

В. О. Шабловский, зав. сектором неорганических сорбентов и антикоррозионных покрытий; А. В. Тучковская, ст. науч. сотрудник;
В. А. Рухля, науч. сотрудник; О. Г. Пап, мл. науч. сотрудник;
О. В. Ивашина, мл. науч. сотрудник (НИИ ФХП БГУ);
А. С. Стромский, зав. научно-исследовательским технологическим отделом (ОАО «Белгорхимпром»)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЫДЕЛЕНИЯ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ ИЗ ОБОРОТНЫХ ЩЕЛОКОВ ПРОИЗВОДСТВА ХЛОРИДА КАЛИЯ

The extraction techniques of alkaline-earth metal bonds from reverse leach (potash fertilizer manufacture of CJS «Belaruskali») are considered. Conditions which are necessary for separate extraction of calcium and magnesium compounds have been established. Calcium compounds are precipitated in the calcium hydrophosphate form, and magnesium compounds – in the magnesium hydroxide form. These products are characterized by high cleanliness. Calcium hydrophosphate is harmful impurity free and it can be used as the fodder additive. Magnesium hydroxide can be used for magnesium oxide production. The pilot plant for separate extraction of calcium and magnesium compounds from reverse leach was developed.

Введение. В процессе производства калийных удобрений из сильвинито-галитовых пород Старобинского месторождения на галургической фабрике четвертого рудоуправления ОАО «Беларуськалий» в оборотных солевых растворах (щелоках), содержащих хлориды калия и натрия, происходит существенное накопление сопутствующих примесных солей: хлоридов кальция и магния. Указанные примеси понижают растворимость сильвина, что приводит к снижению его выхода, а гигроскопичный хлорид магния, соосаждаясь с хлоридом калия, вызывает комковатость и слеживаемость конечного продукта. Сами соединения магния и кальция являются востребованными в различных отраслях промышленности. Так, оксид магния используют для производства огнеупорных материалов, магнезиального цемента и строительных материалов на его основе, в качестве вулканизирующего агента в резиновой промышленности, в медицине и в фармацевтике [1]. Фосфаты кальция являются ценными минеральными добавками в корма сельскохозяйственных животных и птицы, способствующие их росту, улучшению качества мяса, жирности молока [2]. По этим причинам задача выделения соединений магния и кальция из оборотных щелоков галургического производства является актуальной, особенно учитывая недостаточность сырьевой базы Беларуси.

Основная часть. В литературе известны следующие способы очистки солевых растворов от соединений кальция и магния [3, 4, 5]:

- 1) содовый;
- 2) известково-содовый;
- 3) известково-сульфатно-содовый;
- 4) содово-каустический;
- 5) катионообменный.

В содовом способе в щелок добавляют соду, осаждающую карбонат кальция и частично магний в виде гидроксида. Этот метод, будучи наиболее простым и экономичным, не обеспе-

чивает полноту осаждения магния и пригоден только для щелоков с невысоким (до 1 мас. %) его содержанием [3].

В известково-содовом способе в щелок одновременно прибавляют соду и известь, при этом достаточно полно удаляются и кальций в виде карбоната и магний в виде гидроксида [3].

Известково-сульфатно-содовый способ очистки щелоков от соединений кальция и магния осуществляют в две стадии. Сначала в щелок вводят сульфат натрия и известь, в результате чего магний осаждается в виде гидроксида, а кальций переходит в гипс. На второй стадии гипс превращают в карбонат кальция, пропускавая через раствор углекислый газ (дымовые газы) или добавляя соду. Недостатками обоих известково-содовых способов являются необходимость применения нескольких осадителей, а также необходимость длительного отстаивания солевых растворов для их осветления и выпадения осадков [4].

При осуществлении содово-каустического способа в щелок одновременно добавляют кальцинированную и каустическую соду. В осадок выпадает гидроксид магния и карбонат кальция. Данный способ обеспечивает высокую степень удаления соединений магния и кальция из щелоков (остаточные концентрации не превышают 4–5 мг/дм³), образующиеся осадки выпадают быстрее, чем в способах с применением извести [4, 5].

Катионообменный способ очистки щелоков с помощью катионита в натриевой форме не нашел распространения из-за высокой стоимости расходных материалов, недостаточной механической стойкости смол и трудностей с утилизацией стоков.

Следует отметить, что недостатком всех существующих способов очистки щелоков от соединений кальция и магния является то, что они обеспечивают совместное осаждение, в то время как практическую ценность представляет именно раздельное выделение необходимых

для промышленного использования соединений кальция и магния. По этой причине целью данной работы являлось исследование способов раздельного выделения соединений кальция и магния из оборотных щелоков калийного производства ОАО «Беларуськалий» для последующего использования образующихся осадков в промышленности. В НИИ физико-химических проблем были изучены процессы осаждения соединений магния и кальция из оборотных щелоков с помощью различных осадителей в виде гидроксидов, карбонатов, фосфатов. Для исследования использовали оборотный щелок следующего состава (мас. %): KCl – 10,31, NaCl – 16,98, MgCl₂ – 2,55, CaCl₂ – 2,17, CaSO₄ – 0,05, H₂O – остальное. Суммарная концентрация удаляемых примесей кальция и магния составляла 4,72 мас. %. Щелок характеризовался плотностью 1,33 г/дм³ и концентрациями хлоридов магния и кальция соответственно 0,23 и 0,20 моль/дм³, pH щелока был равен 6,97.

С целью определения условий осаждения гидроксидов кальция и магния было проведено потенциометрическое титрование щелока гидроксидом натрия концентрации 5 моль/дм³. К 0,1 дм³ щелока при постоянном перемешивании по каплям добавляли натриевую щелочь, а значения pH раствора фиксировали с помощью pH-метра «Hanna pH 211». Кривая потенциометрического титрования щелока приведена на рис. 1, на ней отчетливо наблюдаются два скачка, соответствующие образованию сначала гидроксида магния как менее растворимого, а затем гидроксида кальция. Поскольку скачки достаточно удалены друг от друга, можно утверждать, что осаждение гидроксида магния заканчивается раньше, чем начинается осаждение гидроксида кальция.

Концентрации магния и кальция, рассчитанные по кривой потенциометрического титрования, составляют 0,26 и 0,24 моль/дм³, что удовлетворительно согласуется с данными по составу щелока, а значит метод потенциометрического титрования может использоваться для оперативного анализа солей магния и кальция при совместном присутствии.

Результаты потенциометрического титрования свидетельствуют, что из оборотных щелоков с помощью расчетного количества гидроксида натрия можно осаждать либо гидроксид магния, либо смесь гидроксидов кальция и магния. Анализ сухого, не отмытого дистиллированной водой осадка, проведенный методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре AAS-5, показал для случая осаждения гидроксида магния, что, помимо основного компонента (69,90 мас. %), соосаждаются KCl (9,00 мас. %), NaCl (21,00 мас. %) и следовые количества соединений кальция. При осаждении смеси гидроксидов в сухом, не отмытом дис-

тиллированной водой остатке обнаруживают Mg(OH)₂ (51,90 мас. %), Ca(OH)₂ (43,20 мас. %) и примеси KCl и NaCl. После отмывки осадков водой примеси хлоридов калия и натрия удаляются и остаются чистые гидроксиды кальция и магния. Полученные осадки являются хорошо окристаллизованными, творожистыми по внешнему виду, быстро фильтрующимися. Следует отметить, что при осаждении гидроксидов практически весь кальций и магний удаляются из щелока. Так, остаточные концентрации хлоридов кальция и магния в фильтрате щелока, определенные спектрометром AAS-5, составляют соответственно 4 и 5 мг/дм³, что менее 0,02% от их исходного количества.

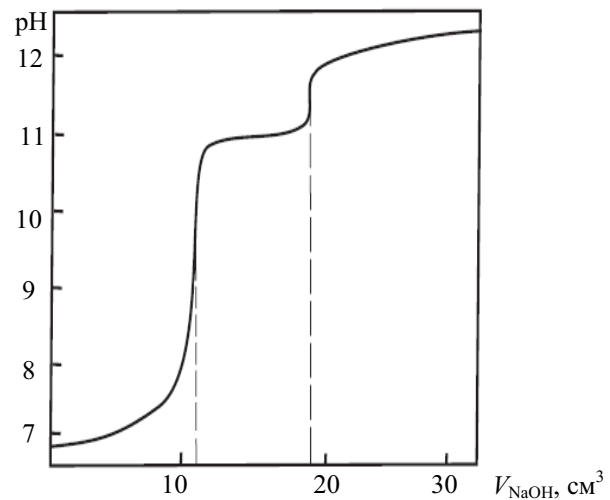


Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования щелока 5 М NaOH

Поскольку при щелочном осаждении осадок гидроксида магния содержит незначительное количество гидроксида кальция, целесообразным было опробовать другие варианты их раздельного выделения. Нами было установлено, что при обработке щелока раствором дигидрофосфата натрия происходит полное осаждение кальция в виде гидрофосфата, а магний остается в растворе, так как кислые фосфаты магния, равно как и дигидрофосфат кальция, являются растворимыми в воде. После отделения осадка гидрофосфата кальция щелок обрабатывают раствором гидроксида натрия и отделяют гидроксид магния. В результате из магния и кальция щелока получают два ценных продукта: кормовой фосфат кальция и гидроксид магния.

На основе этого варианта выделения магния и кальция из щелоков нами разработана принципиальная схема опытной установки, изображенная на рис. 2. Процесс на опытной установке осуществляется следующим образом: часть оборотного щелока перед теплообменниками с температурой 50–60°C отбирается и подается в реактор (3), в него дозируется из мешалки (1) раствор дигидрофосфата натрия NaH₂PO₄.

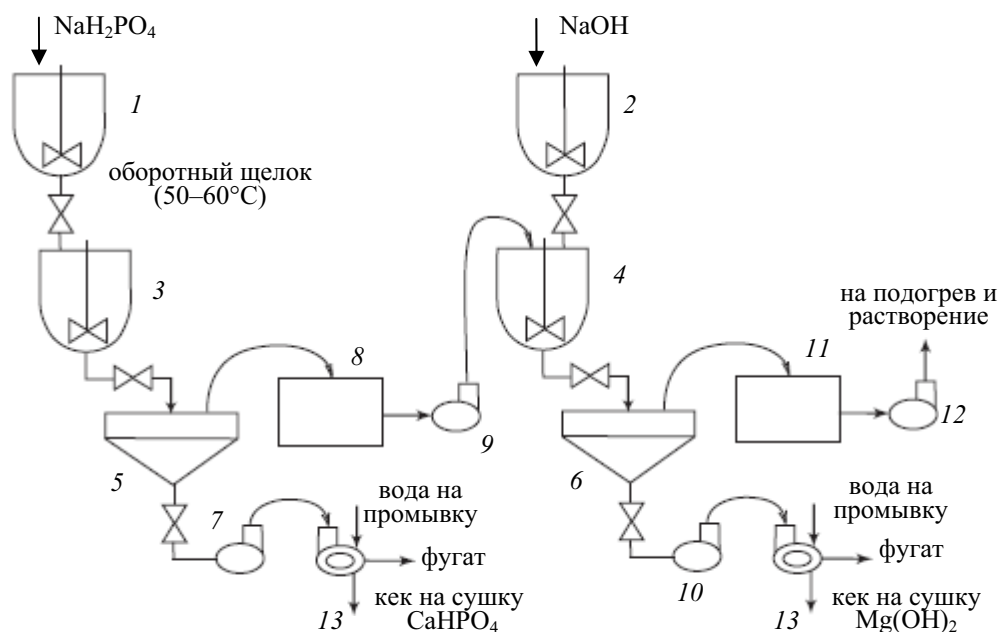


Рис. 2. Принципиальная схема опытной установки выделения солей кальция и магния из оборотных щелоков:

- 1, 2 – мешалка (63 дм³); 3, 4 – реактор с мешалкой (250 дм³);
 5 – сгуститель (пилотная установка AKASET); 6 – сгуститель; 7, 9, 10, 12 – насос;
 8, 11 – бак щелока (0,5 м³); 13 – центрифуга типа ОГШ

В реакторе (3) происходит осаждение кормового фосфата CaHPO_4 , который направляется на сгущение в сгуститель (5), для чего может использоваться пилотная установка AKASET. Сгущенный продукт насосом (7) подается на центрифугу (13) для обезвоживания и промывки осадка (может быть использована пилотная центрифуга или другая типа ОГШ). Обезвоженный осадок далее отправляется на сушку. Слив сгустителя с низкой концентрацией Ca^{2+} осуществляется в бак (8), затем для осаждения ионов Mg^{2+} насосом (9) подается в реактор (4), в который из мешалки (2) дозируется раствор гидроксида натрия. В реакторе (4) происходит осаждение $\text{Mg}(\text{OH})_2$, после чего пульпа поступает на осаждение в сгуститель (6).

Сгущенный продукт насосом (10) направляется на обезвоживание в центрифугу (13). При отсутствии второй центрифуги процесс можно осуществлять периодически с обезвоживанием осадка на одной центрифуге. Для промывки осадка в центрифугу (13) подается вода. Полученный кек из центрифуги отправляется на сушку.

Заключение. Проведенное исследование показало возможность отдельного выделения соединений кальция и магния из оборотных щелоков калийного производства в виде важных химических продуктов: гидрофосфата

кальция и гидроксида магния. Полученные продукты характеризуются высокой чистотой, отсутствием вредных загрязнений, что позволяет использовать гидрофосфат кальция в качестве кормовой добавки, а гидроксид магния – для получения оксида магния. Предложена принципиальная схема опытной установки для отдельного извлечения магния и кальция из оборотных щелоков.

Литература

1. Рипан, Р. Неорганическая химия. Химия металлов: в 2 т. / Р. Рипан, И. Четяну; под ред. В. И. Спицына, И. Д. Колли. – М.: Мир, 1971. – Т. 1. – 560 с.
2. Корма и биологически активные вещества / Н. А. Попков [и др.]. – Минск: Беларус. навука, 2005. – 881 с.
3. Позин, М. Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот): в 2 ч. / М. Е. Позин. – 4-е изд. – Л.: Химия, 1974. – Ч. 1. – 792 с.
4. Позин, М. Е. Технология минеральных удобрений: учеб. пособие для вузов / М. Е. Позин. – 6-е изд. – Л.: Химия, 1989. – 352 с.
5. Крашенинников, С. А. Технология соды: учеб. пособие для вузов / С. А. Крашенинников. – М.: Химия, 1988. – 304 с.