

ISSN 1561-8331(print.)

УДК 544.014:544.016

Поступила в редакцию 27.12.2017

Received 27.12.2017

В. В. Шевчук¹, З. А. Готто¹, А. Д. Смычник², Ю. К. Остапенко¹, Д. А. Конек¹¹*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь*²*ООО «К-Поташ Сервис», Калининград, Россия*

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ ШЕНИТА ИЗ РАСТВОРОВ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ХЛОРИДА НАТРИЯ

Аннотация. Исследован процесс синтеза шенита из суспензий с низким содержанием хлорида натрия. Использовано два метода синтеза: метод растворения твердой фазы, содержащей большое количество хлоридов, и метод выпаривания воды из суспензии. Выпаривание проводили при температуре 80 °С под вакуумом, а затем охлаждали. Определены химические составы жидких и твердых фаз. Установлено, что увеличение степени выпаривания (или уменьшение количества воды в системе) способствует замедлению роста выхода шенита и увеличению количества примесей в нем. При увеличении содержания хлорида магния в исходной суспензии степень выпаривания при синтезе шенита необходимо снижать. Полученные составы продуктов позволяют рассчитать степень выпарки шенитовой суспензии.

Ключевые слова: шенит, степень выпаривания, щелок, суспензия, хлорид магния

Для цитирования. Закономерности процесса выделения шенита из растворов с низким содержанием хлорида натрия / В. В. Шевчук [и др.] // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 4. – С. 99–106.

V. V. Shauchuk¹, Z. A. Hotto¹, A. D. Smychnik², Y. K. Astapenka¹, D. A. Kaniok¹¹*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*²*K-potash Service LTD, Kaliningrad, Russia*

SYNTHESIS OF SHOENITE FROM THE SUSPENSION WITH A LOW CONTENT OF SODIUM CHLORIDE

Abstract. Shoenite synthesis process from the suspensions with low sodium chloride content was investigated. Two techniques of synthesis were used: dissolution of solid phase which contains huge amount of chlorides and water evaporation from the suspension. The evaporation was carried out under vacuum at the temperature of 80 °C with subsequent cooling. Chemical compositions of solid and liquid phases were estimated. It was established that evaporation degree increase (or decrease of the amount of water in the system) slows down the shoenite output and increases the impurities amount in it. Should the content of magnesium chloride in the initial suspension be increased, the evaporation degree during the shoenite synthesis should be decreased. The compositions of the products obtained allow us to calculate the evaporation degree of the shoenite suspension.

Keywords: shoenite, evaporation degree, lye, suspension, magnesium chloride

For citation. Shauchuk V. V., Hotto Z. A., Smychnik A. D., Astapenka Y. K., Kaniok D. A. Synthesis of shoenite from the suspension with a low content of sodium chloride. *Vestsi Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical series*, 2017, no. 4, pp. 99–106 (In Russian).

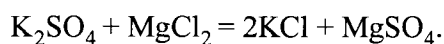
Введение. Основным способом получения сульфата калия является конверсия и обогащение природной руды, содержащей галит, каинит, карналлит, кизерит и другие минералы, по технологии, описанной в разных литературных источниках, через стадии синтеза и разложения шенита. Из руды растворяющим щелоком выщелачиваются полезные компоненты KCl и MgSO₄ в раствор при повышенной температуре и в системе идет синтез шенита, который выделяется при охлаждении. Однако суспензия, поступающая на кристаллизацию шенита, содержит достаточно большое количество хлорида натрия и при упаривании шенит загрязняется галитом. В случае если предварительно из руды был выделен галит, то это дает возможность выделить больше чистого шенита за счет увеличения степени упаривания суспензии на стадии синтеза шенита.

Цель данной работы – повышение выхода шенита при упаривании суспензии, содержащей малое количество хлорида натрия, определение составов получаемых щелоков, а также зависимость степени выпаривания от количества хлорида магния в суспензии. Результаты опытов позволяют рассчитывать степень выпаривания смеси в технологии на стадии синтеза шенита.

Процесс синтеза шенита рассчитывали по диаграмме солевой системы KCl–K₂SO₄–MgSO₄–MgCl₂ [1]. Чтобы получить шенит, соотношение масс KCl/MgSO₄ должно составлять (2·74,5483)/

$(2 \cdot 120,361) = 0,61937$. На диаграмме точка, отображающая такой состав, лежит на прямой шенит– $MgCl_2$ и в поле кристаллизации шенита. Координаты точки соответствуют эквивалент-индексам, расчет которых представлен в [2]. После конверсии и удаления шенита из системы состав шенитового щелока также находится на линии шенит–хлорид магния и в поле кристаллизации шенита. Исследования основывались на двух методах: первый – на растворении осадка, а второй – на выпаривании шенитовой смеси и щелоков.

Метод растворения осадка. Для построения зависимости выхода шенита от количества воды в системе были проведены следующие опыты. Твердая фаза состояла из шенита и каинита. Раствор хлорида магния добавляли в количестве, необходимом для проведения реакции



К этой смеси добавляли определенное количество воды. Вода в системе составила, %: 49,89, 53,59, 57,47, 59,07, 62,95, 67,93. Полученную смесь перемешивали в течение часа при комнатной температуре. Затем суспензию фильтровали и анализировали твердую и жидкую фазы. Результаты опытов отражены в табл. 1 (состав твердой фазы представлен с учетом состава шенитового щелока) и на рис. 1 в эквивалент-индексах.

Таблица 1. Химические составы исходных смесей, полученных шенитовых щелоков и осадков. Метод растворения осадка

Table 1. Compositions of initial mixtures, obtained shoenite lyes and precipitates. Precipitate dissolution method

Номер опыта	Содержание воды в системе, %	Фаза	Содержание, %						Выход %
			Mg^{2+}	Cl^-	K^+	Na^+	SO_4^{2-}	Вода	
1	Исходная смесь	С	6,240	9,145	10,038	0,028	24,660	49,89	
	49,89	Ж	5,629	14,503	2,302	0,08	6,126	71,36	
		Тв	6,072	1,29	18,784	0,011	44,233	29,61	42,18
2	Исходная смесь	С	5,779	8,469	9,296	0,026	22,839	53,590	
	53,59	Ж	5,092	12,159	2,654	0,066	7,260	72,769	
		Тв	6,347	0,791	19,021	0,010	44,862	28,969	35,27
3	Исходная смесь	С	5,297	7,762	8,520	0,024	20,932	57,465	
	57,47	Ж	4,58	10,592	3,01	0,059	7,855	73,904	
		Тв	5,965	0,947	18,441	0,008	44,142	30,497	30,34
4	Исходная смесь	С	5,097	7,469	8,199	0,023	20,142	59,070	
	59,07	Ж	4,488	9,664	3,056	0,050	8,273	74,469	
		Тв	6,031	0,706	18,873	0,010	44,789	29,591	27,37
5	Исходная смесь	С	4,614	6,762	7,422	0,021	18,234	62,948	
	62,95	Ж	3,872	8,266	3,531	0,047	9,163	75,121	
		Тв	5,968	0,775	18,805	0,009	46,284	28,159	20,82
6	Исходная смесь	С	3,993	5,853	6,423	0,018	15,780	67,934	
	67,93	Ж	3,435	6,881	3,75	0,042	9,554	76,338	
		Тв	5,968	0,517	19,217	0,007	45,931	28,360	13,88

Примечание. С – суспензия, Ж – жидкая, Тв – твердая фазы.

Как видно из представленных данных, с уменьшением количества воды в системе, что равнозначно увеличению степени выпаривания смеси, выход твердой фазы увеличивается. На диаграмме состояния при комнатной температуре все точки шенитовых щелоков, за исключением системы с содержанием воды 49,89%, находятся в поле кристаллизации шенита. Поэтому и осадок представляет собой только шенит. Некоторое повышение в составе шенитового осадка содержания солей хлоридов натрия и магния обусловлено их привнесением с остаточной жидкой фазой при фильтрации. На данных рис. 1 видно, что точка шенитового щелока (координаты 0,8872, 0,2443) при содержании воды в системе 49,89% попадает в область леонита. Такое состояние является пограничным, т. е. дальнейшее увеличение степени выпаривания или добавление меньшего количества воды для растворения нежелательно, так как будет увеличиваться содержание каинита в осадке.

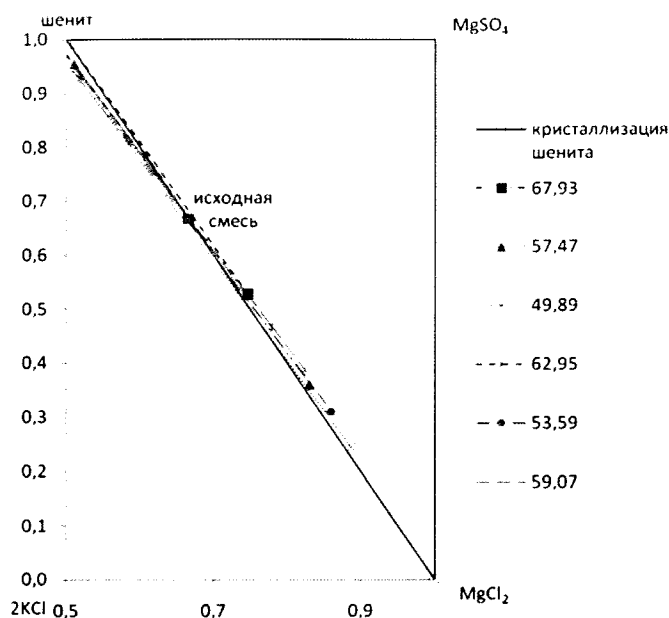


Рис. 1. Зависимость составов шенитовых щелоков и осадков от содержания воды в системе

Fig 1. Dependence of shoenite lye and precipitate compositions on the water amount in the system

Метод выпаривания смеси. Из чистых солей была приготовлена суспензия при скорости перемешивания 300 мин^{-1} и температуре $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Полученную суспензию разделяли на четыре части и три из них выпаривали отдельно, а четвертую только охлаждали. Степени выпаривания составили: 33,57, 26,61 и 19,86% от массы смеси. Результаты исследований представлены в табл. 2 и на рис. 2.

Таблица 2. Химические составы исходных смесей, полученных шенитовых щелоков и осадков. Метод выпаривания смеси

Table 2. Compositions of initial mixtures, obtained shoenite lyes and precipitates. Mixture evaporation method

Номер опыта	Степень выпаривания, %	Фаза	Содержание, %						Выход, %
			Mg^{2-}	Cl^-	K^-	Na^-	SO_4^{2-}	вода	
	Исходная суспензия		4,092	6,637	5,928	0,047	14,562	68,733	
1	Без выпарки	Ж	3,809	7,891	3,654	0,090	9,172	75,384	
		Тв	6,108	1,025	18,468	0,018	44,591	29,790	15,87
2	19,86	Ж	4,737	11,437	2,685	0,133	6,917	74,091	
		Тв	6,056	1,112	18,543	0,016	44,169	30,105	23,44
3	26,61	Ж	5,338	13,702	2,475	0,155	6,214	72,116	
		Тв	6,074	1,024	18,672	0,093	44,790	29,347	25,05
4	33,57	Ж	5,916	15,380	2,378	0,152	6,013	70,161	
		Тв	6,521	5,042	16,014	0,016	38,613	33,794	32,06

Примечание. Ж – жидкая, Тв – твердая фазы.

Точка этой суспензии на диаграмме находится на линии шенит– MgCl_2 . Как видно из данных табл. 2, с повышением степени выпаривания увеличивается выход осадка. Составы шенитовых щелоков, полученных после фильтрации суспензий без выпарки и при выпаривании смесей на 19,86 и 26,61%, находятся в области кристаллизации шенита, поэтому и осадки содержат в основном шенит с небольшой примесью солей из шенитовых щелоков.

При выпаривании смеси на 33,57% суспензия становится слишком густой, концентрация хлорида магния в шенитовом щелоке увеличивается, также повышается вязкость раствора, поэтому в осадке возрастает количество примесей. Состав шенитового щелока лежит в области кристаллизации леонита и ничего кроме него в осадке не должно быть. Область леонита отвечает равновесному состоянию системы. Если равновесие не достигнуто, то эта область попадает в область

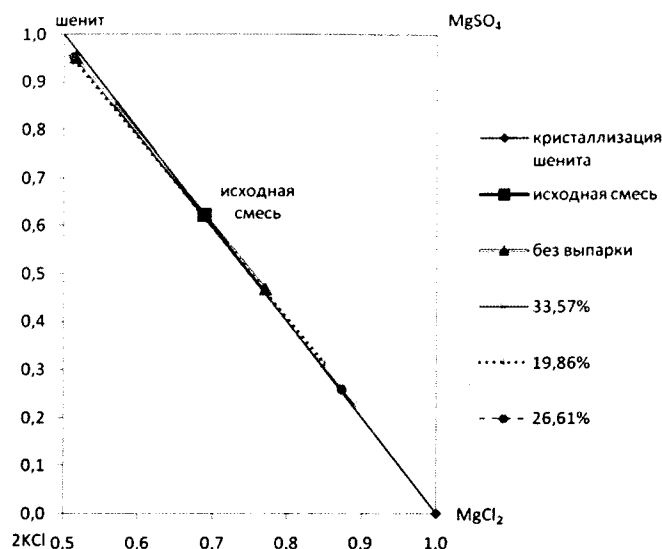


Рис. 2. Зависимость составов шенитовых щелоков и осадков от степени выпаривания

Fig. 2. Dependence of shoelite lye and precipitate compositions on the evaporation degree

кристаллизации шенита. При выпаривании смеси на 26,61% точка состава шенитового щелока близка к границе шенит–леонит на диаграмме. Выпаривание смеси до этой точки будет соответствовать максимальному выходу чистого шенита (рис. 2). При выделении шенита из смеси, точка состава которой находится на линии шенит–MgCl₂, составы шенитовых щелоков также находятся на этой линии, что соответствует действительности: точки составов шенитовых щелоков почти лежат на этой линии (небольшие отклонения из-за погрешности в анализах).

Шенитовые щелока подвергли дополнительному выпариванию с целью определения смещения точек составов шенитовых щелоков и составов полученных осадков на диаграмме. Полученный шенитовый щелок в предыдущем опыте является исходным для последующей выпарки. Результаты эксперимента представлены в табл. 3 и на рис. 3.

Таблица 3. Химические составы новых шенитовых щелоков и осадков, полученных при последующем выпаривании шенитовых щелоков предыдущих опытов

Table 3. Compositions of new shoelite lyes and precipitates obtained by subsequent evaporation of shoelite lyes from previous experiments

Номер опыта	Степень выпаривания, %	Фаза	Содержание, %						Выход, %
			Mg ²⁺	Cl ⁻	K ⁻	Na ⁻	SO ₄ ²⁻	вода	
1	Без выпарки	Ш. щ	3,809	7,891	3,654	0,090	9,172	75,383	
а	11,25	Ж	4,104	9,377	3,148	0,100	7,937	75,333	
		Тв	6,050	0,383	20,738	0,010	45,654	27,166	4,61
б	15,58	Ж	4,807	11,685	2,813	0,130	7,461	73,104	
		Тв	6,141	0,808	19,292	0,014	45,795	27,951	4,51
в	20,16	Ж	6,017	15,731	2,481	0,181	6,241	69,350	
		Тв	6,258	2,297	18,933	0,030	43,387	29,096	6,31
2	19,86	Ш.щ	4,737	11,437	2,685	0,133	6,917	68,733	
а	18,25	Ж	5,704	14,566	2,448	0,170	6,521	70,592	
		Тв	6,181	1,789	18,744	0,028	43,047	30,211	3,88
3	26,61	Ш. щ	5,338	13,702	2,475	0,155	6,214	72,116	
а	12,49	Ж	5,992	15,688	2,264	0,181	6,133	69,743	
		Тв	6,171	2,807	16,508	0,039	40,737	33,739	2,47
4	33,57	Ш. щ	5,916	15,380	2,378	0,152	6,013	70,161	
а	12,32	Ж	6,596	17,773	1,837	0,186	4,604	69,004	
		Тв	8,109	12,005	12,872	0,024	30,406	36,583	6,59

Примечание. Ш. щ – шенитовый щелок, Ж – жидкая, Тв – твердая фазы.

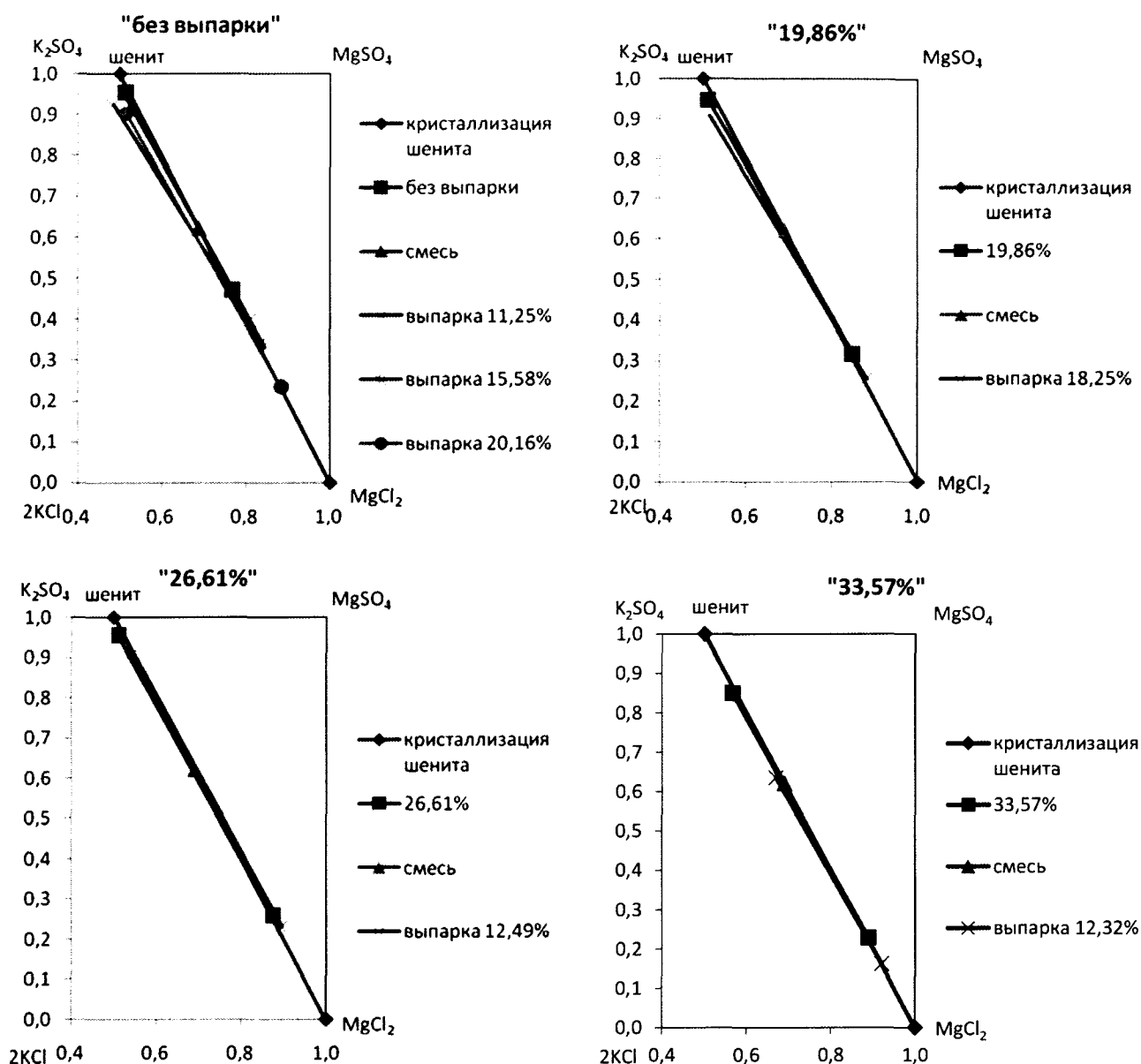


Рис. 3. Зависимость составов шенитовых щелоков и осадков от степени выпаривания

Fig. 3. Dependence of shoenite lye and precipitate compositions on the evaporation degree

При многостадийном выпаривании шенитового щелока, полученного из предыдущего опыта «без выпарки», в осадок выделяется в основном шенит с примесью шенитового щелока (табл. 3). Точка состава шенитового щелока, полученного после третьей стадии выпаривания, находится в области леонита (или шенита, если равновесие не установилось), а предыдущие точки составов щелоков находятся в области кристаллизации шенита (рис. 3).

При выпаривании шенитового щелока опыта № 2 (19,86%) на 18,25% точка состава нового шенитового щелока находится на границе шенит–леонит, а точка состава нового шенитового щелока опыта № 3 (26,61%) попадает в область кристаллизации леонита. При выпаривании же шенитового щелока опыта № 4 (33,57%) точка состава нового шенитового щелока попадает в область кристаллизации каинита при достижении равновесия, либо, если равновесие не достигнуто, то на границе хлорида калия и эпсомита. Осадок содержит значительное количество хлорида иона в пересчете на минералы и низкое качество шенита.

Важная особенность всех выпарок заключается в нахождении точек составов шенитовых щелоков строго на линии шенит–MgCl₂. Поскольку в этой серии опытов производилась дробная

выпарка, то невозможно получить точную зависимость выхода осадка от степени выпаривания. Если в исходной руде содержался карналлит, то перед получением шенита его разлагали. В результате в концентрате остается хлорид калия и остаточное количество хлорида магния в составе карналлита, содержание которого с каждой новой партией сырья будет колебаться. Это влияет на степень выпаривания шенитовой смеси и выход шенитового осадка. Согласно диаграмме солевой системы, если количество в концентрате хлорида магния увеличивается, соответственно точка смеси должна смещаться к точке хлорида магния на линии шенит– $MgCl_2$, а степень выпаривания уменьшаться при условии выпаривания до определенного состава щелока.

Для проверки этого утверждения, а также проверки расчета степени выпаривания были проведены исследования по выпариванию смесей, содержащих различное количество хлорида магния. Соотношение в смесях: $KCl/MgSO_4=74,5483/120,361$. Во второй смеси увеличение содержания хлорида магния составило 50% от содержания в первой смеси, а в третьей – на 100% от содержания в первой смеси. Степень выпаривания рассчитывали до получения шенитовых щелоков определенного состава. Составы щелоков принимали из предыдущих опытов. Выход шенита устанавливали графическим способом, а степень выпаривания подбирали до полного соответствия с содержанием сульфат-иона в эталонном щелоке. Результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4. Влияние содержания хлорида магния в системе на кристаллизацию шенита

Table 4. Influence of magnesium chloride content on shoenite crystallization

Номер опыта	Степень выпарки, %	Фаза	Содержание, %						Выход шенита, %
			Mg^{2+}	Cl^-	K^+	Na^+	SO_4^{2-}	вода	
Базовый состав смеси									
	Исходная смесь	Суспензия	4,092	6,636	5,928	0,047	14,562	68,735	
1	Без выпарки	Ж	3,731	8,059	3,396	0,088	8,836	75,890	16,59
		Тв	6,094	0,713	18,115	0,012	45,410	29,656	
2	Расчет 19,45	Эталонный щелок	4,737	11,437	2,685	0,133	6,917	74,092	22,00
		Расчетный щелок	4,721	11,334	2,828	0,081	6,945	74,090	
	Анализ 19,28	Шенитный щелок	4,712	11,355	2,822	0,127	7,400	73,583	
		Шенит	6,030	1,379	17,956	0,020	44,300	30,316	
3	Расчет 15	Эталонный щелок	4,488	9,664	3,056	0,050	8,273	74,469	19,00
		Расчетный щелок	4,463	10,055	3,392	0,072	8,330	73,690	
	Анализ 15,29	Шенитный щелок	4,447	10,312	3,005	0,115	7,550	74,571	
		Шенит	6,235	1,379	17,985	0,018	43,900	30,483	
Увеличение бишофита на 50%									
	Исходная смесь	Суспензия	4,189	7,050	5,780	0,046	14,199	68,737	
1	Без выпарки	Ж	3,911	8,357	3,464	0,091	8,963	75,214	15,87
		Тв	6,240	1,008	18,433	0,015	43,169	31,135	
2	Расчет 17,04	Эталонный щелок	4,721	11,334	2,828	0,081	6,945	74,090	20,70
		Расчетный щелок	4,721	11,323	2,827	0,074	6,945	74,110	
	Анализ 17,41	Шенитный щелок	4,908	11,210	2,937	0,124	7,422	73,398	
		Шенит	6,051	1,948	17,276	0,026	43,074	31,624	
3	Расчет 12,22	Эталонный щелок	4,463	10,055	3,392	0,072	8,330	73,690	17,49
		Расчетный щелок	4,457	10,030	3,391	0,065	8,330	73,726	
	Анализ 12,09	Шенитный щелок	4,461	10,339	2,933	0,112	7,928	74,227	
		Шенит	6,432	1,551	17,495	0,021	42,141	32,360	
Увеличение бишофита на 100%									
	Исходная смесь	Суспензия	4,274	7,432	5,631	0,045	13,833	68,786	
1	Без выпарки	Ж	3,966	8,667	3,192	0,093	7,936	76,146	15,26
		Тв	6,268	0,588	18,902	0,010	46,222	28,011	

Окончание табл. 4

Номер опыта	Степень выпарки, %	Фаза	Содержание, %						
			Mg ²⁺	Cl ⁻	K ⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	вода	Выход шенита, %
2	Расчет 14,53	Эталонный щелок	4,721	11,334	2,828	0,081	6,945	74,090	19,37
		Расчетный щелок	4,697	11,244	2,828	0,068	6,947	74,216	
	Анализ 14,34	Шенитный щелок	4,656	11,053	2,928	0,119	7,419	73,825	21,04
		Шенит	6,238	1,574	17,496	0,022	43,269	31,401	
3	Расчет 9,65	Эталонный щелок	4,463	10,055	3,392	0,072	8,330	73,690	16,02
		Расчетный щелок	4,449	9,999	3,391	0,060	8,330	73,771	
	Анализ 9,57	Шенитный щелок	4,424	10,100	3,027	0,110	8,166	74,173	18,63
		Шенит	6,233	0,881	18,245	0,013	44,413	30,215	

Как видно, при выпаривании смесей аналитические составы шенитовых щелоков почти совпадают с расчетными составами щелоков, что отражается и в данных табл. 4. Химические составы полученных шенитовых щелоков в опытах, в которых составы эталонных щелоков совпадают, в разных сериях (базовый состав, увеличение количества бишофита на 50 и 100%) совпадают между собой. Во всех сериях опытов с повышением степени выпаривания увеличивается и выход шенита как расчетный, так и фактический.

Как было отмечено ранее, содержание остаточного хлорида магния влияет на степень выпаривания смеси, а также и на выход шенита. Расчетным способом установлено, что с увеличением содержания хлорида магния в смеси степень выпаривания и выход шенита снижаются. Фактический выход осадка из-за содержания в нем остаточного шенитового щелока может отличаться от расчетного выхода и, как правило, он выше, поэтому такой закономерности может и не наблюдаться. На графике точка состава осадка будет находиться тем дальше от состава шенита, чем больше в осадке остаточного шенитового щелока после фильтрации.

Заключение. Таким образом, для определения степени выпаривания шенитовых смесей с целью выделения шенита определенного количества вполне можно использовать расчетно-графический способ, задаваясь только составом получаемого шенитового щелока, лежащего в области кристаллизации шенита.

В результате сделаем следующие выводы: 1) установлена зависимость выхода шенита от степени выпаривания суспензии или от количества воды в системе при растворении осадка. С повышением степени выпаривания (или с уменьшением количества воды в системе) рост выхода шенита замедляется и увеличивается количество примесей в нем; 2) определены составы щелоков, координаты которых лежат на линии шенит–MgCl₂ и в поле кристаллизации шенита. Полученные данные позволяют рассчитывать степени выпарок шенитовой суспензии; 3) расчетным способом и экспериментально доказано, что с увеличением содержания хлорида магния в шенитовой суспензии степень выпаривания необходимо снижать, а соответственно снижается и выход шенита; 4) для повышения выхода чистого шенита (с содержанием хлорид-иона 1% и меньше) степень выпаривания суспензии можно увеличить до 26–27%.

Список использованных источников

1. Печковский, В. В. Технология калийных удобрений / В. В. Печковский, Х. М. Александрович, Г. Ф. Пинаев. – Минск: Вышэйш. шк., 1968. – 264 с.
2. Грабовенко, В. А. Производство бесхлорных калийных удобрений / В. А. Грабовенко. – Ленинград: Химия, 1980. – 256 с.

References

1. Pechkovskii V. V., Aleksandrovich Kh. M., Pinaev G. F., *Tekhnologiia kaliinykh udobrenii* [Technology of the potassic fertilizers], Vysheishaia shkola, Minsk, BY, 1968.
2. Grabovenko V. A., *Proizvodstvo beskhlornykh kaliinykh udobrenii* [Production of chlorine-free potassic fertilizers], Khimiia, Leningrad, RU, 1980.