

А. В. Перекупко, Н. І. Ільків
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ЕКСТРАГУВАННЯ МАГНІЮ ХЛОРИДУ ІЗ СУМІШІ СОЛЕЙ ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ ІЗОПРОПІЛОВОГО СПИРТУ З НАСТУПНОЮ КРИСТАЛІЗАЦІЄЮ КОНДИЦІЙНОГО БІШОФІТУ

© Перекупко А. В., Ільків Н. І., 2014

Наведені результати експериментальних досліджень екстрагування магнію хлориду з твердого напівпродукту перероблення розчину Стебницького хвостосховища за допомогою 87,4–89,5 % водних розчинів ізопропілового спирту за масових співвідношень між твердою і рідкою фазами 1:2,0–5,0 та відгонки з одержаних розчинів ізопропілового спирту. Показано, що необхідними умовами для одержання бішофіту, який повністю відповідає вимогам чинних ТУ У 24.1-33346498-004:2008, є вміст ізопропілового спирту в екстрагенті 89,5 мас. % і масове співвідношення між твердою і рідкою фазами 1:3,0–1:3,5.

Ключові слова: розчин хвостосховища, екстрагування, ізопропіловий спирт, відгонка, бішофіт.

This article deals with the experimental results of magnesium chloride extraction from solid intermediate product of Stebnik's tailings solution processing using 87.4...89.5 % of aqueous solutions of isopropyl alcohol at the mass ratio between the solid and liquid phases 1:2.0...5.0 and the distillation of the obtained isopropyl alcohol solutions. It is shown that the content of isopropyl alcohol in the extractant of 89.5 wt. % and the weight ratio between the solid and liquid phases that is equal 1:3,0...1:3.5 are the necessary conditions for bischofite obtaining, which is fully compliant with the applicable specifications 24.1-33346498-004:2008.

Key words: tailings solution, extraction, isopropyl alcohol, distillation, bischofite.

Бішофіт $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ використовують для одержання металічного магнію, магнію оксиду, магнезійного цементу, як холодоагент та антифриз, засіб проти обмерзання, для просочування деревини з метою надання їй вогнетривкості.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Як показали результати наших попередніх досліджень [1–4], випарювання розчинів хвостосховищ калійних виробництв не дає змоги селективно виділити бішофіт у тверду фазу, оскільки в цьому процесі відбувається кристалізація багатокомпонентної суміші солей, що містить натрію і калію хлориди, леоніт $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$, кізерит $MgSO_4 \cdot H_2O$ та бішофіт. Застосування екстрагента селективної дії – 88 % водного розчину ізопропілового спирту – дає змогу повністю вилучити магнію хлорид з одержаної суміші солей у рідку фазу. Під час відгонки з розчину ізопропілового спирту, який використовували в процесі циклічно, кристалізувався магнію хлорид гексагідрат, забруднений домішками калію і натрію хлоридів та магнію сульфату, який не відповідає вимогам чинних ТУ У 24.1-33346498-004:2008 [5] до якості технічного бішофіту щодо вмісту основної речовини, лужних металів ($Na^+ + K^+$) та сульфат-іонів.

Постановка проблеми. Для одержання кондиційного бішофіту слід вивчити можливість подальшого перероблення суміші солей вищезазначеного складу. Очевидно це можна здійснити

екстрагуванням магнію хлориду водними розчинами ізопропілового спирту з подальшою кристалізацією з них продукту необхідної чистоти.

Мета роботи. Метою досліджень, результати яких наведено в цій статті, було визначення умов селективного екстрагування магнію хлориду з напівпродуктів з підвищеним вмістом домішок за допомогою водних розчинів ізопропілового спирту та кристалізації кондиційного бішофіту з одержаних розчинів.

Методика виконання досліджень. У дослідженнях використали напівпродукти, одержані випарюванням розчину Стебницького хвостосховища такого складу (мас. %): Mg^{2+} 4,62; Na^+ 4,03; K^+ 3,06; Cl^- 15,89; SO_4^{2-} 5,89; H_2O 66,51. Ці напівпродукти містили різну кількість бішофіту та домішок (табл. 1). Вміст ізопропілового спирту в початковому екстрагенті змінювали в межах 87,4–89,5 мас. %, а масове співвідношення між твердою фазою та екстрагентом (Т: Р) – 1:2,0...1:5,0. Екстракцію здійснювали в умовах інтенсивного перемішування на лабораторному апараті для струшування WU-2 протягом 30 хв, після чого суміш розділяли на лабораторному вакуум-фільтрі і визначали вміст окремих іонів в одержаних фазах такими методами аналізу: K^+ і Na^+ – фотометрією полум'я [6], Mg^{2+} – комплексометричним титруванням у присутності твердого індикатора хромогену чорного [7], Cl^- – меркуриметричним титруванням у присутності змішаного індикатора дифенілкарбазону з бромфеніловим синім [7], SO_4^{2-} – гравіметричним методом [7].

З фільтрату відганяли ізопропіловий спирт на стандартній лабораторній установці для перегонки за атмосферного тиску. Відгонку закінчували у момент підвищення температури парів до $80,3^{\circ}C$. За виміряним ареометром значенням густини відіганого конденсату визначали вміст ізопропілового спирту в ньому [8]. Під час відгонки ізопропілового спирту з розчину кристалізувався бішофіт, вміст основної речовини і домішок, в якому визначали на підставі хімічного аналізу вмісту іонів вищезазначеними методами.

Результати досліджень та їх обговорення. Одержані експериментальні дані дослідження процесу екстрагування наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Результати екстрагування солей з напівпродуктів перероблення розчину хвостосховища

Склад початкової суміші солей, мас. %				Вміст спирту в екстрагенті, мас. %	Т: Р	Концентрація солей у рідкій фазі, мас. %				Ступінь вилучення в рідку фазу, %			
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	NaCl	KCl	$MgSO_4 \cdot H_2O$			$MgCl_2$	NaCl	KCl	$MgSO_4$	$MgCl_2$	NaCl	KCl	$MgSO_4$
77,75	10,53	4,47	7,25	87,4	1:2,0	13,23	0,043	0,019	0,133	100,00	1,12	1,17	5,80
					1:2,5	11,18	0,069	0,038	0,115	100,00	2,13	2,77	5,94
					1:3,0	9,66	0,084	0,055	0,098	100,00	3,00	4,63	5,85
					1:3,5	8,52	0,107	0,094	0,089	100,00	4,34	8,98	6,03
79,20	8,70	5,08	7,02	89,5	1:4,0	7,76	0,112	0,111	0,047	100,00	6,15	10,43	3,68
					1:5,0	6,41	0,122	0,109	0,046	100,00	8,11	12,41	4,36
85,79	6,16	3,32	4,96	89,5	1:2,0	14,14	0,025	0,013	0,098	100,00	1,15	1,11	6,45
					1:2,5	11,98	0,036	0,018	0,083	100,00	1,96	1,82	6,45
					1:3,0	10,43	0,043	0,025	0,065	100,00	2,69	2,90	5,80
					1:3,5	9,23	0,056	0,034	0,051	100,00	3,96	4,46	4,47
85,62	6,99	3,36	4,03	89,5	1:4,0	8,25	0,107	0,101	0,054	100,00	7,43	14,59	7,49
					1:5,0	6,84	0,114	0,107	0,051	100,00	9,56	18,16	8,54
86,88	5,86	2,92	4,34	88,0	1:2,0	14,22	0,038	0,017	0,139	100,00	1,85	1,67	10,53
					1:2,5	12,09	0,051	0,025	0,116	100,00	2,93	2,88	10,34
					1:3,0	10,52	0,064	0,036	0,095	100,00	4,22	4,77	9,73
					1:3,5	9,31	0,084	0,057	0,081	100,00	6,26	8,52	9,37

Із збільшенням вмісту ізопропілового спирту в екстрагенті з 87,4 до 89,5 мас. % і співвідношення Т: Р концентрація екстрагованого магнію сульфату у рідкій фазі зменшується. Концентрація екстрагованих натрію і калію хлоридів у рідкій фазі, навпаки, істотно збільшується із зростанням співвідношення Т: Р, незважаючи на підвищення вмісту спирту в екстрагенті. При цьому магнію хлорид з твердої суміші солей різного складу вилучається повністю. З усіх домішок, які містить початкова тверда суміш, за невисоких значень Т: Р (< 1:3,5) натрію хлорид у рідку фазу екстрагується найменше, а магнію сульфат – найбільше. Ступені вилучення натрію і калію хлоридів у рідку фазу істотно збільшуються із підвищенням співвідношення Т: Р. За високих значень Т: Р (понад 1:3,5) ступінь вилучення калію хлориду в рідку фазу стає найвищим з усіх домішок. Відтак використання високих значень Т: Р (понад 3,5) є неефективним, оскільки це призведе до одержання цільового продукту з більшим вмістом домішок.

З одержаних після екстрагування рідких фаз відганяли ізопропіловий спирт, який використовували в процесі циклічно. Під час відгонки спирту в тверду фазу виділялися осадки бішофіту, склад яких наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Склад одержаного бішофіту

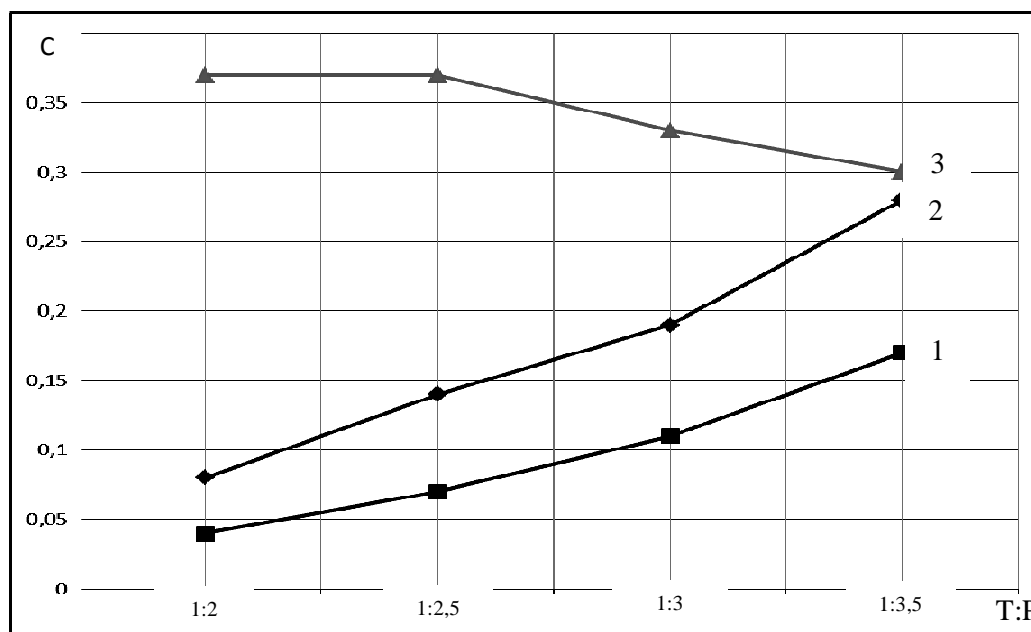
Склад початкової суміші солей, мас. %				Вміст спирту в екстрагенті, мас. %	Т: Р	Склад осаду (у розрахунку на суху речовину), мас. %			
MgCl ₂ ·6H ₂ O	NaCl	KCl	MgSO ₄ ·H ₂ O			MgCl ₂ ·6H ₂ O	NaCl	KCl	MgSO ₄ ·H ₂ O
77,75	10,53	4,47	7,25	87,4	1:2,0	99,25	0,15	0,07	0,53
					1:2,5	99,11	0,26	0,14	0,49
					1:3,0	98,80	0,40	0,26	0,54
					1:3,5	98,39	0,57	0,50	0,54
79,20	8,70	5,08	7,02	89,5	1:4,0	98,36	0,66	0,66	0,32
					1:5,0	97,97	0,87	0,78	0,38
85,79	6,16	3,32	4,96	89,5	1:2,0	99,51	0,08	0,04	0,37
					1:2,5	99,42	0,14	0,07	0,37
					1:3,0	99,37	0,19	0,11	0,33
					1:3,5	99,25	0,28	0,17	0,30
85,62	6,99	3,36	4,03	89,5	1:4,0	98,49	0,60	0,56	0,35
					1:5,0	98,12	0,77	0,72	0,40
86,88	5,86	2,92	4,34	88,0	1:2,0	99,30	0,12	0,05	0,52
					1:2,5	99,20	0,20	0,09	0,51
					1:3,0	99,08	0,28	0,16	0,48
					1:3,5	98,84	0,42	0,28	0,46

Як видно, збільшення співвідношення між твердою сумішшю солей та екстрагентом (Т: Р) за найнижчого використаного вмісту ізопропілового спирту в екстрагенті (87,4 мас. %), призводить до стрімкого підвищення вмісту домішок натрію і калію хлоридів в одержаному бішофіті, при цьому вміст магнію сульфату моногідрату MgSO₄·H₂O практично не змінюється.

Характер зміни вмісту домішок в одержаному продукті за різних значень Т: Р зі збільшенням вмісту спирту в екстрагенті залишається однаковим – підвищення цього співвідношення зумовлює зростання вмісту в бішофіті натрію і калію хлоридів і, навпаки, зменшення вмісту магнію сульфату. Проте зі збільшенням вмісту спирту в екстрагенті до 88 мас. % вміст домішок натрію і калію хлоридів в одержаному продукті дещо зменшується порівняно з 87,4 % водним розчином спирту за усіх використаних співвідношень Т: Р. Вміст домішки магнію сульфату моногідрату за низьких значень Т: Р (1:2–1:2,5) залишається таким же (0,51–0,52 мас. %), лише з подальшим збільшенням цього співвідношення – незначно зменшується (до 0,46 мас. %).

За вмісту ізопропілового спирту в екстрагенті 89,5 мас. % і масового співвідношення між твердою і рідкою фазами 1:3,0–1:3,5 одержали продукт, який містить 99,26–99,37 мас. % $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,13–0,20 мас. % іонів лужних металів ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$) та 0,20–0,23 мас. % сульфат-іонів. Із зменшенням концентрації спирту в екстрагенті вміст сульфат-іонів у продукті істотно підвищується.

Підвищення концентрації спирту в екстрагенті до 89,5 мас. % для початкової суміші солей складу (мас. %): $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 85,79; NaCl – 6,16; KCl – 3,32; $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 4,96 (рисунок) зумовлює ще більше зменшення вмісту домішок в одержаному бішофіті. Збільшення співвідношення Т: Р призводить до зростання вмісту натрію і калію хлоридів і помітного зменшення вмісту магнію сульфату моногідрату в одержаному продукті.



Залежність вмісту домішок в одержаному бішофіті (C, мас. %) від співвідношення між твердою сумішшю солей та екстрагентом (Т: Р): 1 – KCl; 2 – NaCl; 3 – MgSO₄·H₂O

Одержані результати досліджень ми використали для розроблення технологічного процесу повної утилізації розчинів хвостосховищ калійних виробництв.

Висновки. На підставі одержаних результатів досліджень можна зробити такі висновки:

1. Екстрагування магнію хлориду з напівпродукту, що містить 13,10–22,25 мас. % домішок калію і натрію хлоридів та магнію сульфату моногідрату, за допомогою 87,4–89,5 % водних розчинів ізопропілового спирту за масових співвідношень між твердою і рідкою фазами 1:2,0–5,0 та відгонка з одержаних розчинів ізопропілового спирту дають змогу кристалізувати продукт, який містить понад 98 мас. % $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

2. Необхідними умовами для одержання бішофіту з вмістом основної речовини не менше 99 мас. %, домішок солей лужних металів ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$) не більше 0,20 мас. % та сульфат-іонів не більше 0,23 мас. %, який повністю відповідає вимогам чинних ТУ У 24.1-33346498-004:2008, є вміст ізопропілового спирту в екстрагенті 89,5 мас. % і масове співвідношення між твердою і рідкою фазами 1:3,0–1:3,5.

1. Патент України на корисну модель № 82330. Спосіб одержання калімагнезії і бішофіту з розчинів хлоридно-сульфатного типу / В. Т. Яворський, Т. В. Перекупко, А. В. Перекупко. Заявл.

28.02.2013; № и 2013 02528; Оубл. 25.07.2013, Бюл. № 14. 2. Яворский В. Т. Разработка способа получения кондиционных продуктов – хлорида натрия и бишофита из растворов хвостохранилиц калийных производств Прикарпатья / В. Т. Яворский, Т. В. Перекупко, А. В. Перекупко // Химическая технология. – М., 2014. – № 2. – С.65–70. 3. Перекупко Т. В. Получение технического бишофита из растворов хвостохранилиц калийных производств Прикарпатья / Т. В. Перекупко, А. В. Перекупко, Х. И. Грухола // Nauki. Teoria i praktyka: materiały Międzynarodowej Naukowo-Praktycznej Konferencji. 29.10.2012-31.10.2012, Poznań, Polska. – Poznań, 2012. – Część 7. – S. 42–44. 4. Перекупко А. В. Селективне вилучення хлоридів з твердого напівпродукту перероблення розчинів хвостосховищ калійних виробництв Прикарпаття / А. В. Перекупко // Хімія, технологія речовин та їх застосування: [зб. наук. пр.] / відп. ред. Й. Й. Ятчишин. – Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2013. – С.24–27. – (Вісник / Нац. ун-т “Львів. політехніка”; № 761). 5. Магний хлористый (бишофит) ТУ У 24.1-33346498-004:2008 [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://mbipc.all.biz/magnij-hloristyj-bishofit-tu-u-241-33346498-g1708450>. – Назва з екрану. 6. Д. Скуг. Основы аналитической химии / Д. Скуг, Д. Уэст / Пер. с англ.: В 2 т. – М.: Мир, 1979. Т.2. – 438 с. 7. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. проф. Лурье Ю. Ю. – М.: Химия, 1973. – 376 с. 8. Справочник химика: в 7 т., второе издание, пер. и доп. [гл. ред. Б. П. Никольский]. – М.: Химия, 1965. Т.3. – 1008 с.