

ТЕХНОЛОГІЯ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН ТА СИЛКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ

К. І. Блажівський, І. Є. Максимович, Т. В. Партика, Р. Л. Буклів, З. О. Знак
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімії і технології неорганічних речовин
yurii.v.sukhatskyi@lpnu.ua

ОДЕРЖАННЯ МАГНІЮ ФОСФАТУ З РІДКИХ МАГНІЄВМІСНИХ ВІДХОДІВ КАЛІЙНИХ ВИРОБНИЦТВ

<https://doi.org/10.23939/ctas2020.02.011>

Досліджено технологічні аспекти нового способу одержання магнію фосфату, що ґрунтується на взаємодії магнію хлориду із рідкого відходу перероблення калійних руд і натрію фосфату. Вивчено вплив умов осадження кристалогідрату магнію фосфату, промивання одержаного осаду і його сушіння на вихід та якість продукту. Вибрано раціональні технологічні параметри реалізації основних стадій. Розроблений технологічний процес, порівняно з відомими, дає змогу спростити технологію, зменшити собівартість виробництва, збалансувати склад рідкого відходу для подальшого перероблення на калійно-магнієві добрива.

Ключові слова: розчин хвостосховища, солі Магнію, натрію фосфат, кристалогідрат магнію фосфат, осадження.

Вступ

Багаторічна діяльність Калуського і Стебницького калійних виробництв призвела до утворення багатотоннажних рідких і твердих відходів, які нині накопичені у чисельних відвалах, хвостосховищах, шахтах і в більшості своїй становлять небезпеку для поверхневих та підземних вод, а також ґрунтів у районах виробництв. Водночас ці відходи містять значні обсяги натрію, калію та магнію хлоридів і сульфатів і можуть бути готовою сировиною для одержання натрію хлориду, калійно-магнієвих добрив, сполук Магнію та інших цінних продуктів. Тому утилізація зазначених відходів є доцільною як з екологічної, так і з економічної точок зору.

Серед зазначених відходів найбільший інтерес становлять розсоли, які зберігаються у хвостосховищах і затоплених шахтах поблизу м. Калущ та м. Стебник. Їх загальний об'єм становить 30 млн м³ і щорічно збільшується на 2,5–3 млн м³ [1]. Подібним до них за складом є розчин Домбровського кар'єру, обсяг якого у 2016 році становив 22 млн м³. Загальна мінералізація цих розсолів сягає 300–400 кг/м³.

Для перероблення цих розсолів запропоновано низку технологій, в основі яких лежить

багатостадійне випаровування із ступеневим відділенням різних солей, насамперед натрію хлориду і шеніту, які надалі переробляють на кондиційні продукти [2–3]. Суттєвим недоліком цих технологій є накопичення розчинів магнію хлориду, які потрібно постійно виводити з процесу. Такі розчини наразі не знаходять застосування, а тому стають новим відходом. Причиною їх утворення є надлишковий вміст у початкових розсолах, як і в полімінеральній калійній руді, іонів Mg²⁺ і СГ.

Щоб не допустити утворення відхідних розчинів магнію хлориду, запропоновано вводити у перероблювані системи натрію сульфат, що зв'язуватиме надлишковий магній у магнію сульфат [4–9], який можна випускати як окремий продукт або вводити до складу добрив.

Можливим напрямом виведення із перероблюваних розчинів надлишкових кількостей Mg²⁺ може стати зв'язування його у нерозчинний магнію фосфат додаванням фосфатної кислоти чи її солей. Такий продукт застосовують як адсорбент, легкий наповнювач, каталізатор, розпушувач, регулятор кислотності тощо [10].

Нині основними способами одержання магнію фосфатів є взаємодія розчинів ортофосфатної

кислоти із магнію оксидом, гідроксидом, карбонатом чи сульфатом. Для цього використовують, зазвичай, недешеві реагенти, одержання відбувається в кілька стадій і є довготривалим. Так, за [11] спершу взаємодією суспензії магнію гідроксиду з фосфатною кислотою одержують однозаміщений магнію фосфат (магнію дигідрогенфосфат), який надалі повільно змішують з суспензією магнію гідроксиду з одержанням тризаміщеного магнію фосфату. Процес здійснюють за температур 35–70 °С та рН 3,0–3,5 на першій стадії і 6,7–6,9 – на другій. Загальна тривалість процесу 5–7 годин.

Автори [12] пропонують спочатку одержати розчин калію фосфату змішуванням калію гідроксиду з концентрованою фосфатною кислотою, а потім за температури 60–75 °С і рН 7,0–7,5 змішати його з розчином магнію сульфату.

Нами запропоновано одержувати магнію фосфат у процесах перероблення відхідних магнієвмісних розчинів, наприклад розчинів хвостосховищ калійних виробництв, додаванням до них кристалічного натрію фосфату [13]. Цей реагент є недорогим і втрачає ринки збуту, що зв'язано з падінням попиту на фосфатні миючі засоби, в яких він є одним з основних компонентів. Натрію фосфат доцільно додавати до розсолів у такій кількості, яка дасть змогу зв'язати надлишок іонів Mg^{2+} , а отже, збалансувати склад розчину для подальшого перероблення на калійно-магнієві добрива за відомими технологіями.

Метою роботи є дослідження технологічних засад одержання магнію фосфату з магнієвмісного відхідного розчину.

Матеріали та методи досліджень

Для досліджень використали розчини хвостосховища № 2 м. Калуша, відібрані у різні пори року (табл. 1), і модельний 10 % розчин $MgCl_2$,

одержаний розчиненням бішофіту кваліфікації “ч” у дистильованій воді. Як реагент для осадження магнію фосфату брали натрію ортофосфат дванадцятиводний кваліфікації “ч”, що відповідав вимогам ГОСТ 9337-79.

Осадження магнію фосфату виконували у термостатованому реакторі з мішалкою. Під час взаємодії через задані проміжки часу відбирали проби рідкої фази й аналізували їх. Після закінчення осадження одержану суспензію розділяли на вакуум-фільтрі через шар фільтрувального паперу “синя стрічка” за сталого вакууму ($0,79 \cdot 10^5$ Па). Вологий осад 4 рази промивали дистильованою водою за масового співвідношення Р:Т=1,5:1 методом репульпації в реакторі з мішалкою за інтенсивного перемішування протягом п'яти хвилин. Утворені суспензії розділяли фільтруванням. Промитий осад сушили до постійної маси за температур 110 і 150 °С. Одержані рідкі і тверді фази зважували та аналізували. Вміст Na^+ визначали полуменевофотометричним, а Mg^{2+} – комплексометричним методами. За характером зміни концентрацій іонів Mg^{2+} і Na^+ у розчині оцінювали швидкість і повноту взаємодії реагентів. Під час перебігу реакції контролювали зміну кислотності середовища.

Для вибору умов сушіння одержаних осадів і з'ясування перетворень одержаних кристалогідратів магнію фосфату під час нагрівання виконали термографічний аналіз зразків на дериватографі Q 1500D системи Паулік-Паулік-Ердей.

Фазовий аналіз одержаного продукту виконали методом порошку за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3.0, (Cu-K α -випромінювання). Умови знімання: $I=20$ mA, $U=40$ kV, Cu-антикатод і Ni-фільтр. Швидкість руху лічильника становила 2 градуси за хвилину.

Таблиця 1

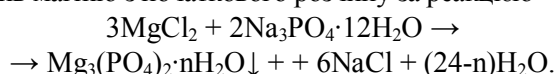
Склад розчинів хвостосховища № 2 м. Калуша для досліджень

	Вміст у розчині, мас. %					
	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O
Розчин Р ₁	2,83	3,30	3,63	13,21	6,82	70,21
Розчин Р ₂	2,57	5,01	2,60	14,12	4,78	70,92

Результати досліджень та їх обговорення

На першому етапі досліджували вплив температури в інтервалі 20...80 °С на швидкість проходження реакції у модельному 10 % розчині $MgCl_2$, що відповідало вмісту цієї солі у розчині Р₂

хвостосховища. На осадження давали таку кількість натрію фосфату, яка мала б зв'язати лише надлишок іонів магнію з початкового розчину за реакцією



Цим моделювали осадження магнію фосфату під час перероблення реального розчину хвостосховища. Результати досліджень наведені на графіку (рис. 1).

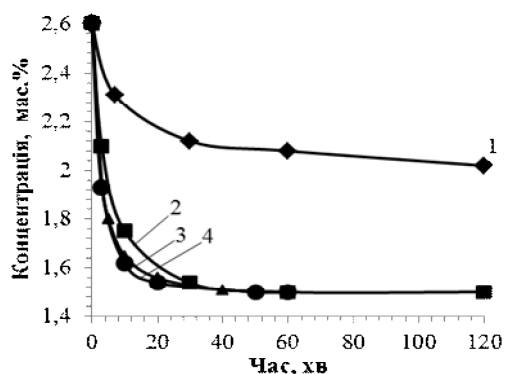


Рис. 1. Зміна концентрації Mg^{2+} під час осадження магнію фосфату у розчині $MgCl_2$ за температури ($^{\circ}C$): 1–20; 2–50; 3–70; 4–80

Вони показали, що за температури $20^{\circ}C$ взаємодія між реагентами є довготривалою. Впродовж перших 10 хвилин концентрація іонів Магнію швидко зменшувалася до вмісту, що відповідав ступеню перетворення за натрію фосфатом 26 %. Через 30 хвилин за досягнення 44 % ступеня перетворення процес значно сповільнився, але не завершився навіть через 6 годин. Незважаючи на те, що початковий розчин $MgCl_2$ був слабкокислим ($pH=5$), середовище, у якому відбувалася реакція, було лужним внаслідок розчинення і гідролізу натрію фосфату (особливо у зоні розчинення реагента) – pH розчину змінювався від 11 на початку процесу до 8 у кінці дослідження. Це створило передумови для утворення, крім магнію фосфату, ще й малорозчинного магнію гідроксиду, який, вочевидь, гальмував розчинення натрію фосфату і реакцію загалом, створюючи значний дифузійний опір масообміну в системі.

Підвищення температури взаємодії до $50^{\circ}C$ зумовило різке збільшення швидкості реакції – вже через 30 хвилин концентрація Mg^{2+} у розчині наблизилися до кінцевих значень, а далі змінювалася незначно, що свідчило про завершення процесу осадження (рис. 1). Варто зазначити, що pH розчину у цьому дослідженні змінювався у межах 5–7, тобто не було умов для утворення $Mg(OH)_2$ за винятком локальних зон розчинення натрію фосфату. Цей фактор також сприяв прискоренню реакції внаслідок зменшення дифузійного опору в системі.

Подальше підвищення температури осадження до 70 та $80^{\circ}C$ зумовило істотне прискорення процесу за перших 10 хвилин, проте характер зміни концентраційних залежностей не змінився. Через 40 хвилин було досягнуто 100 %-го ступеня перетворення. Отже, одержання магнію фосфату доцільно здійснювати за температур не нижче $50^{\circ}C$.

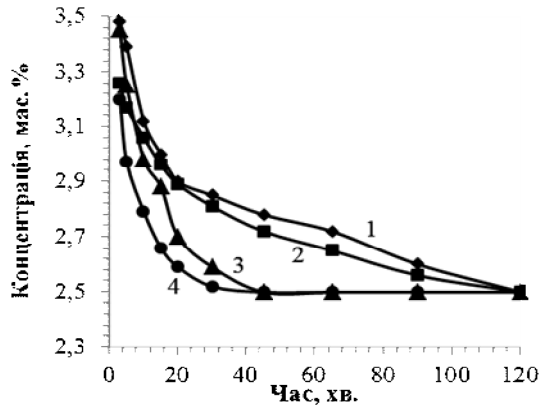
У наступній серії дослідів вивчали вплив температури на осадження магнію фосфату у розчинах хвостосховища. Ці розсоли є складними багатокомпонентними системами, доволі концентрованими за солями, мають більшу в'язкість та густину, ніж модельний розчин, що створює більший дифузійний опір масообміну. Досліди виконували за аналогічною методикою спершу у розчині хвостосховища P_1 . Їх результати наведені на рис. 2.

Із одержаних результатів видно, що у розчині хвостосховища тривалість осадження магнію фосфату значно зросла. Так, швидке зменшення концентрації Mg^{2+} і, відповідно, пропорційне зростання Na^+ у першому періоді взаємодії відбувалося вже протягом ~ 20 хвилин, тобто майже вдвічі довше, ніж у модельному розчині. Суттєвою є також різниця між концентраційними залежностями за температури $50^{\circ}C$ у досліджуваних розчинах. Як видно з графіка (рис. 2), у розчині хвостосховища за цієї температури реакція осадження завершується протягом 120 хвилин, а у модельному – впродовж 45 хв. Водночас за 70 – $80^{\circ}C$ тривалість взаємодії практично однакова в обох розчинах. Зазначене можна пояснити більшим відносним зниженням в'язкості розчину хвостосховища, ніж модельного, із підвищенням температури.

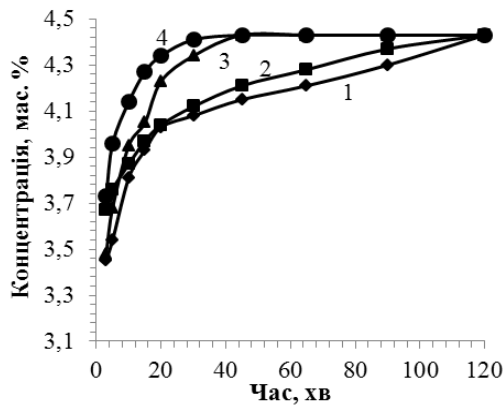
На підставі одержаних результатів для осадження магнію фосфату із розчину хвостосховища можна рекомендувати температуру 70 – $80^{\circ}C$ і тривалість взаємодії 50 хвилин. Здійснення процесу за вищої температури недоцільне через утворення надто дрібнодисперсного осаду, який важко фільтрувати та промивати.

Важливим результатом цієї серії дослідів є також експериментальне підтвердження можливості вилучення із системи частини Mg^{2+} для одержання збалансованих розчинів, перероблення яких дасть змогу одержувати калійно-магнієві добрива без утворення магнійхлоридних відходів. Так, за 120 хв проходження реакції у розчині P_1 за різних температур відбувалося зв'язування однакової кількості (30 % від початкової кількості)

кості) іонів Mg^{2+} у нерозчинний магнію фосфат (табл. 2). Замість іонів Mg^{2+} у рідку фазу переходила еквівалентна кількість іонів Na^+ , вміст решти компонентів початкового розчину залишався практично незмінним.



а



б

Рис. 2. Зміна концентрації Mg^{2+} (а) і Na^+ (б) під час осадження магнію фосфату у розчині хвостосховища за температури (°C): 1–50; 2–60; 3–70; 4–80

Таблиця 2

Склади рідких фаз через 120 хвилин проходження реакції за різних температур

Температура осадження, °C	Вміст у розчині, мас. %						
	K^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	H_2O
50	2,82	5,60	2,55	0,013	13,29	7,32	68,45
70	2,81	5,61	2,55	0,012	13,32	7,34	68,36
80	2,82	5,61	2,56	0,012	13,35	7,38	68,29

Внаслідок взаємодії магнію хлориду і натрію фосфату у досліджуваних розчинах утворювались пухкі осад багатоводного кристалогідрату $Mg_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$, які мали високорозвинуту поверхню. Такі осад містили багато просо-

чувального сольового розчину, що погіршувало б якість продукту після сушіння. Тому важливою стадією технологічного процесу є відмивання осаду від солей.

Досліджували вплив кількості промивань на вміст окремих іонів, що було рівноцінним вмісту солей у промитому осаді магнію фосфату, одержаному за температури 70 °C. Результати досліджень наведені у табл. 3.

Таблиця 3

Вміст іонів (мас. %) у вологому осаді магнію фосфату після промивань

Іони	Промивання			
	1	2	3	4
K^+	0,57	0,22	0,09	0,03
Na^+	1,13	0,44	0,17	0,06
Cl^-	2,72	1,05	0,42	0,15

Із них випливає, що після кожного промивання вміст розчинних солей в осаді зменшувався у 2,5–3 рази і після 4 промивання в осаді залишилося всього 0,35 % солей, що є допустимим для продукту.

Подібні результати одержали для інших осадів, осаджених за 50 і 80 °C у розчинах хвостосховища P_1 і P_2 та у модельному розчині. Водночас, осад, які утворилися у модельному розчині за температури 20 °C мали менш розвинуту поверхню, більшою була швидкість їх фільтрування.

Промиті осад магнію фосфату містили значну кількість гігроскопічної і кристалогідратної води. За результатами, наведеними у роботі [11], в інтервалі температур 35–70 °C утворювався кристалогідрат з числом $n = 22$. Надалі після сушіння за температури 110 °C він переходив в октагідрат $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (боберит), який і був кінцевим продуктом. Автори [12] стверджують, що за температури 60–75 °C в осад випадав багатоводний магнію фосфат, який містив у своєму складі до 85 % кристалогідратної і гігроскопічної води. Багаторазове висушування цього осаду за 150–160 °C з проміжними зволоженнями водою показало, що утворився стабільний продукт з вмістом води 12,2–12,5 % після сушіння. Оскільки вміст води в октагідраті становить 35,4 %, то це міг бути кристалогідрат з меншим вмістом молекул води ($n < 8$) або суміш цієї солі з магнію гідроксидом.

Нашими дослідженнями із сушіння вологих промитих осадів магнію фосфату за темпе-

ратури 110 °С було з'ясовано, що осад, які утворилися за різних температур, суттєво відрізнялися за сумарним вмістом води (табл. 4).

Так, осад, одержані за 20 °С, містили 55–59 % води, а осад, одержані за 50–80 °С – 86–88 % води. Вочевидь, за нижчих температур утворюється кристалогідрат з меншою кількістю хімічно зв'язаної води або осад містив значну кількість домішок магнію гідроксиду.

Таблиця 4

Вологість осадів, одержаних за різних температур

Температура осадження, °С	20	20	50	70	70	80
Вологість, мас. %	58,7	54,7	86,5	85,5	87,6	88,3

Висушений осад магнію фосфату, одержаний за температури 70 °С, випробували на стійкість до багаторазових гідратацій і висушувать, що необхідно під час використання таких кристалогідратів на установках із зм'якшування води. Наважку висушеного магнію фосфату зволожували надлишком води і витримували протягом 15–30 хв, потім осад відділяли фільтруванням і сушили за температури 150 °С до постійної маси. Таку процедуру виконали чотири рази. Результати досліджень показали стабільність досліджуваного зразка магнію фосфату. Він не втрачав маси і вміст води після гідратацій коливався у межах 72–73 %, аналогічно до результатів, які наведені у [12].

Для з'ясування термічної стійкості і режиму сушіння осаду магнію фосфату виконали дериватографічні дослідження проби промитого осаду (рис. 3).

Вони показали, що втрата зразком гігроскопічної і кристалогідратної води відбувалася, в основному, до температури 105–110 °С, про що свідчить характер зміни кривої TG і чіткий ендотермічний ефект за 110 °С. Після 170 °С відбулася стабілізація зразка, проте зміна ентальпії після 200 °С вказує на певні внутрішньомолекулярні перетворення кристалогідрата. Повніше виділення кристалізаційної води відбулося до температури ~260 °С.

Фазовий аналіз зразка осаду, висушеного за 110 °С, показав (рис. 4), що він складався з магнію фосфату октагідрату (бобериту) із домішками магнію гідроксиду (бруситу).

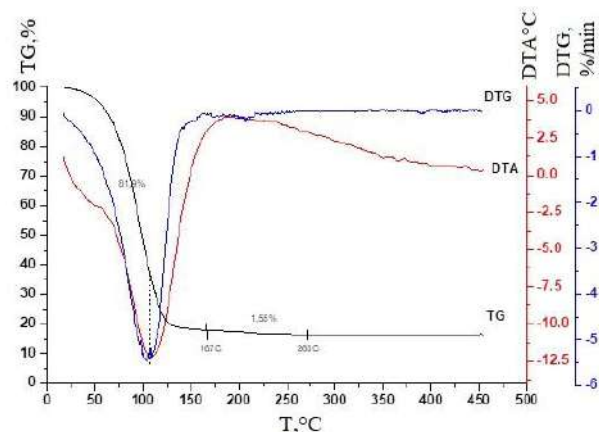


Рис. 3. Дериватограма проби промитого осаду $Mg_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$

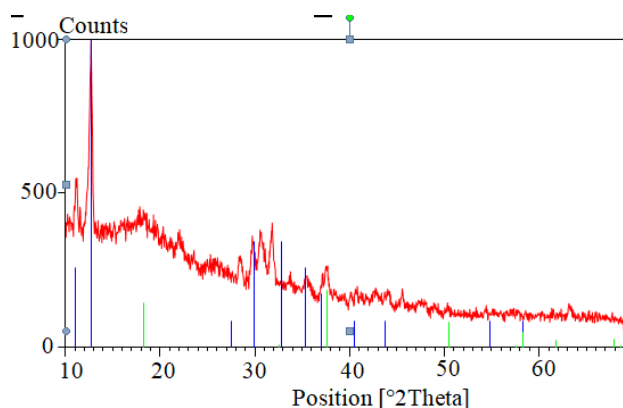


Рис. 4. Дифрактограма проби осаду, висушеного за температури 110 °С

Ідентичність сполук була підтверджена за каталогом даних ICDD.

Висновки

На підставі проведених досліджень розроблено технологічні засади процесу одержання магнію фосфату з відхідних магнієвмісних розчинів калійних виробництв, зокрема розчинів хвостосховищ колишніх Калуського і Стебницького підприємств. В основу процесу покладена взаємодія рідкого відходу і недорогого реагента, що дає змогу зменшити собівартість виробництва порівняно з відомими технологіями. Основна стадія полягає у простому змішуванні початкових компонентів без проміжних операцій, що суттєво спрощує технологію. Окрім того, запропонований процес дає змогу вилучати надлишок іонів Mg^{2+} з накопичених розсолів і надалі переробляти їх на калійно-магнієві добрива за відомими технологіями без утворення відходів магнію хлориду.

Для здійснення процесу раціональними умовами є:

- осадження магнію фосфату за температури 70–80 °С протягом 50 хвилин;
- відділення осаду фільтруванням і його чотириразове промивання водою за масового співвідношення Р:Т=1,5:1 з проміжними фільтруваннями;
- сушіння промитого осаду за температури 110 або 150 °С (залежно від вимог замовника).

References

1. Haidin, A., Rudko, H., Chikova, I. (2017). *Hirnycho-khimichniy potentsial Ukrainy*. Kyiv-Chernivtsi: Bukrek. [in Ukrainian]
2. Lunkova, Yu., Khaber, N. (1980). *Proizvodstvo kontsentririvaniykh kaliynykh udobreniy iz polimineralnykh rud*. Kiyev: Tekhnika. [in Russian]
3. Yavorskiy, V., Perekupko, T., Blazhivskiy, K., Maksimovich, I., Perekupko, A. (2012). Pererabotka rastvorov khvostokhranilishch kaliynykh proizvodstv Prikarpatia v konditsionnyye produkty. *Energotekhnologii i resursoberezheniye*, 5, 71–75. [in Russian]
4. Artus, M., Kostiv, I. (2014). Bezklorniy shenit. Pereroblennia polimineralnykh kaliynykh rud shliakhom konversii khlorydnykh kaliynykh i kaliino-mahniievnykh mineraliv iz natrii sulfatom. *Khimichna promyslovist Ukrainy*, 2 (121), 53–57. [in Russian]
5. Artus, M., Kostiv, I. (2014). Kinetics of langbeinite conversion into schenite in the presence of mirabilite, sylvine and water. *Chemistry and chemical technology*, 8 (4), 455–459.
6. Khatsevych, O., Artus, M., Kostiv, I. (2015). Bezklorydne kaliine dobrovo. Tekhnolohiia konversii mirabilitu z kalii khlorydom u khlorydmahniievomu rozchyni. *Khimichna promyslovist Ukrainy*, 3 (128), 37–42. [in Russian]
7. Artus, M., Kostiv, I. (2015). Conversion of Langbeinite and Kieserite in Schoenite With Mirabilite and Sylvite in Water and Schoenite Solution. *J. Chem. Eng. Process. Technol.*, 6 (2), 1–3.
8. Eraizer, L., Ivanchenko, L. (2015). *Pereroblennia polimineralnykh rud Prykarpattia v kaliini dobrova metodom sulfatnoho vyluhovuvannia*. Odesa: Ekolohiia. [in Russian]
9. Blazhivskiy, K., Kuzo, A., Maksymovych, I., Bukliv, R. (2019). Konversiiia khlorydnykh solei za uchastiu natrii sulfatu pid chas krystalizatsii solei iz khlorydno-sulfatnykh rozchyniv. *Pytannia khimii ta khimichnoi tekhnolohii*, 2 (123), 71–78. [in Russian]
10. Schrödter, K., Bettermann, G., Staffel, T., Wahl, F., Klein, T., Hofmann, T. (2008). “Phosphoric Acid and Phosphates”. *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH. doi : 10.1002 / 14356007.a19_465.pub3.
11. Sherif, Fawzy Gamaleldin. (1984). EP 0113153 A1. European patent office.
12. Nasyrov G. Z., Nemets N. V. (2003). RU No 2216510. Moskva: Federalnaya sluzhba po intellektualnoy sobstvennosti, patentam i tovarnym znakam. [in Russian]
13. Maksymovych I. Ye., Blazhivskiy K. I., Bukliv R. L., Partyka T. V. (2019). Patent Ukrainy 134139. Kyiv: Derzhavne pidpriemstvo “Ukrainskyi instytut intelektualnoi vlasnosti”. [in Ukrainian]

K. I. Blazhivskiy, I. Ye. Maksymovych, T. V. Partyka, R. L. Bukliv, Z. O. Znak

Lviv Polytechnic National University,

Department of Chemistry and Technology of Inorganic Substances

OBTAINING MAGNESIUM PHOSPHATE FROM LIQUIDS MAGNESIUM-CONTAINING WASTE OF POTASSIUM PRODUCTION

Technological aspects of a new method of obtaining magnesium phosphate based on the interaction of magnesium chloride from liquid waste from the processing of potassium ores and sodium phosphate have been studied. The influence of precipitation conditions of magnesium phosphate crystal hydrate, washing of the obtained precipitate and its drying on the yield and product quality was studied. Rational technological parameters of realization of the main stages are chosen. The developed technological process, in comparison with the known ones, allows to simplify the technology, reduce the cost of production, balance the composition of liquid waste for further processing into potassium-magnesium fertilizers.

Key words: tailings solution, Magnesium salts, sodium phosphate, magnesium phosphate crystal hydrate, precipitation.