

Т.В. Перекупко, Х.І. Грухола
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ВИПАРЮВАННЯ РОЗЧИНУ ХВОСТОСХОВИЩА КАЛІЙНОГО ВИРОБНИЦТВА

© Перекупко Т.В., Грухола Х.І., 2012

Експериментально доведено, що ступінь випарювання розчину для виділення натрію хлориду, забрудненого домішкою лише калію хлориду, не повинен перевищувати 29 %. Репульпаційне промивання одержаного осаду в насиченому розчині натрію хлориду за Т:Р = 1:1 дало змогу одержати кондиційну технічну сіль, а за Т:Р \geq 1:3 – харчову кухонну сіль вищого ґатунку.

Ключові слова: відходи, хвостосховище, випарювання, натрію хлорид, промивання.

Experimentally it is proved that the degree of solution evaporation for the crystallization of sodium chloride contaminated only an admixture of potassium chloride should not exceed 29 %. The repulp washing of the obtained sediment in saturated sodium chloride solution was realized. It is enabled to obtain certified technical salt in the ratio between solid phase and liquid, which is equal to 1:1. In the ratios between solid phase and liquid, what are greater as 1:3, white salt highest quality has been obtained.

Key words: wastes, tailings, evaporation, sodium chloride, washing.

Відхідні розчини колишніх калійних виробництв Прикарпаття, які зберігають у хвостосховищах, містять від 180 до 350 г/дм³ солей (залежно від глибини) і можуть слугувати джерелом дешевої сировини для одержання різноманітних продуктів, а саме: натрію хлориду, калійних і магнієвих солей. Лише Стебницьке хвостосховище глибиною 6–9 м займає площу близько 125 гектарів. Сьогодні хвостосховища – об'єкти підвищеної небезпеки, які засолюють навколишні ґрунти, підземні води і вимагають істотних витрат на утримання їх у належному технічному стані. Для покращення екологічної ситуації в районі калійних виробництв необхідною є утилізація накопичених у хвостосховищах розчинів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

У статті [1] обґрунтовано спосіб підземного захоронення розчинів хвостосховищ калійних виробництв Прикарпаття на велику глибину, зокрема у вичерпані шари виробіток природного газу. Цей спосіб загалом може вирішити вищезазначені екологічні проблеми регіону, однак не передбачає використання таких розчинів як дешевої початкової сировини для одержання цінних продуктів. У нашій публікації [2] показано, що випарюванням розчину, відібраного на глибині 5 м південної ділянки Стебницького хвостосховища, який містить (мас. %): Na⁺ 6,84; K⁺ 2,65; Mg²⁺ 2,13; Ca²⁺ 0,004; Cl⁻ 13,49; SO₄²⁻ 7,84; HCO₃⁻ 0,009, H₂O 67,037, можна виділити в тверду фазу натрію хлорид, репульпаційним промиванням якого у насиченому розчині натрію хлориду одержали технічний і харчовий продукти, що відповідають вимогам чинних ДСТУ 14.4-00032744-005-2003 «Хлорид натрія, техническая соль для производственных целей» і ДСТУ 3583-97 «Сіль кухонна харчова». Після відділення натрію хлориду розчин послідовно охолоджували до звичайної температури з виділенням осаду калійно-магнієвих солей і до низької температури (плюс 5-мінус 10)⁰С з кристалізацією епсоміту. Після відділення утворених осадів одержали розчин такого складу (мас. %): Mg²⁺ 3,57; Na⁺ 4,03; K⁺ 2,37; Cl⁻ 15,66; SO₄²⁻ 4,46; H₂O 69,91.

Постановка проблеми

Для розроблення нової технології повної утилізації розчинів хвостосховищ необхідно визначити можливість подальшого перероблення цього розчину. Очевидно, це можна здійснити подальшим концентруванням розчину випарюванням, що буде супроводжуватися кристалізацією однієї або декількох твердих фаз.

Мета роботи – визначення доцільних умов здійснення процесу випарювання сольового розчину вищезазначеного складу.

Методика виконання досліджень

Розчин вищезазначеного складу випарювали на стандартній лабораторній установці для перегонки за атмосферного тиску. Конденсат збирали в градуйований збірник. Ступінь випарювання розраховували як відношення маси відігнутого конденсату до маси початкового розчину у відсотках. Суспензію після випарювання охолоджували до кімнатної температури і розділяли на лабораторному вакуум-фільтрі через фільтрувальний папір «червона стрічка». В одержаних розчинах і твердих фазах визначали вміст K^+ і Na^+ методом фотометрії полум'я [3], Mg^{2+} – комплексометричним титруванням у присутності індикатора хромогену чорного, Cl^- – меркуриметричним і SO_4^{2-} – гравіметричним методами [4].

Результати досліджень та їх обговорення

Вихід одержаних в процесі випарювання осадів та їх склад наведено в табл.1.

Таблиця 1

Вихід одержаних осадів та їх склад за різних ступенів випарювання розчину

Ступінь випарювання, %	Кінцева температура, °C		Вихід осаду		Склад осаду, мас. %					
	пари	розчину	г на 100 г розчину	за натрію хлоридом м	NaCl	KCl	MgCl ₂	леоніт K ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ·4H ₂ O	бішофіт MgCl ₂ ·6H ₂ O	H ₂ O _{гир}
29,00	98	113	7,89	63,89	81,85	8,83	1,53	-	-	8,39
31,18	99	114	11,58	68,45	61,53	6,98	1,40	21,65	-	8,44
34,14	99	116	12,96	75,28	54,84	6,76	1,75	24,53	-	12,12
36,00	99,5	117	14,34	79,87	57,97	6,60	1,74	25,55	-	8,14
40,32	98	117	16,38	80,07	50,90	6,59	-	19,40	16,88	6,23

З табл.1 видно, що з підвищенням ступеня випарювання вихід натрію хлориду в тверду фазу зростає, проте його якість різко погіршується. За низького ступеня випарювання (29 %) одержано осад, забруднений лише домішкою калію хлориду. За вищого ступеня випарювання разом з натрію хлоридом спостерігаємо кристалізацію леоніту $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$. Тому для запобігання забрудненню натрію хлориду сульфатними калійно-магнієвими солями, які дуже важко відмиваються, виділення натрію хлориду в тверду фазу слід здійснювати до ступеня випарювання розчину не вище 29 %, після чого утворений осад відділяти методом гарячого фільтрування і подавати на відмивання від домішки калію хлориду для одержання кондиційного продукту.

Осад, одержаний за ступеня випарювання 29 %, який містить (мас. %): NaCl 81,85; KCl 8,83; MgCl₂ 1,53; H₂O_{гир} 8,39, змішували з насиченим розчином натрію хлориду і здійснювали його репульсійне промивання в умовах інтенсивного перемішування на лабораторному струшувачі типу WU-2 і кімнатної температури за різних масових відношень Т:Р, які змінювали в межах 1:1...1:5. Склад осадів після промивання наведено в табл.2.

Одержані експериментальні дані свідчать, що вже за Т:Р = 1:1 одержали сіль, яка за вмістом основної речовини, домішок і вологи повністю відповідає вимогам чинних ДСТУ 14.4-00032744-

005-2003 до технічного натрію хлориду першого гатунку. Здійснення промивання за Т:Р $\geq 1:3$ з наступним сушінням промитої солі до кінцевої вологості, яка згідно з чинним ДСТУ 3583-97 не повинна перевищувати 0,25 %, дає змогу одержати продукт, показники якого відповідають вимогам зазначеного стандарту до харчової кухонної солі вищого гатунку.

Таблиця 2

Результати промивання осаду натрію хлориду за різних значень Т:Р

Т:Р	Склад промитої солі, мас. %				Склад промитої солі в перерахунку на суху речовину, мас. %		
	NaCl	KCl	MgCl ₂	H ₂ O _{гир}	NaCl	KCl	MgCl ₂
1:1	96,149	0,329	0,075	3,447	99,582	0,341	0,077
1:2	96,764	0,193	0,058	2,985	99,741	0,199	0,060
1:3	96,486	0,181	0,046	3,287	99,765	0,187	0,048
1:4	94,613	0,154	0,036	5,197	99,800	0,162	0,038
1:5	94,791	0,111	0,031	5,067	99,850	0,117	0,033

Важливе значення для подальшого перероблення розчину має те, які солі будуть виділятися в тверду фазу після кристалізації натрію хлориду. Як бачимо, концентрування розчину на 31 % і більше супроводжується виділенням у тверду фазу, крім натрію хлориду, ще й леоніту K₂SO₄·MgSO₄·4H₂O, після фільтрації і сушіння якого можна одержати калійно-магнієве добриво (калімагнезію). За ступеня випарювання понад 40 % у тверду фазу починає виділятися бішофіт MgCl₂·6H₂O.

Отже, на підставі одержаних результатів можна передбачити послідовність стадій технологічного процесу повного перероблення розчину хвостосховища з виділенням окремих солей. Концентрування розчину випарюванням на 29 % дає змогу одержати забруднений домішками натрію хлорид, а після його репульпаційного промивання в насиченому розчині натрію хлориду – кондиційні продукти. Подальше стадійне випарювання розчину з проміжним охолодженням забезпечить одержання калійно-магнієвого добрива і бішофіту. Одержання продуктів, які мають практичне застосування, дасть змогу знизити витрати на повне перероблення розчинів хвостосховищ калійних виробництв, підвищити економічність такого перероблення, покращити екологічний стан довкілля в регіоні.

Одержані результати досліджень будуть використані нами для розроблення технологічного процесу повної утилізації розчинів хвостосховищ калійних виробництв.

Висновки

На підставі одержаних результатів досліджень можна зробити такі висновки:

1. Ступінь випарювання розчину Стебницького хвостосховища для виділення натрію хлориду, забрудненого домішкою лише калію хлориду, не повинен перевищувати 29 %.
2. Репульпаційне промивання одержаного осаду в насиченому розчині натрію хлориду за Т:Р = 1:1 дає змогу одержати продукт, що відповідає вимогам чинного ДСТУ 14.4-00032744-005-2003 до технічної солі першого гатунку, а за Т:Р $\geq 1:3$ з подальшим сушінням – ДСТУ 3583-97 до харчової кухонної солі вищого гатунку.
3. Стадійним випарюванням розчину з проміжним охолодженням можна одержати калійно-магнієве добриво (калімагнезію) і бішофіт.

1. Манюк О.Р. Підземне захоронення високомінералізованих розсолів та основні заходи захисту від забруднень навколишнього середовища / О.Р. Манюк, Я.М. Семчук // Екологічна безпека. – 2008. – №1. – С. 37–42. 2. Яворський В.Т. Получение поваренной соли из растворов хвостохранилищ калийных производств / В.Т. Яворський, Т.В. Перекупко, К.И. Блаживський, И.Е. Максимович, А.В. Перекупко // Сборник научных трудов по материалам между. Научн.-практ. конф. «Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании'2011». – Т. 8. Технические науки. – Одесса, 2011. – С.49–51. 3. Скуг Д. Основы аналитической химии [Пер. с англ.]: В 2 т. / Д. Скуг, Д. Уэст. – М.: Мир, 1979. – Т.2. – С.398–399. 4. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. проф. Лурье Ю.Ю. – М.: Химия, 1973. – С.71–73, 150–151, 186–187.