

Т.В. Перекупко, К.І. Блажівський, І.Є. Максимович, А.В. Перекупко  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

## ОДЕРЖАННЯ КОНДИЦІЙНОГО ЕПСОМІТУ З РОЗЧИНУ ХВОСТОСХОВИЩА КАЛІЙНОГО ВИРОБНИЦТВА

© Перекупко Т.В., Блажівський К.І., Максимович І.Є., Перекупко А.В., 2012

Наведено результати експериментальних досліджень низькотемпературної кристалізації епсоміту з розчину Стебницького хвостосховища. Показано, що для одержання кондиційного продукту викристалізуваний осад необхідно відмивати від домішок насиченим розчином магнію сульфату за  $T:P \geq 1:1$ .

**Ключові слова:** відходи, хвостосховище, низькотемпературна кристалізація, епсоміт, промивання.

**The results of experimental studies of low-temperature crystallization of epsomite with Stebnyk's tailing solution are described in this paper. It is shown that crystalline precipitate needs to wash from impurities in saturated solution of magnesium sulfate for the ratio between solid phase and liquid, which is equal to or greater as 1:1, for obtaining of certified product.**

**Keywords:** waste, tailing, low-temperature crystallization, epsomite, washing.

Перероблення полімінеральної калійної руди на Стебницькому (Львівська обл.) калійному підприємстві здійснювали флотаційним способом, який полягає у відокремленні калійних і калійно-магнієвих мінералів від галіту та глинистих домішок і ґрунтується на різному змочуванні цих складових руди водою в присутності спеціальних флотореагентів. Підприємство випускало добриво невисокої якості – так званий калійно-магнієвий концентрат, який містив лише 17–18 %  $K_2O$ . Відходи флотаційного збагачення руди скидали у хвостосховище, рівень розчинів в якому вже на початок 80-х років ХХ ст. сягав критичної позначки. У 1983 р. сталася аварія – прорив дамби хвостосховища, внаслідок чого понад 5 млн. тонн висококонцентрованих сольових розчинів потрапило в місцеві річки, а далі – в Дністер і Чорне море. Це спричинило засолення значних площ орних земель, забруднення рік та загибель у них риби. Було завдано величезних збитків навколишнім господарствам. Сказане свідчить про те, що хвостосховища калійних виробництв – це екологічно надзвичайно небезпечні об'єкти, оскільки дотепер існує постійна загроза прориву їхніх дамб. Заходи для підтримання належного технічного стану хвостосховищ, які застосовують досі, є тимчасовими, косметичними, хоча щороку на це витрачають значні кошти. Для покращання екологічної ситуації в районі калійних виробництв необхідна утилізація накопичених у хвостосховищах розчинів. Оскільки серед солей, що містяться в розчинах хвостосховищ, концентрація магнію сульфату доволі висока, то саме його доцільно вилучити у формі гептагідрату (епсоміту  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ), який широко застосовують у сільському господарстві, різних галузях промисловості та в медицині.

### Аналіз останніх досліджень і публікацій

Згідно з патентом [1], магнію сульфат вилуговують водою з природного епсоміту за температури 25–75<sup>0</sup>С, відділяють нерозчинний залишок, а з одержаного розчину висолують магнію сульфат гептагідрат додаванням хлоридмагнієвого розсолу в кількості 0,06–0,29 т на 1 т епсоміту. Проте за цим способом необхідно використовувати специфічну сировину – природний епсоміт, який одержують басейновим способом з морської води або ропи солених озер, та концентровані чисті розчини магнію хлориду, які після висолювання продукту забруднюються домішками, що містять природний епсоміт. Це потребує подальшого очищення розчинів після висолювання, значно ускладнює технологічний процес і знижує його економічність.

Епсоміт одержують [2] із розсолу озера Сиваш складу (мас. %):  $\text{MgSO}_4$  9,76;  $\text{MgCl}_2$  14,06;  $\text{KCl}$  2,94;  $\text{NaCl}$  5,72. Для цього розсіл концентрують випарюванням, при цьому кристалізується натрію хлорид, який відділяють, а рідку фазу охолоджують для кристалізації цільового продукту. Але одержаний магнію сульфат гептагідрат має низьку чистоту, містить не більше 85 мас. %  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , до 12 мас. % домішок натрію і магнію хлоридів і не відповідає вимогам чинних технічних умов до цього продукту.

### Постановка проблеми

Попередні дослідження [3] показали, що після випарювання на 40 % розчину Стебницького хвостосховища, який містить (мас. %):  $\text{Na}^+$  6,84;  $\text{K}^+$  2,65;  $\text{Mg}^{2+}$  2,13;  $\text{Ca}^{2+}$  0,004;  $\text{Cl}^-$  13,49;  $\text{SO}_4^{2-}$  7,84;  $\text{HCO}_3^-$  0,009,  $\text{H}_2\text{O}$  67,037, кристалізується натрію хлорид. Його відфільтрували, а розчин охолоджували до звичайної температури і відділяли утворений осад калійно-магнієвих солей. Після цього одержували розчин такого складу (мас. %):  $\text{Mg}^{2+}$  4,30;  $\text{Na}^+$  3,45;  $\text{K}^+$  2,09;  $\text{SO}_4^{2-}$  8,57;  $\text{Cl}^-$  13,51 і  $\text{H}_2\text{O}$  68,08. Для розроблення нової технології повного перероблення розчинів хвостосховищ необхідно визначити можливість і умови вилучення з цього розчину епсоміту.

### Мета роботи

Метою роботи було визначення необхідних умов вилучення епсоміту із сольового розчину вищезазначеного складу.

### Методика виконання досліджень

Кристалізацію епсоміту здійснювали в ізотермічних умовах за низьких температур у скляному реакторі, оснащеному мішалкою з постійною швидкістю обертання (60 об/хв), який поміщали в лабораторну охолоджувальну термокамеру типу ТК-1. Температуру змінювали в інтервалі (плюс 5 – мінус 10) $^{\circ}\text{C}$ . Одержану суспензію розділяли на лабораторному вакуум-фільтрі через фільтрувальний папір «червона стрічка». В одержаних розчинах і твердих фазах визначали вміст  $\text{K}^+$  і  $\text{Na}^+$  методом фотометрії полум'я [4],  $\text{Mg}^{2+}$  – комплексометричним титруванням у присутності індикатора хромогену чорного,  $\text{Cl}^-$  – меркуриметричним і  $\text{SO}_4^{2-}$  – гравіметричним методами [5].

### Результати досліджень та їх обговорення

Вихід і склад викристалізованих осадів наведено в табл. 1.

Таблиця 1

#### Вихід і склад осадів, які кристалізувалися з розчину за низьких температур

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Вихід вологого осаду		Склад осаду, мас. %				
	кг із 100 кг розчину	за магнію сульфатом, %	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaCl}$	$\text{KCl}$	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_{\text{гир}}$
+5	10,72	34,36	88,40	1,50	0,65	3,10	6,35
0	13,85	44,01	87,61	2,14	0,94	3,23	6,08
-5	15,53	48,94	86,89	1,86	0,82	3,95	6,48
-10	21,83	66,88	84,48	2,54	4,01	3,40	5,49

Як свідчать наведені результати, у всьому дослідженому температурному інтервалі в тверду фазу виділяється епсоміт. Вихід солі різко зростає з пониженням температури і за  $(-10)^{\circ}\text{C}$  досягає понад 66 % за магнію сульфатом, проте чистота одержаного епсоміту при цьому істотно зменшується внаслідок виділення в тверду фазу значної кількості калію хлориду. Одночасно зниження температури до  $(-10)^{\circ}\text{C}$  негативно впливає на економічність процесу. Тому необхідною температурою для виділення епсоміту з достатнім виходом і чистотою слід вважати  $(-5)^{\circ}\text{C}$ .

Оскільки одержані осад епсоміту не відповідають вимогам чинних технічних умов [6, 7] за вмістом домішок та гігроскопічної вологи, то для одержання кондиційного продукту осад, виділений за температури (мінус 5) $^{\circ}\text{C}$ , складу (мас. %):  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  86,89;  $\text{NaCl}$  1,86;  $\text{KCl}$  0,82;  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  3,95;  $\text{H}_2\text{O}_{\text{гир}}$  6,48, подавали на репульпаційне промивання в насиченому розчині магнію сульфату, змінюючи масове співвідношення між твердою і рідкою фазою (Т:Р) в межах 1:1...1:5. Склад осадів епсоміту після їх промивання наведено в табл.2.

## Результати промивання осаду епсоміту за різних значень Т:Р

Т:Р	Склад промитої солі, мас. %				
	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sub>гир</sub>
1:1	97,536	0,029	0,320	0,041	2,074
1:2	97,924	0,017	0,130	0,030	1,899
1:3	98,005	0,015	0,096	0,010	1,874
1:4	98,010	0,010	0,096	відсутній	1,884
1:5	98,016	0,008	0,076	відсутній	1,900

Одержані дані дають змогу зробити висновок, що вже за співвідношення Т:Р = 1:1 одержали кондиційний продукт, який відповідає вимогам чинних ТУ 6-46-2319883-09-2001 до епсоміту технічного. Такий продукт застосовують у сільському господарстві як добриво, у виробництві синтетичних миючих засобів, для виробництва кормових дріжджів, у шкіряній та хімічній промисловості.

Значно чистіші продукти, одержані за співвідношень 1:2 і вищих, відповідають вимогам ТУ 2141-016-32496445-00. Такий магнію сульфат гептагідрат широко використовують у хімічній, металургійній, будівельній, целюлозно-паперовій, радіоелектронній, текстильній і харчовій промисловості, в медицині тощо.

Подальші наші дослідження будуть спрямовані на визначення необхідних умов перероблення маточного розчину після відділення осаду епсоміту.

## Висновки

На підставі одержаних результатів досліджень можна зробити такі висновки:

1. Унаслідок охолодження розчину складу (мас. %): Mg<sup>2+</sup> 4,30; Na<sup>+</sup> 3,45; K<sup>+</sup> 2,09; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 8,57; Cl<sup>-</sup> 13,51 і H<sub>2</sub>O 68,08, до низьких температур (+5)-(-10)<sup>0</sup>C кристалізується епсоміт, який необхідно відмивати від домішок насиченим розчином магнію сульфату за Т:Р ≥ 1:1. За Т:Р = 1:1 одержано продукт, якість якого відповідає вимогам чинних ТУ 6-46-2319883-09-2001 до епсоміту технічного, а за Т:Р ≥ 1:2 - ТУ 2141-016-32496445-00.

2. Експериментально доведена можливість одержання з розчину хвостосховища кондиційного епсоміту покращить техніко-економічні показники процесу перероблення цього розчину.

1. Патент №2056356 RU, МКИ C01F 5/40. Способ извлечения сульфата магния / Л.М. Пасевьева, Г.Г. Багиров, В.С. Гриценко, А. Ходжамамедов, Б. Джумамурадов, А. Колатова; Институт химии АН Туркменистана; № 5028925/26; Заявл. 25.02.1992; Оpubл. 20.03.1996.  
2. Позин М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот): В 2-х ч. / М.Е. Позин. – Л.: Химия, 1970. – Ч.1. – С.302.  
3. Яворский В.Т. Получение поваренной соли из растворов хвостохранилищ калийных производств / В.Т. Яворский, Т.В. Перекупко, К.И. Блаживский, И.Е. Максимович, А.В. Перекупко // Сборник научных трудов по материалам междунауч. науч.-практ. конф. «Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании' 2011». – Т. 8. Технические науки. – Одесса, 2011. – С.49–51.  
4. Скуг Д. Основы аналитической химии [Пер. с англ.]: В 2 т. / Д. Скуг, Д.Уэст. – М.: Мир, 1979. – Т.2. – С.398-399.  
5. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. проф. Лурье Ю.Ю. – М.: Химия, 1973. – С.71–73, 150-151, 186-187.  
6. Магний сернокислый технический: ТУ 6-46-2319883-09-2001 с изв. 1. Свид. № 0027. Номер гос. регистрации 0027-06-201-011-0-0-0-1 до 31 декабря 2015 г.  
7. Магний сернокислый 7-водный: ТУ 2141-016-32496445-00 с изв. 1,2. Свид. № 0051. Номер гос. регистрации 0051-06-201-011-0-0-0-1 до 31 декабря 2015 г.