

## Очистка и переработка отходов

УДК 661.832.532

**Яворский В.Т., Перекупко Т.В., Блаживский К.И.,  
Максимович И.Е., Перекупко А.В.**

*Национальный университет «Львовская политехника», Львов*

### Переработка растворов хвостохранилищ калийных производств Прикарпатья в кондиционные продукты

Приведены результаты экспериментальных исследований отдельных стадий процесса переработки растворов, накопившихся в хвостохранилищах калийных предприятий Прикарпатья, с получением хлорида натрия, калимагнезии и эпсомита.

**Ключевые слова:** отходы, хвостохранилище, хлорид натрия, калимагнезия, эпсомит.

Наведено результати експериментальних досліджень окремих стадій процесу перероблення розчинів, накопичених у хвостосховищах калійних підприємств Прикарпаття, з одержанням натрію хлориду, калімагнезії та епсоміту.

**Ключові слова:** відходи, хвостосховище, натрію хлорид, калімагнезія, епсоміт.

На бывших калийных предприятиях Прикарпатья — Стебниковском (Львовская обл.) и Калушском (Ивано-Франковская обл.) — из калийной руды извлекали полезные компоненты (калийно-магниево-солевые соли), а избыточное количество производственных растворов сбрасывали в хвостохранилища. За годы работы предприятий объемы таких отбросных растворов, содержащих 180–350 г/дм<sup>3</sup> солей (в зависимости от глубины), превысили 10 млн м<sup>3</sup>. Стебниковское хвостохранилище имеет общую площадь около 125 га, на дне его слоем залегает твердая фаза — глинисто-солевой остаток флотационного обогащения, а над ним находится раствор глубиной 6–9 м.

Хвостохранилища калийных производств — экологически очень опасные объекты из-за возможного прорыва дамб и попадания концентрированных рассолов в реку Днестр. Происходит постоянное засоление прилегающих земель, проливание солей в подземные горизонты и мелкие реки, откуда отбирается питьевая вода. Хвостохранилища наносят существенный вред окру-

жающей среде не только региона Прикарпатья, но и другим областям Украины и Молдовы.

Меры по поддержанию надлежащего технического состояния и безопасности хвостохранилищ, применяемые до сих пор, являются временными, косметическими, но ежегодно с этой целью тратятся значительные финансовые средства. Количество растворов от этих мер не уменьшается, наоборот, их с каждым годом становится все больше из-за пополнения хвостохранилищ атмосферными осадками.

Такие растворы, содержащие ионы Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, могут служить дешевым сырьевым источником для получения кондиционных продуктов, прежде всего хлорида натрия (технического или пищевого), калийно-магниевого удобрения (калимагнезии K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·MgSO<sub>4</sub>) и эпсомита MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, широко применяемых в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и т.д. Комплексная переработка этих растворов — единственная радикальная мера решения создаваемых хвостохранилищами экономических, экологических и социальных проблем,

которая может обеспечить сельское хозяйство и промышленность Украины остро необходимой продукцией отечественного производства.

Однако условия переработки растворов хвостохранилищ с получением указанных кондиционных продуктов до сих пор не изучены.

В работах [1–3] обоснована целесообразность подземного захоронения растворов хвостохранилищ на большую глубину в пустоты после выработки природного газа в районе Калуш-Голынского месторождения калийных руд.

Итальянская фирма «VOMM Impianti e Processi srl» (г. Рощано) предложила администрации г. Калуша установку полного высушивания растворов (ориентировочная цена 27 млн евро) [4]. Однако эта установка позволяет получить только твердую смесь сульфатов и хлоридов натрия, калия и магния, которая не будет иметь широкого практического применения.

В описанных способах, в целом решающих экологические проблемы хвостохранилищ региона, растворы не используются как ценное дешевое сырье для получения калийных удобрений, солей магния, поваренной соли — продуктов, каждый из которых имеет специфическое применение и высокую стоимость, что обеспечит рентабельность и прибыльность процесса переработки растворов.

Переработка многокомпонентных водно-солевых систем с получением необходимых продуктов обычно предполагает их концентрирование выпариванием, что сопровождается кристаллизацией одной или нескольких твердых фаз, разделение полученной суспензии, охлаждение отделяемого раствора до требуемой температуры с фракционным выделением других солей в твердую фазу [5–7]. Именно такой подход использован нами в исследованиях, результаты которых приведены в данной статье, для выяснения возможности и оптимальных условий получения вышеуказанных кондиционных продуктов из растворов хвостохранилищ.

Цель работы — исследование возможности и условий получения кондиционных продуктов (хлорида натрия, калимагнезии и эпсомита) из растворов хвостохранилищ калийных производств.

В исследованиях использовали раствор, отобранный на глубине 5 м южного участка Стебниковского хвостохранилища, содержащий, % (мас.):  $\text{Na}^+$  — 6,84;  $\text{K}^+$  — 2,65;  $\text{Mg}^{2+}$  — 2,13;  $\text{Cl}^-$  — 13,49;  $\text{SO}_4^{2-}$  — 7,84;  $\text{H}_2\text{O}$  — 67,0.

Исследовали следующие стадии переработки раствора: а) выпаривание с выделением хлорида натрия в твердую фазу; б) отделение осадка способом горячего фильтрования и его отмывка

от примесей с получением кондиционной поваренной соли; в) охлаждение отфильтрованного раствора до комнатной температуры с кристаллизацией леонита  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; г) фильтрация и сушка осадка с получением кондиционной калимагнезии; д) охлаждение маточного раствора до низких температур с кристаллизацией эпсомита  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; е) отделение эпсомита и его отмывка от примесей с получением кондиционного продукта.

Выпаривание раствора проводили на стандартной лабораторной установке для перегонки. Полученные суспензии разделяли на лабораторном вакуум-фильтре. Кристаллизацию солей при низких температурах осуществляли в стеклянном реакторе, оснащенном мешалкой с постоянной скоростью вращения 60 об./мин, помещенном в лабораторную охлаждающую термокамеру ТК-1. В полученных растворах и твердых фазах определяли содержание  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  методом фотометрии пламени [8],  $\text{Mg}^{2+}$  — комплексометрическим титрованием в присутствии индикатора хромогена черного,  $\text{Cl}^-$  — ртутетрическим,  $\text{SO}_4^{2-}$  — гравиметрическим методами [9].

На основании определенного нами состава исходного раствора и данных литературы [10] сделали вывод о том, что температура кипения раствора в процессе его выпаривания не должна превышать 100 °С во избежание возможного выделения в твердую фазу вместе с хлоридом натрия лангбейнита  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$ . Для снижения температуры кипения растворов выпаривали под вакуумом  $(0,77 \pm 0,01) \cdot 10^5$  Па до достижения заданной степени выпаривания, за которую принимали отношение массы полученного конденсата к массе исходного раствора в процентах. По окончании процесса выпаривания полученную суспензию разделяли на лабораторном вакуум-фильтре через термостатированную воронку Бюхнера, температура которой была равна температуре суспензии.

Результаты исследований процесса выпаривания раствора приведены в табл.1. Из нее видно, что при низких степенях выпаривания (23,47–31,30 %) полученный осадок хлорида натрия содержит небольшое количество примесей сульфатов калия и магния. С дальнейшим увеличением степени выпаривания содержание примеси сульфата магния в осадке значительно возрастает, а в твердую фазу выделяется хлорид калия, не успевший конвертировать в растворе с сульфатом магния. Выпаривание раствора на 47 % сопровождается кристаллизацией мелкодисперсного осадка с повышенной влажностью и высоким содержанием примесей хлорида калия и сульфата магния, при этом выход

**Таблица 1. Выход и состав осадков в зависимости от степени выпаривания исходного раствора**

Степень выпаривания, %	Выход осадка (в пересчете на сухое вещество)		Состав осадка, % (мас.)				
	кг из 100 кг раствора	по NaCl, %	NaCl	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KCl	MgSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O
23,47	7,59	41,66	90,86	1,36	–	2,91	4,87
31,30	9,12	49,44	90,15	1,69	–	3,73	4,43
40,00	12,54	66,62	88,84	1,17	1,04	5,10	3,85
47,00	18,28	66,83	63,59	1,91	5,55	16,76	12,19

осадка в расчете на хлорид натрия по сравнению с предыдущей меньшей степенью выпаривания практически не меняется.

Для уменьшения содержания примесей в осадке до значений, соответствующих требованиям действующих ГОСТ на хлорид натрия пищевой [11] или технический [12], его отмывали раствором, насыщенным по хлориду натрия при комнатной температуре, изменяя массовое соотношение между твердой и жидкой фазой в пределах Т : Ж = (1 : 1)–(1 : 5).

**Таблица 2. Состав осадков, полученных после промывки**

Т : Ж	NaCl	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O
1 : 1	89,53	0,40	3,30	6,77
1 : 2	92,58	0,29	0,60	6,53
1 : 3	92,86	0,24	0,55	6,35
1 : 4	92,84	0,20	0,30	6,66
1 : 5	93,60	0,18	0,25	5,97

В исследованиях использовали осадок, полученный после выпаривания исходного раствора на 40 %. Отмывку проводили при интенсивном перемешивании фаз на лабораторном встряхивателе типа WU-4 в течение 15 мин.

Результаты промывки осадка хлорида натрия приведены в табл.2. Видно, что соотношение Т : Ж = 1 : 1 не позволяет получить кондиционный продукт. Содержание Mg<sup>2+</sup> в промытом осадке в этом случае не отвечает требованиям даже для технической соли. При соотношении Т : Ж = 1 : 2 и выше получена соль, пока-

затели которой отвечают показателям и технического, и пищевого продукта 2-го и 1-го сорта.

Горячие выпаренные растворы, отфильтрованные от хлорида натрия, охлаждали до комнатной температуры, вследствие чего в твердую фазу кристаллизовались осадки, выход и состав которых приведены в табл.3.

Из слабо упаренного раствора (степень выпаривания не превышает 23,5 %) в твердую фазу продолжает кристаллизоваться хлорид натрия с примесями шенита K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·MgSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O и астраханита Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·MgSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, при этом выход осадка очень низкий. Более глубокое упаривание исходного раствора приводит к выделению в твердую фазу леонита K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·MgSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O с примесями хлорида натрия, астраханита и небольшого количества эпсомита MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O. При увеличении степени выпаривания исходного раствора более 40 % из упаренного раствора кристаллизуется леонит в смеси с хлоридом натрия и эпсомитом и незначительным количеством хлорида калия. Содержание иона Cl<sup>-</sup> в полученных осадках уменьшается от 51,52 до 14,08 % (в расчете на сухое вещество), что можно объяснить более полным выделением хлорида натрия в твердую фазу на предыдущей стадии (во время выпаривания раствора).

Полученные осадки высушивали до постоянной массы при (120 ± 0,2) °С и проводили химический анализ на содержание ионов K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и Cl<sup>-</sup> вышеуказанными методами. Осадок, полученный из раствора, выпаренного на 40 %, по содержанию основных компонентов соответствует требованиям ТУ [13] к калий-

**Таблица 3. Состав осадков после охлаждения выпаренных растворов до комнатной температуры**

Степень выпаривания ИР*, %	Выход осадка (в пересчете на сухое вещество)			Состав осадка, % (мас.)						
	кг из 100 кг ИР*	по сульфат-иону, %	по иону калия, %	леонит	NaCl	KCl	шенит	астраханит	эпсомит	H <sub>2</sub> O <sub>гипр</sub>
23,47	3,22	4,22	4,98	–	74,46	–	11,73	5,95	–	7,86
31,30	4,57	28,68	38,04	68,02	20,10	–	–	5,41	0,45	6,02
40,00	6,50	38,79	65,52	55,94	13,90	8,74	–	–	14,04	7,38
47,00	9,16	60,25	74,78	60,09	16,50	0,44	–	–	15,19	7,78

\* ИР – исходный раствор.

**Таблица 4. Сравнение показателей полученной калимагнезии с требованиями ТУ**

Показатель	ТУ 6-05743160.002-94		Полученный продукт при степени выпаривания раствора, %		
	марка А	марка Б	31,30	40,00	47,00
Внешний вид (цвет)	белый (возможен розовый или серый оттенок)		белый	белый	белый
Содержание, % (мас.), не менее:					
калий в пересчете на оксид калия и сухое вещество	28	25	22,06	26,71	21,63
магний в пересчете на оксид магния и сухое вещество	8	8	10,30	11,82	9,04
ион хлора в пересчете на сухое вещество	25	25	15,40	17,73	14,08

Примечание. Содержание воды — не более 12 % (мас.).

**Таблица 5. Выход и состав осадков, кристаллизующихся из раствора при низких температурах**

Температура, °С	Выход влажного осадка		Состав осадка, % (мас.)				
	кг из 100 кг раствора	по сульфату магния, %	эпсомит	NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sub>гипр</sub>
+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

но-магниевого удобрения (калимагнезии) марки Б (табл.4).

Раствор, выпаренный на 40 %, охлажденный до комнатной температуры с промежуточной фильтрацией образованных твердых фаз содержит, % (мас.): Na<sup>+</sup> — 3,45; K<sup>+</sup> — 2,09; Mg<sup>2+</sup> — 4,30; Cl<sup>-</sup> — 13,51; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> — 8,57; H<sub>2</sub>O — 68,08. При его охлаждении до низких температур в течение 2 ч кристаллизовались осадки, выход и состав которых приведены в табл.5.

Во всем исследованном температурном интервале в твердую фазу выделяется эпсомит. Выход соли резко возрастает с понижением температуры и при -10 °С достигает более 66 % по сульфату магния, однако чистота полученного эпсомита невысокая вследствие выделения в твердую фазу сравнительно большого количества KCl. При этом снижение температуры до -10 °С отрицательно влияет на экономичность процесса, поэтому оптимальной температурой для выделения эпсомита с достаточными выходами и чистотой следует считать -5 °С.

**Таблица 6. Состав осадков эпсомита после их промывки, % (мас.)**

T : Ж	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>гипр</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	—	1,884
1 : 5	98,016	0,008	0,076	—	1,900

Так как полученные осадки эпсомита не отвечают требованиям действующих технических условий по содержанию примесей и гигроскопической влаги [14, 15], то для получения кондиционного продукта осадок, выделенный из раствора при температуре -5 °С и содержащий, % (мас.): MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O — 86,89; NaCl — 1,86; KCl — 0,82; MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O — 3,95; H<sub>2</sub>O<sub>гипр</sub> — 6,48, промывали методом репульсации в растворе, насыщенном по сульфату магния, при комнатной температуре. Промывку проводили в условиях, аналогичных описанным выше для промывки осадка хлорида натрия. Результаты промывки осадка эпсомита приведены в табл.6.

При соотношении T : Ж = 1 : 1 получен кондиционный продукт, отвечающий требованиям ТУ [14] для эпсомита технического 1-го сорта марки Б. Такой продукт применяют в сельском хозяйстве как удобрение, в производстве синтетических моющих средств, для производства кормовых дрожжей, в кожевенной и химической промышленности.

Более чистые продукты, полученные при соотношении T : Ж = 1 : 2 и выше, соответствуют требованиям ТУ [15]. Такой гептагидрат сульфата магния широко используется в химической, металлургической, строительной, целлюлозно-бумажной, радиоэлектронной, текстильной и пищевой промышленности, медицине и т.д.

Маточный раствор, отфильтрованный от осадка эпсомита, имеет такой состав, % (мас.): Mg<sup>2+</sup> — 3,57; K<sup>+</sup> — 2,37; Na<sup>+</sup> — 4,03; Cl<sup>-</sup> — 15,66; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> — 4,46; H<sub>2</sub>O — 69,91.

**Выводы**

Степень выпаривания исходного раствора для выделения в твердую фазу осадка, содержащего NaCl 88,84 % (мас.) с выходом по хлориду натрия 66,62 %, составляет 40 %. Получение кондиционной технической или пищевой соли обеспечивает репульпационная промывка выделенного в процессе выпаривания осадка насыщенным раствором хлорида натрия при  $T : Ж \geq 1 : 2$ .

Охлаждение упаренного раствора до комнатной температуры позволяет получить осадок калийно-магниевых солей, а после его сушки – калийно-магниевое удобрение (калимагнезию), содержащее в расчете на сухое вещество, % (мас.):  $K_2O - 26,71$ ;  $MgO - 11,82$ ;  $Cl^- - 17,73$ , и соответствующее требованиям ТУ [13] для этого продукта марки Б.

Вследствие охлаждения маточного раствора до низких температур (+5)–(–10) °С кристаллизуется эпсомит, который необходимо отмыть от примесей насыщенным раствором сульфата магния при  $T : Ж \geq 1 : 1$ . При  $T : Ж = 1 : 1$  получен продукт, по качеству отвечающий требованиям ТУ [14] для эпсомита технического 1-го сорта марки Б, а при соотношении  $T : Ж \geq 1 : 2$  – требованиям ТУ [15].

Экспериментально доказана возможность получения из отбросных растворов хвостохранилищ кондиционных продуктов: хлорида натрия, калимагнезии и эпсомита, что обеспечивает экономичность и экологичность процесса переработки этих растворов.

**Список литературы**

1. Манюк О.Р., Мельник О.Д., Семчук Я.М. Підземне захоронення високомінералізованих розсолів Калуш-Голинського родовища калійних солей у виснажені розробку поклади вуглеводнів як ефективний захід захисту довкілля // Наук. вісн. Івано-Франків. нац. техн. ун-ту нафти і газу. – 2008. – № 1. – С. 49–57.
2. Манюк О.Р., Семчук Я.М. Підземне захоронення високомінералізованих розсолів та основні заходи

захисту від забруднень навколишнього середовища // Еколог. безпека. – 2008. – № 1. – С. 37–42.

3. Манюк О.Р., Манюк М.І. Фізико-хімічні методи дослідження забруднення високомінералізованими розсолами Калуш-Голинського родовища калійних солей // Еколог. безпека та збалансоване ресурсокористування. – 2010. – № 2. – С. 13–18.
4. paralleli.if.ua/news від 29 червня 2011 року.
5. Лунькова Ю.Н., Хабер Н.В. Производство концентрированных калийных удобрений из полиминеральных руд. – Киев : Техника, 1980. – 158 с.
6. Пат. 2060973 РФ, МКИ<sup>6</sup> С 02 F 9/00. Способ переработки хлоридно-сульфатных сточных или природных вод / Г.Л.Перешеин, О.Ю.Новикова. – Оpubл. 27.05.96.
7. Lin Wang, Yunliang He, Yanfei Wang et al. Green process to recover magnesium chloride from residue solution of potassium chloride production plant // Frontiers of Chem. Eng. in China. – 2008. – Vol. 2, № 4. – P. 385–389.
8. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. – М. : Мир, 1979. – Т. 2. – С. 398–399.
9. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю.Ю.Лурье. – М. : Химия, 1973.
10. Горощенко Я.Г., Солиев Л.С., Савченко Л.Т., Марданенко В.Х. Строеие фазового комплекса изотермы растворимости 100 °С системы Na, K, Mg / SO<sub>4</sub>, C<sub>1</sub>-H<sub>2</sub>O // Укр. хим. журн. – 1977. – Т. 43, № 12. – С. 1277–1280.
11. ДСТУ 3583-97 (ГОСТ 13830-97). Сіль кухонна харчова. Загальні технічні умови. – Введ. 01.07.98, внес. зміни 10.2001.
12. ГСТУ 14.4-00032744-005-2003. Хлорид натрія (поваренная соль), техніческая соль для производственных целей. – ГП «Артемсоль», 2010.
13. ТУ 6-05743160.002-94. Калимагнезія. Перелік пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні. – Київ : Юнівест маркетинг, 2003. – 352 с.
14. ТУ 6-46-2319883-09-2001 с изв. 1. Магний сернокислый технический. – Введ. 01.01.01.
15. ТУ 2141-016-32496445-00 с изв. 1, 2. Магний сернокислый 7-водный. – Введ. 01.01.2000.

Поступила в редакцию 22.05.12

***Yavorskiy V.T., Perekupko T.V., Blazhivskiy K.I., Maksimovich I.E., Perekupko A.V.***

*National University «Lvivska politechnica»*

**The Tailing Storages of Solutions Potassium Enterprises in the Carpathian Processing into Conditional Products**

The results of experimental studies of individual stages of the solutions processing accumulated in tailings of potassium enterprises of the Carpathian region with sodium chloride, potassium-magnesium and magnesium sulfate heptahydrate obtaining are aduced.

**Key words:** wastes, tailing storages, sodium chloride, potassium-magnesium, epsomite.

Received May 22, 2012