ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №2, 1998 Химический журнал Армении

УДК 628.543

ВЫДЕЛЕНИЕ ТАРТРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕРАБОТКОЙ ВИННОКИСЛОТНОГО СЫРЬЯ

А. А. ПАШАЯН

Брянская государственная инженерно-технологическая академия, Россия

Поступило 1 X 1997

Изложены результаты исследований по прямой переработке любых видов виннокислотного сырья в тартраты щелочных металлов, минуя стадии выделения и очистки Д-винной кислоты. Выявлены оптимальные условия выделения гидротартрата калия и калий-натрий тартрата четырехводного реактивной квалификации.

Табл. 1, библ. ссылок 3.

Гидротартрат калия (KHBK) и сегнетову соль (калий-натрий виннокислый, тетрагидрат – KNaBK) в промышленности синтезируют нейтрализацией природной Д-винной кислоты (H_2BK) соответствующими гидроксидами. H_2BK, в свою очередь, выделяют переработкой виннокислотного сырья (ВКС) [1,2]. Упомянутый способ получения тартратов многостадиен, трудо- и энергоемок, что в совокупности делает эти продукты малодоступными и сверхдорогими.

Целью настоящей работы является обобщение накопленного экспериментального материала по выявлению путей и оптимальных условий, позволяющих осуществить прямую переработку ВКС в KHBK и KNaBK, минуя стадии выделения и очистки H_2BK.

Технические проблемы по выделению и очистке H_2BK заключаются в том, что все процедуры очистки H_2BK происходят

в водных растворах, где она находится в растворимой форме, а все примеси дробно удаляют в виде нерастворимых солей.

ВКС нами условно разделено на три вида и для каждого из них разработана соответствующая процедура переработки.

1. ВКС содержит только винный камень (КНВК). К образцам ВКС при перемешивании порциями добавляется 40% водный раствор NaOH и нагревается до 70-80°С. Добавление раствора NaOH прекращается, при pH суспензии 8-8,5 и в течение 30 *мин.* поддерживается постоянным. При этом винный камень растворяется в воде, переходя в KNaBK.

$$KHBK_{(BKC)} + NaOH \xrightarrow[pH\ 8\text{-}8{,}5]{H_2O} KNaBK_{(p\text{-}p)} + \text{осадок}$$

После удаления слизистого темно-коричневого осадка декантацией фильтрат нейтрализуется кислотой до pH 4,5-5 для выделения нерастворимой соли КНВК. Гидротартрат калия промывается водой.

$$KNaBK + H^{+} \xrightarrow[pH\ 4{,}5\text{-}5]{} KHBK + Na^{+}$$

В зависимости от содержания винного камня в ВКС (от 40, до 60% по H_2BK) получается КНВК различной чистоты и цвета, однако все образцы КНВК содержат катионы металлов (Fe^{3+}, Fe^{2+} и др.)>0,005%, что в 10 раз больше, чем это регламентируется в действующих ТУ. Тщательное промывание осадка водой приводит к потере осадка, но не меняет показателей качества. Поэтому перед подкислением щелочного фильтрата к нему добавляются комплексоны типа трилона "Б" или нитролотриуксусной кислоты в качестве не более 1,5% от массы КНВК, содержащегося в исходном ВКС. При этом катионы металлов с комплексонами оказываются в водорастворимой форме и смываются на стадии выделения кристаллов КНВК. Таким образом, выделяются качественные образцы КНВК ("ч.д.а") с содержанием Fe не более $5 \cdot 10^{-4}$%.

2. ВКС содержит только CaBK. К водной суспензии ВКС при перемешивании и нагревании (50-60°С) по порциям добавляется H_2SO_4 до достижения стабильных значений pH 1,0-1,5, осадок с гипсом удаляется фильтрацией, фильтрат делится на 2

части. Первую половину нейтрализуют добавлением КОН до pH 8-8,5 и в гомогенный раствор добавляется трилон "Б" (1% от $CaBK$); к этому раствору добавляется вторая (кислая) половина раствора H_2BK.

$$CaBK_{(BKC)} + H_2SO_4 \xrightarrow[pH\ 1{,}0\text{-}1{,}5]{H_2O} CaSO_4 + H_2BK$$

$$H_2BK_{(p\text{-}p)} + 2KOH \xrightarrow[трилон\ Б]{pH\ 8\text{-}8{,}5} K_2BK_{(p\text{-}p)} + 2H_2O$$

$$K_2BK_{(p\text{-}p)} + H_2BK_{(p\text{-}p)} \xrightarrow{pH\ 4{,}5} 2KHBK$$

Суспензию выдерживают до полной кристаллизации $KHBK$, pH корректируют до постоянного значения, равного 4,5, чистые кристаллы $KHBK$ отделяют фильтрацией и промывают холодной водой.

3. ВКС состоит из смеси винного камня и тартрата кальция в различных соотношениях. При щелочной обработке таких ВКС (п.1) вместе с осадком теряется $CaBK$, при кислотной (п.2) – катионы калия. Поэтому к смешанным ВКС необходимо применять дифференцированный подход.

К водной суспензии ВКС по порциям добавляют КОН до pH 8,5-9, осадок отделяют декантацией, к фильтрату добавляют комплексон (<1% от количества ВК в ВКС).

Осадок обрабатывают серной кислотой, как описано в п.2. Фильтрат после кислотной обработки порциями добавляют к щелочному раствору (с комплексоном). По достижении pH 4,5-5 суспензию выдерживают при комнатной температуре, выделяют чистые кристаллы $KHBK$ фильтрацией, промывают холодной водой.

$$KHBK_{(BKC)} + KOH \xrightarrow[комплексон]{pH\ 9} K_2BK_{(p\text{-}p)} + H_2O + осадок\ (CaBK)$$

$$\text{Осадок} + H_2SO_4 \xrightarrow[H_2O]{\text{pH 1,0-1,5}} CaSO_4 + H_2BK_{(p\text{-}p)}$$

$$K_2BK_{(p\text{-}p)} + H_2BK_{(p\text{-}p)} \xrightarrow{\text{pH 4,5}} 2KHBK$$

Для упрощения процедуры выделения КНВК и сокращения числа фильтрований разработана более универсальная и гибкая последовательность операций.

Все количество ВКС растворяют в растворе H_2SO_4, осадок ($CaSO_4$, гипс, клечатка и др.) удаляют фильтрацией и к фильтрату добавляют раствор, состоящий из смеси NaOH, KOH и трилона "Б". Соотношение NaOH и KOH зависит от соотношения КНВК:СаВК в исходном ВКС. Рассмотрим химизм происходящих процессов на примере ВКС, содержащего эквимолярные количества КНВК и СаВК.

$$\text{I. } KHBK_{(BKC)} + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{pH 1,0-1,5}} KHSO_4 + H_2BK_{(p\text{-}p)}$$

$$\text{II. } CaBK_{(BKC)} + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{pH 1,0-1,5}} CaSO_4 + H_2BK_{(p\text{-}p)}$$

$$\text{III. } H_2BK_{(I)} + KHSO_4 + H2BK_{(II)} + 2NaOH + KOH \xrightarrow[\text{трилон Б}]{\text{pH 1,0-1,5}} 2KHBK + Na_2SO_4 + 3H_2O$$

Очевидно, что в случае $\upsilon_{KHBK} > \upsilon_{CaBK}$ имеем соотношение $\upsilon_{NaOH}: \upsilon_{KOH} > 2$ и наоборот.

Во всех обсужденных выше трех вариантах обработки ВКС выход КНВК из расчета на винную кислоту составляет 85-88%.

Выход KNaBK с учетом регенерации маточных растворов составлял 95-97% из расчета на КНВК.

Технологическое испытание лабораторных методик осуществлено на действующей промышленной установке синтеза KNaBK Ереванского завода химических реактивов. Ниже при-

ведены основные показатели процесса при эксплуатации промышленной установки.

Таблица

Удельные нормы расхода сырья (на одну тонну KNaBK)

Сырье и материалы	Расходные нормы*, т/т		
	Содержание ВК в ВКС		
	40-50	50-60	>60
Виннокислотное сырье	1,25-1,5	1,00-1,25	<1,0
Гидрокись натрия, "Ч"		0,145-0,15	
Гидрокись натрия, техн.		0,15-0,16	
Вода, конденсат		2,00-2,25	
Вода, дистиллированная		0,6-0,65	
Уксусная кислота, техн		0,25-0,30	
Трилон "Б"		0,010-0,015	

* Расходные нормы приведены для ВКС, содержащего только винный камень, поэтому в таблице отсутствует КОН.

Методика эксперимента

Качественно-количественный состав ВКС определяется растворением 10 *г* размельченного в порошок образца в кипящей воде в течение 30-40 *мин.* и определением pH водной вытяжки. Если pH = 7, то ВКС не содержит винного камня. При значениях pH<7 раствор титруется гидроксидом натрия и вычисляется в нем КНВК. Эти образцы ВКС обрабатываются NaOH, фильтруется, осадок обрабатывается H_2SO_4, гипс удаляется фильтрованием, фильтрат нейтрализуется добавлением КОН до pH 4,5 и фильтрованием выделяется КНВК. По массе КНВК определяется содержание количества CaBK в ВКС. Массовую долю железа определяют растворением 1,0 *г* препарата в 20 $см^3$ воды, добавлением надсернокислого аммония окисляют Fe^{2+} до Fe^{3+} и содержание последнего определяют роданидным методом по [3]. Содержание основного вещества в образцах КНВК определяют титрованием NaOH в присутствии фенолфталеина. Содержание основного вещества в образцах KNaBK определяют титрованием прокаленного остатка. Около

1,0 *г* препарата сжигают в муфельной печи при 500-600°С, к остатку добавляют 50 *мл* воды, несколько капель метилового оранжевого и титруют раствором HCl до перехода окраски в оранжевую. Массовую долю KNaBK (X,%) определяют по формуле:

$$X = Y \cdot 0{,}0705 \cdot 100/m,$$

где Y – объем раствора HCl, концентрации точно 0,5 *моль/л*, израсходованной на титрование, $см^3$; 0,0705 – масса KNaCBK, соответствующая 1 *мл* раствора HCl, концентрации точно 0,5 *моль/л*, *г*; m – масса навески образца препарата, *г*.

ԱԼԿԱԼԻԱԿԱՆ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՏԱՐՏՐԱՏՆԵՐԻ ԱՆՋԱՏՈՒՄԸ ԳԻՆԵԹԹՎԱՅԻՆ ՀՈՒՄՔԻՑ

Ա. Ա. ՓԱՇԱՅԱՆ

Քննարկված է ալկալիական մետաղների տարտրատների անջատումը գինեթթվային ցանկացած հումքից, որը չրջանցում է ճ–գինեթթվի անջատման և մաքրման փուլերը: Կախված միջավայրի pH–ից առաջարկված են տեխնոլոգիական տարբեր գործընթացներ:

A METHOD OF ALKALI METAL TARTRATES PREPARATION FROM CRUDE TARTARIC ACID

A. A. PASHAYAN

A method of preparation of alkali metal tartrates from crude tartaric acid that excludes purification procedure of D,L – tartaric acid has been discussed. A variety of procedures depending on pH of medium has been put forward. The optimal conditions of the tartrates separation have been elaborated.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Гинберг Г.М.* Производство синтетической винной кислоты и области ее применения, Ереван, 1969.

[2] Постоянный технологический регламент получения раствора винной кислоты 40%, п/ф, Ер3ХР, Ереван, 1989.

[3] ГОСТ 1055-75 (СТ СЭВ 1748-79). Реактивы и особо чистые вещества. Колориметрические методы определения содержания примеси железа.