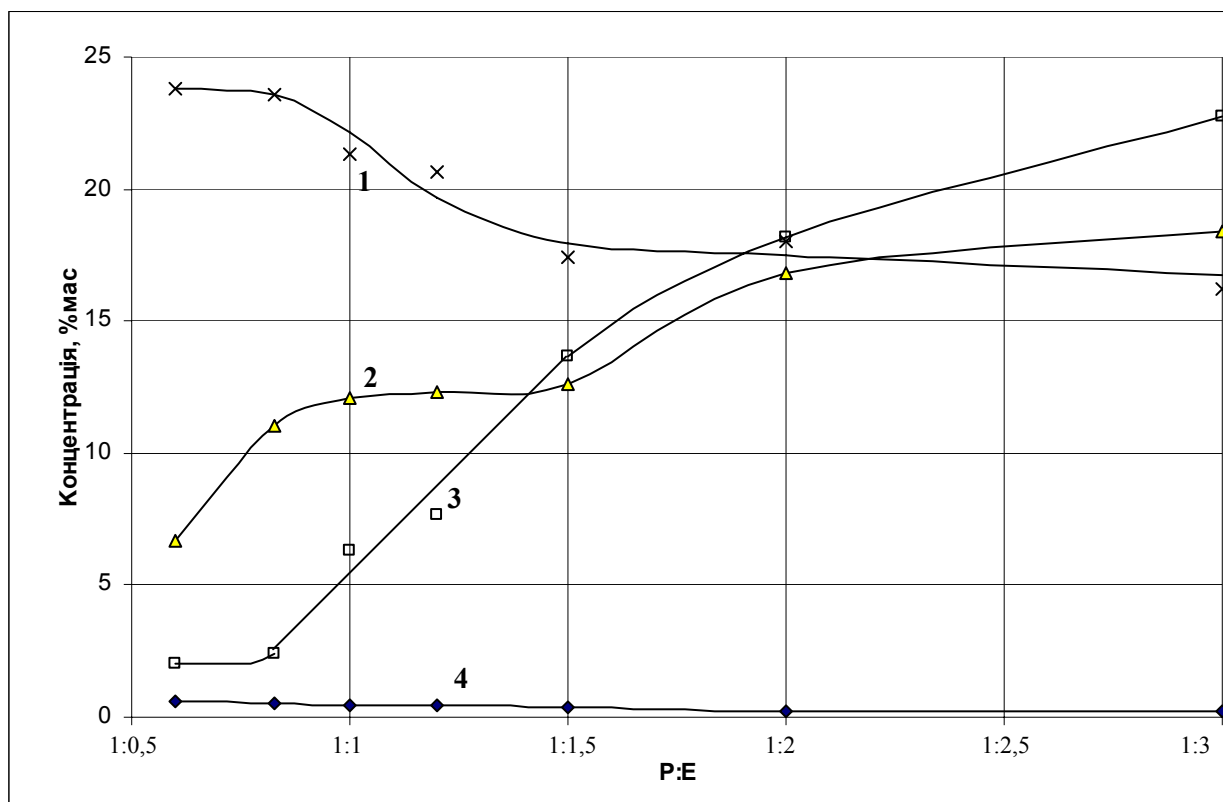
Експериментальна частина. Для досліджень використовували каїніто-лангбейнітову руду Стебницького родовища з різним співвідношенням легко- і важкорозчинних мінералів. Руду розчиняли у воді за масового співвідношення Т:Р = 1:1,5, температури 20°C і часу, за який досягали 96...98%-го розчинення хлоридвмісних мінералів. Одержані хлоридно-сульфатні розчини фільтрували і подавали на висолювання.

Висолювання сульфатних солей здійснювали на струшувачі типу WU-4 у круглодонних колбах місткістю 250 мл. У колби заливали задану кількість розчину і доливали етанол у визначених співвідношеннях. Колби перемішували на струшувачі протягом однієї години, витримували 0,5 години, а потім утворену суспензію фільтрували. Рідку і тверду фази зважували, осад промивали на фільтрі етанолом, відбирали проби осаду та фільтрату і аналізували їх на вміст компонентів за відомими методами [3]. За результатами аналізів розраховували ступені вилучення іонів у тверду фазу (у %) як відношення мас іона в сольовому осаді і в початковому розчині.

Вивчали вплив масового співвідношення розчин:етанол (Р:Е) в інтервалі 1:(0,6...3) і складу початкового розчину на вихід і якісний склад сольового осаду за звичайної температури.

Маточний розчин після висолювання випарювали за атмосферного тиску на лабораторній випарній установці. Досліджували вплив ступеня випарювання розчину на повноту відгонки етанолу та вихід і склад сольового осаду, який при цьому кристалізувався.

Результати досліджень та їх аналіз. Як показали результати експериментів, етанол висолює із досліджуваних розчинів не лише сульфати, а й хлориди калію та натрію. Солі магнію переважно залишаються у рідкій фазі. Із розчину Р₀ складу (мас.%): К⁺ 3,92; Na⁺ 5,09; Mg²⁺ 1,47; Cl⁻ 10,47; SO₄²⁻ 6,71; H₂O 72,34 за співвідношень розчину до етанолу Р:Е = 1:(0,6...0,8) кристалізувався сольовий осад з найбільшим вмістом калію (24%) і мінімальним вмістом хлоридів (до 2%) (рисунок). Вихід вологої солі за цих умов становив 9г/100г розчину, що відповідало 53...54%-му ступеню вилучення калію і 70...71%-му – сульфатів (табл. 1). Починаючи від співвідношень Р:Е = 1:(1,0...1,2) вміст Cl⁻ у сольовому осаді різко зріс, а вміст калію зменшився. Вихід солі при цьому збільшився лише на 10...15%. Дальше збільшення кількості етанолу на висолювання до співвідношень Р:Е = 1:(1,5...2,0) дало змогу в 1,8 раза підвищити вихід солей (порівняно з дослідями 1 і 2) із одночасним збільшенням у них вмісту Cl⁻ до 14...23%. У цих дослідях витяг сульфатів у тверду фазу зріс до 77...82%. Найбільший ступінь вилучення калію у тверду фазу (76%) спостерігали за співвідношення Р:Е = 1:2.



Залежність вмісту K⁺ (1), Na⁺ (2), Cl⁻ (3) і Mg²⁺ (4) у сольовому осаді від співвідношення Р:Е на висолюванні

Перерахунок хімічного складу одержаних сольових осадів на мінеральний показав, що за співвідношень P:E = 1:(0,6...0,8) у тверду фазу висолювалися, переважно, глазерит $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ і мірабіліт $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ з домішками шеніту $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$, а за нижчих співвідношень P:E в осаді зростає вміст галіту NaCl.

Таблиця 1

Результати висолювання солей із розчину P₀ за різних співвідношень P:E

№ дос-ліду	P:E	Вихід солі, г/100г розчину	Ступінь вилучення, %				
			K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
1.	1:0,6	9,11	54,07	20,56	3,62	1,28	71,41
2.	1:0,8	8,86	53,22	19,47	3,41	1,09	69,92
3.	1:1	10,21	60,33	19,76	6,92	13,34	73,95
4.	1:1,2	10,39	61,21	25,08	3,45	6,42	72,18
5.	1:1,5	16,24	71,06	40,39	3,37	20,71	77,27
6.	1:2	16,43	75,54	54,46	2,27	27,86	82,21
7.	1:3	17,70	73,16	57,14	2,29	37,48	73,97

Отже, висолювання етанолом за співвідношень P:E = 1:(0,6...0,8) дає змогу одержувати сульфатні солі з невисоким виходом, зате з низьким вмістом хлоридів, що задовольняє вимоги до безхлоридних добрив. Тому для наступних досліджень вибрали співвідношення P:E = 1:0,8.

Оскільки у полімінеральній калійній руді суттєво коливається вміст хлоридних і сульфатних мінералів, то, відповідно, змінюватиметься і склад розчинів, які мають подаватися на висолювання. Враховуючи це, у наступній серії експериментів вивчали вплив складу початкового розчину, насамперед вмісту NaCl, на якісний склад одержуваного сольового осаду.

Результати досліджень показали (табл. 2 і 3), що за найменшої концентрації натрію хлориду (розчин P₁) у тверду фазу кристалізувався переважно глазерит $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ і мірабіліт $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Зростання вмісту натрію хлориду у розчинах P₂ і P₃ за зменшення концентрацій калію і магнію зумовило висолювання шеніту $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ і, меншою мірою, мірабіліту. За найбільшої концентрації Na⁺ (понад 7%) із розчину P₄ кристалізувався шеніт і галіт з домішками мірабіліту.

Таблиця 2

Результати висолювання солей з хлоридно-сульфатних розчинів етанолом (P:E = 1:0,8)

№ дос-ліду	Назва фази	Склад, мас. %							
		K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O	етанол
1в.	Початковий розчин P ₁	4,01	5,45	1,11	0,06	11,00	5,80	72,57	-
	Осад 1	27,20	11,23	0,59	0,08	1,44	57,46	2,00	-
	Розчин 1	1,23	3,24	1,24	-	7,94	2,42	39,39	44,54
2в.	Початковий розчин P ₂	2,42	5,81	1,16	0,05	10,99	4,81	74,81	-
	Осад 2	17,30	3,16	5,06	0,09	1,14	48,44	24,01	-
	Розчин 2	1,42	3,91	0,72	-	7,34	2,81	39,44	44,36
3в.	Початковий розчин P ₃	2,61	6,30	1,44	0,07	11,71	6,22	71,72	-
	Осад 3	17,97	1,85	5,40	0,06	0,69	47,68	25,85	-
	Розчин 3	1,41	4,21	0,72	-	7,85	2,40	40,48	42,93
4в.	Початковий розчин P ₄	3,04	7,22	1,43	0,08	13,91	5,63	68,77	-
	Осад 4	12,16	15,06	3,56	0,07	21,70	31,25	16,20	-
	Розчин 4	1,08	3,82	0,80	-	7,63	2,13	38,91	45,63

Мінеральний склад солей, висолених з розчинів етанолом (Р:Е = 1:0,8)

№ дос- ліду	Назва осаду	Мінеральний склад, мас.%				
		Глазерит	Мірабіліт	Шеніт	Галіт	Гіпс
1в.	Осад 1	59,16	30,55	8,06	1,95	0,28
2в.	Осад 2	2,76	14,81	80,31	1,80	0,32
3в.	Осад 3	1,57	9,12	87,98	1,12	0,21
4в.	Осад 4	1,92	5,75	57,30	34,74	0,29

Маточний розчин після висолювання сульфатних солей є складною сольовою водноорганічною системою, з якої необхідно максимально регенерувати етанол для повернення його у виробничий цикл і решту солей для перероблення їх у продукти. Оскільки зазначений розчин за сольовим складом близький до маточного шенітового розчину, який випарювали за комбінованою схемою [4], то можна очікувати, що для нього буде зберігатися аналогічна послідовність кристалізації солей. Це дало б змогу виділити на першому етапі випаровування NaCl, а потім суміш сульфатів та хлоридів калію, натрію і магнію.

Результати виконаних досліджень показали, що випаровуванням маточних розчинів до ступеня 80...82% можна відігнати 93...98% етанолу у суміші з водою. У тверду фазу при цьому кристалізується натрій хлорид з чистотою після промивання 96,5%, склад якого відповідає вимогам до технічного NaCl згідно з ТУ-113-13-14-82. Для одержання 96%-го етанолу, що задовольнятиме розроблювану технологію, доцільно застосувати метод ректифікації, який дає змогу практично повністю повернути спирт у процес.

Висновки

1. Етанол здатний висолювати із виробничих розчинів перероблення прикарпатських калійних руд, залежно від співвідношень розчину і етанолу, як сульфатні, так і хлоридні солі.

2. Виділення сульфатних солей відбувається за співвідношень Р:Е = 1:(0,6...0,8) і вмісту Na⁺ у початковому розчині до 7%.

3. Оптимальний ступінь випаровування маточних розчинів після висолювання становить 80...82%, що дає змогу регенерувати етанол і одержати технічний NaCl.

Результати досліджень будуть використані для розроблення технологічного процесу перероблення полімінеральної калійної руди на безхлоридне калійне добриво.

1. Перекупко Т.В. Лангбейнітовий концентрат. Розчинення у водних розчинах хлоридної кислоти і перероблення у шеніт // Хім. пром. України. – 2005. – №6. – С.3–7. 2. Патент України на корисну модель №25143. Спосіб перероблення важкорозчинної калійно-магнієвої руди / В.Т. Яворський, К.І. Блажівський, Т.В. Перекупко, І.Є. Максимович, І.Ю. Костів. Опубл. в бюл. №11, 25.07.2007. 3. Методы анализа рассолов и солей / Под ред. Ю.В. Морачевского, Е.М. Петровой.– М.: Химия, 1965. – 403 с. 4. Лунькова Ю.Н., Хабер Н.В. Производство концентрированных калийных удобрений из полиминеральных руд. – К.: Техніка, 1980. – 158 с.