

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 544.014:544.016

Поступила в редакцию 03.01.2017
Received 03.01.2017

**В. В. Шевчук¹, З. А. Готто¹, А. Д. Смычник²,
Ю. К. Остапенко¹, Д. А. Конек¹**

¹Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
²ООО «К-Поташ Сервис», Калининград, Россия

ПОЛУЧЕНИЕ ШЕНИТА ПРИ СИНТЕЗЕ СУЛЬФАТА КАЛИЯ

Аннотация. Исследован процесс синтеза шенита в одну и в две стадии. Синтез в две стадии позволяет получить шенит с меньшим содержанием примесей. Установлен состав шенитового щелока, эквивалент-индексы которого составляют: $x = 0,88$, $y = 0,25$. Для проведения синтеза шенита в ВКУ влажность суспензии должна составлять 60–62,7 % при степени выпаривания 5–12 %. Оптимальными условиями проведения выпаривания шенитового щелока являются: степень выпаривания – 30–31 %, перемешивание выпаренной горячей суспензии – 1 ч, температура фильтрации полученной суспензии – 80 °С. Эквивалент-индексы каинитового щелока составляют: $x = 0,97$, $y = 0,06$.

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

Для цитирования. Получение шенита при синтезе сульфата калия / В. В. Шевчук [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2018. – Т. 54, № 1. – С. 109–117.

V. V. Shauchuk¹, Z. A. Hotto¹, A. D. Smychnik², Y. K. Astapenka¹, D. A. Kaniok¹

¹Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
²K-potash Service LTD, Kaliningrad, Russian

SHOENITE OBTAINING DURING THE POTASSIUM SULFATE SYNTHESIS

Abstract. Shoenite synthesis process in one and two stages was investigated. Two-stage process allows us to obtain shoenite with lower amount of impurities. A composition of shoenite lye with equivalent indices $x = 0.88$ and $y = 0.25$ was estimated. For the shoenite synthesis in VCD the suspension humidity should be 60–62.7 % under the evaporation degree of 5–12 %. The optimal conditions for shoenite lye evaporation are as follows: evaporation degree 30–31 %, mixing of the hot evaporated suspension for 1 hour, filtration temperature of obtained suspension 80 °C. The equivalent indices of kainite lye are $x = 0.97$ and $y = 0.06$.

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

For citation. Shauchuk V. V., Hotto Z. A., Smychnik A. D., Astapenka Y. K., Kaniok D. A. Shoenite obtaining during the potassium sulfate synthesis. *Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi. Seriya khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 54, no. 1, pp. 109–117 (In Russian).

Введение. По известным технологиям [1, 2] синтез шенита осуществляют путем выделения калийных и сульфатных минералов при полном растворении руды и последующей реакции между ними. По такой технологии в шенит попадает значительное количество хлорида натрия, что приводит к снижению его выхода и качества. Если синтез шенита осуществляется из предва­рительно обогащенной руды, содержащей незначительное количество хлорида натрия, то выход его можно увеличить за счет повышения степени выпаривания шенитового щелока. Однако при осуществлении синтеза шенита в вакуум-кристаллизационной установке (ВКУ) степень выпаривания может составлять не более 12 % и в этом случае приходится уменьшать количество воды в системе, что является не всегда возможным.

Цель данной работы – изучение стадии синтеза шенита из суспензии, содержащей около 70 % воды, и суспензии с заниженным содержанием воды, степень упаривания которой должна составить не более 12 %, а также изучение выпаривания шенитового щелока с получением искусственного каинита.

Материалы и методы. Синтез шенита, а также выпарку щелоков проводили на ВКУ, где под­держка и регулировка вакуума в системе производилась вакуумной станцией РС 3001 VARIO^{PRO};

выпаривание – при 80 °С и перемешивание – 300 мин⁻¹ во всех опытах. Степень выпаривания определяли посредством изменения массы колбы до и после выпаривания.

Рентгенофазовый анализ осадков производили на дифрактометре D8 Advance (Bruker) с использованием Cu K_α-излучения. Исследования проводили на смеси из чистых солей, состав которой отвечает составу шенитовой суспензии перед шенитизацией. Шенит получали двумя способами.

По первому способу (опыт 1) синтез шенита проводили в две стадии. На первой стадии суспензию солей перемешивали (300 мин⁻¹) при 80 °С до однородного состава в течение 30 мин, а затем охлаждали до комнатной температуры при перемешивании час для снятия пересыщения и фильтровали. На второй стадии шенит синтезировали путем выпаривания фильтрата (степень выпарки рассчитывали), полученного на первой стадии. Данную суспензию охлаждали при перемешивании час для снятия пересыщения и фильтровали.

Второй способ (опыт 2) состоял из одной стадии. Шенитовую суспензию выпаривали на расчетное количество воды и после охлаждения при перемешивании в течение часа и фильтрации полученной суспензии получали шенитовый щелок эталонного состава.

В обоих опытах после фильтрации отбирали на анализ шенитовый щелок и шенит. Для установленного нами состава эталонного шенитового щелока, точка которого на диаграмме KCl–K₂SO₄–MgSO₄–MgCl₂ лежит на границе областей кристаллизации шенита и леонита, эквивалент-индексы составляют $x \approx 0,88$, $y \approx 0,25$ [3].

Результаты и их обсуждение. Расчет степени выпарки (количества упариваемой воды) проводили следующим образом. Из заданного количества исходной суспензии поэлементно вычиталась масса шенита молекулярного состава до тех пор, пока получаемый состав шенитового щелока не стал соответствовать заданным эквивалент-индексам (в данном случае $x = 0,88$ (Mg²⁺), $y = 0,25$ (SO₄²⁻)). Затем вычиталась масса воды до получения шенитового щелока, состав которого примерно соответствует эталонному.

В табл. 1 представлены результаты экспериментов. Анализы шенита представлены с учетом фильтрата.

Таблица 1. Синтез шенита

Table 1. Shoenite synthesis

Номер опыта	Степень выпарки, %	Фаза	Содержание, %						Выход шенита, %
			Mg ²⁺	Cl ⁻	K ⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	вода	
1		Исходная суспензия	4,156	7,282	5,421	0,047	13,317	69,777	
	Без выпарки	Шенитовый щелок	3,893	8,586	3,441	0,093	8,370	75,617	
		Шенит	6,116	0,877	18,321	0,014	46,089	28,584	13,60
		Щелок на выпарку	3,893	8,586	3,441	0,093	8,370	75,617	
	Расчет 31,66	Эталонный щелок	5,704	14,566	2,448	0,170	6,521	70,592	9,80
		Расчетный щелок	5,639	14,667	2,627	0,159	6,312	70,596	
	Анализ 31,52	Шенитовый щелок	5,539	14,156	2,577	0,159	6,729	70,839	11,05
Шенит		6,088	2,690	16,401	0,052	41,933	32,836		
2		Исходная суспензия	4,156	7,281	5,421	0,047	13,317	69,778	
	Расчет 28,7	Эталонный щелок	5,704	14,566	2,448	0,170	6,521	70,592	21,15
		Расчетный щелок	5,742	14,519	2,620	0,093	6,435	70,591	
	Анализ 28,47	Шенитовый щелок	5,579	14,242	2,502	0,162	6,172	71,343	23,89
		Шенит	6,531	3,237	17,913	0,047	42,912	29,360	

Как видно из таблицы аналитические составы шенитовых щелоков примерно совпадают с эталонным составом и расчетными составами щелоков, что свидетельствует о совпадении расчетных и экспериментальных степенях выпарок.

Составы полученных щелоков попадают в область кристаллизации шенита. Значит, осадки должны представлять собой только шенит. В опыте 1 на первой и второй стадиях шенит имеет разный состав. В первом осадке содержание Cl-иона составляет 0,877 %, а во втором – 2,69 %.

Фактический выход шенита на первой стадии чуть больше (13,6 %), чем на второй (11,05 %). Однако расчетный выход чистого шенита (без примесей) на второй стадии должен составлять 9,8 %. Отличие фактического выхода шенита от расчетного свидетельствует о наличии жидкой фазы в осадке, за счет чего и повысилось содержание Cl-иона. Во втором опыте фактический выход осадка, полученного в одну стадию, также больше расчетного и содержание Cl-иона составляет 3,237 %. Его повышение в осадке свидетельствует об увеличении плотности и вязкости щелоков при упаривании, из-за чего снижается качество фильтрации и осадки содержат больше фильтрата.

Таким образом, из суспензий, содержащих ≈ 70 % воды, можно получить дополнительный шенит двумя способами: 1) в две стадии, но степень выпарки на второй стадии составляет $\approx 31,5$ % и только часть осадка будет содержать повышенное количество Cl-иона; 2) в одну стадию, степень выпаривания меньше и составляет $\approx 28,5$ %, но весь осадок шенита содержит повышенное количество Cl-иона. Степени выпаривания соответствуют только данной исходной суспензии. При приготовлении или получении суспензии другого состава степень выпаривания будет меняться и в каждом случае ее необходимо рассчитывать.

Шенит, поступающий на разложение, должен содержать менее 1 % Cl-иона. Для его снижения проведены промывки полученных осадков. Как показали эксперименты, уже обработка осадка 10 % воды от массы осадка позволили снизить содержание Cl-иона до 1 % и повысить содержание SO_4 -иона в нем. При повышении расхода воды на промывку на 15 % содержание Cl-иона становится ниже 1 %.

Экспериментально установлено, что степени выпарок составляют $\sim 28,5$ % для одностадийного синтеза и 31,5 % для двухстадийного. Осуществить на производстве этот процесс можно используя в комплексе вакуумвыпарную установку (ВВУ), в которой происходит выпаривание самой суспензии, а затем дополнительное выпаривание и охлаждение в ВКУ. Однако для упрощения технологического процесса синтез шенита желателно производить только в ВКУ и для этого необходимо снизить количество воды в выпариваемой системе.

С этой целью были приготовлены четыре смеси, отличающиеся только содержанием воды, которое составило: 69, 66, 63 и 60 % (табл. 2). Соотношение солей в смесях одинаковое. Исследования проводили следующим образом: в колбу помещали соли (NaCl, KCl, эпсомит, бишофит) в расчетном количестве и добавляли воду до определенной массы. Перемешивание проводили при 80 °С, скорость вращения мешалки 400 мин⁻¹ в течение 30 мин. Затем колбы охлаждали до комнатной температуры при перемешивании в течение часа для снятия пересыщения в суспензиях.

В опытах 1–4 (без выпарки) в осадок выпал шенит, и чем меньше воды в суспензии, тем больше иона хлора было в осадке: при содержании воды в смеси 69 % содержание иона хлора составило 0,823 %, а при 60 % воды – 2,492 % иона хлора. Но осадок с таким содержанием Cl-иона, согласно предыдущим опытам, можно промыть водой для повышения содержания шенита, а промывные воды направить на растворение солей. Осадки, полученные в опытах 1–3, содержат Cl-иона около 1 %. Поэтому их сразу можно подавать на стадию разложения шенита. Полученные шенитовые щелока не достигли эталонного состава. Однако, чем меньше воды в смеси, тем ближе шенитовый щелок к эталонному. Значения эквивалент-индексов (x, y) [3] полученных щелоков составили: 69,82 % – 0,78, 0,48; 66 % – 0,82, 0,39; 63 % – 0,85, 0,33; 60,05 % – 0,85, 0,32.

Поскольку получается достаточно удовлетворительный состав осадка при использовании смеси с содержанием воды 60 %, то можно выпарить полученный шенитовый щелок до эталонного, т. е. провести вторую стадию синтеза шенита и получить дополнительный шенит (опыт 4). Режим синтеза на второй стадии был выбран такой же, как и в предыдущих опытах. Расчетная степень выпаривания составила 12,7 %, экспериментальная – 12,69 %. После выпарки аналитический состав шенитового щелока почти совпал с расчетным. Осадок, как на первой стадии, так и на второй, также имел достаточно высокое содержание иона хлора.

В виду последнего обстоятельства проводить синтез шенита из суспензии с пониженным количеством воды в две стадии нецелесообразно и поэтому был проведен синтез шенита в одну стадию из смеси, содержащей 60 % воды и 40 % солей (опыт 5). По расчету степень выпаривания

должна составлять 5,11 %, что отвечает условиям работы в ВКУ. Фактическая степень выпаривания составила 5,03 %, и щелок по составу оказался чуть недовыпаренным, либо из него не полностью выпали соли (эквивалент-индексы составили: $x = 0,863$ и $y = 0,275$). По расчету содержание твердой фазы в выпаренной суспензии составляет 29,13 %. Это также удовлетворяет технологическим параметрам – содержание твердого вещества в суспензии не должно превышать 30 %. Содержание хлорид-иона в осадке составило 3,832 %, что потребовало дополнительной промывки осадка. Если же в ВКУ степень упаривания составила бы 12 %, то влажность суспензии должна быть не более 62,7 % по расчету (табл. 2, пункт 6) и выход 26,2 %. При упаривании суспензий других составов степень выпарки меняется. В каждом случае ее необходимо рассчитывать.

Таблица 2. Синтез шенита из систем с уменьшенным количеством воды

Table 2. Shoelite synthesis from the systems with reduced water content

Номер опыта	Степень выпарки, %	Фаза	Содержание, %						Выход шенита, %
			Mg ²⁺	Cl ⁻	K ⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	вода	
1	–	Исходная суспензия	4,150	7,271	5,413	0,047	13,298	69,821	–
	Без выпарки	Шенитовый щелок	3,799	8,305	3,392	0,091	9,154	75,259	12,39
		Шенит	5,935	0,823	18,065	0,012	45,020	30,144	
2	–	Исходная суспензия	4,676	8,191	6,098	0,053	14,981	66,001	–
	Без выпарки	Шенитовый щелок	4,246	10,118	3,076	0,112	7,998	74,450	19,66
		Шенит	6,023	1,287	17,358	0,018	42,759	32,555	
3	–	Исходная суспензия	5,088	8,915	6,636	0,057	16,303	63,000	–
	Без выпарки	Шенитовый щелок	4,761	11,406	2,704	0,130	7,384	73,613	24,13
		Шенит	5,909	1,056	18,212	0,017	45,400	29,406	
4	–	Исходная суспензия	5,494	9,625	7,165	0,062	17,603	60,052	–
	Без выпарки	Жидкая	5,018	12,279	2,778	0,117	7,447	72,360	27,27
		Твердая	6,349	2,492	18,241	0,079	44,690	28,149	
	–	Щелок на выпарку	5,018	12,279	2,778	0,117	7,447	72,360	–
	Расчет 12,7	Эталонный щелок	5,704	14,566	2,448	0,170	6,521	70,592	4,50
		Расчетный щелок	5,733	14,830	2,300	0,142	6,401	70,595	
	Анализ 12,69	Шенито-вый щелок	5,622	14,931	2,401	0,160	6,126	70,761	5,08
Шенит		6,093	2,790	16,937	0,037	41,084	33,059		
5	–	Исходная суспензия	5,500	9,636	7,173	0,062	17,624	60,005	–
	Расчет 5,11	Эталонный щелок	5,704	14,566	2,448	0,170	6,521	70,592	27,64
		Расчетный щелок	5,698	14,329	2,686	0,092	6,599	70,596	
	Анализ 5,03	Шенито-вый щелок	5,258	13,486	2,696	0,138	6,626	71,795	33,56
Шенит		6,294	3,832	16,404	0,094	39,164	34,212		
6	–	Исходная суспензия	5,135	8,997	6,697	0,058	16,454	62,659	–
	Расчет 12	Эталонный щелок	5,704	14,566	2,448	0,170	6,521	70,592	26,2
		Расчетный щелок	5,751	14,558	2,605	0,094	6,400	70,592	

Таким образом, для удовлетворительной работы в ВКУ исходная шенитовая суспензия должна содержать 40 % солей и 60 % воды. При одностадийном способе синтеза шенита степень выпаривания должна составить ≈ 5 %, а при двухстадийном степень выпаривания щелока на второй стадии – 12,7 %, но полученные осадки после выпарок необходимо промывать.

Выпарка шенитового щелока. По известным технологиям избыточные шенитовые щелока утилизируют путем упаривания с получением искусственного каинита, возвращаемого на стадию синтеза шенита. Цель этой стадии заключается в максимальном выделении сульфатов в осадок и повышение извлечения сульфата калия из перерабатываемой породы.

Выпарку шенитового щелока проводили по аналогии с синтезом шенита. Расчет степени выпаривания осуществляли исходя из состава каинитового щелока, установленного экспериментальным путем ($x = 0,92$, $y = 0,16$). После выпаривания шенитовую суспензию перемешивали в течение часа при температуре 20–22 °С для снятия пересыщения, фильтровали и получали твердую фазу и каинитовый щелок. Результаты представлены в табл. 3 (опыт 1) и рис. 1.

Таблица 3. Выпарка шенитового щелока

Table 3. Shoelite lye evaporation

Номер опыта	Степень выпарки, %	Фаза	Содержание, %						Выход каинита, %
			Mg ²⁺	Cl ⁻	K ⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	вода	
1	–	Исходный щелок	5,579	14,242	2,502	0,162	6,172	71,343	–
	Расчет 18,44	Эталонный щелок	6,596	17,773	1,837	0,186	4,604	69,004	7,19
		Расчетный щелок	6,558	17,773	1,846	0,217	4,568	69,037	
	Анализ 18,09	Каинитовый щелок	6,487	17,609	2,061	0,215	4,702	68,926	9,72
Каинит		7,925	14,630	11,197	0,068	26,780	39,400		
–	–	Исходный щелок	6,487	17,609	2,061	0,215	4,702	68,926	–
	Расчетный 18	Расчетный щелок	7,683	22,366	0,887	0,295	1,684	67,086	9
2	20–22 °С Анализ 20,77	Каинитовый щелок	7,943	22,416	0,231	0,261	2,634	66,516	18,79
		Каинит	8,772	22,433	9,698	0,266	18,922	39,908	
3	35 °С Анализ 18,15	Каинитовый щелок	8,191	23,781	0,879	0,299	2,746	64,104	16,31
		Каинит	8,959	19,679	8,498	0,180	20,021	42,664	
4	80 °С Анализ 17,85	Каинитовый щелок	7,859	22,558	0,952	0,269	3,046	65,316	13,39
		Каинит	9,234	20,069	9,072	0,181	22,239	39,206	

Согласно данным таблицы, состав полученного каинитового щелока совпадает с расчетным составом и находится на диаграмме в области кристаллизации каинита (рис. 1) [1]. Изменение состава каинитового щелока после выпарки смещается по линии шенит–хлорид магния в сторону хлорида магния. Согласно рентгенограмме, твердая фаза содержит примерно 1/3 каинита, а остальное хлорид калия и эпсомит. Таким образом, твердая фаза представлена каинитом и отдельными солями эпсомита и хлорида калия, что согласуется с литературными данными [1].

На диаграмме KCl–K₂SO₄–MgSO₄–MgCl₂ при 25 °С [1] линия взаимного насыщения солями хлоридом калия и сульфатом магния отклоняется от прямой шенит–хлорид магния в сторону оси сульфата магния при приближении к точке хлорида магния. При температуре 35 °С поле каинита значительно увеличивается. Поэтому с целью определения максимального выхода каинита проведены опыты по выпариванию каинитового щелока предыдущего опыта (табл. 3,

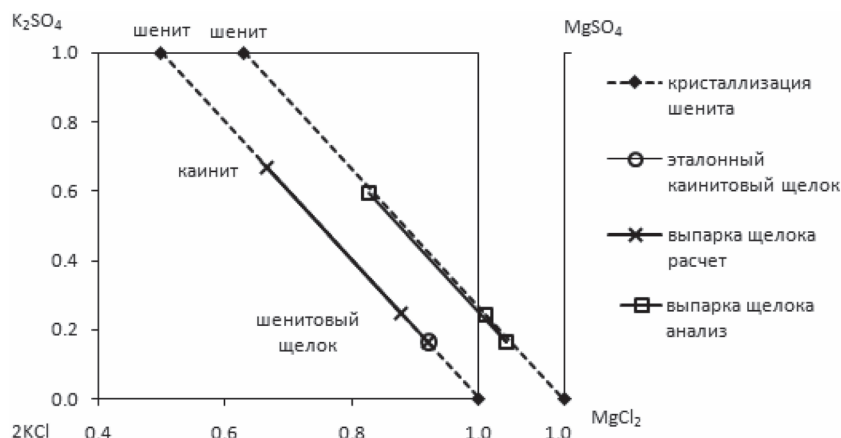


Рис. 1. Выпарка шенитового щелока

Fig. 1. Shoelite lye evaporation

опыт 1). Выпарку проводили при температуре 80 °С и частоте перемешивания 300 мин⁻¹. После выпаривания суспензию перемешивали в течение часа при разных температурах: 20–22 °С (комнатная), 35 и 80 °С. При повышенных температурах проводили горячее фильтрование полученной суспензии. После фильтрации анализировали жидкую и твердую фазы. Для расчета степени выпаривания ориентировочно определены эквивалент-индексы конечного щелока – $x = 0,97$, $y = 0,06$ – граница каинита и карналлита по линии шенит–хлорид магния на диаграмме при 35 °С. Расчетная степень выпаривания для всех трех опытов была одинаковой. Результаты представлены в табл. 3 (опыты 2, 3, 4) и рис. 2.

Как видно, после выпарки при охлаждении суспензии до температуры 20–22 °С точки составов щелока и осадка не попадают на линию шенит–хлорид магния (рис. 2). В щелоке остается больше сульфата магния, а в осадок выпадает больше хлорида калия и выход осадка максимальный, чем при более высоких температурах. В каинитовом щелоке (опыт 2) содержание иона калия значительно ниже, чем в опытах 3 и 4 (табл. 3) и составляет 0,231 % против 0,952 % (80 °С) и 0,879 % (35 °С). При 35 и 80 °С состав осадков и щелоков лежат на линии шенит–хлорид магния. Это, видимо, связано с тем, что составы конечных щелоков попадают в область кристаллизации каинита при повышенных температурах и в осадок выделяется каинит. Отклонение составов осадков от состава каинита свидетельствует о привнесении дополнительных солей с жидкой фазой. При высокой температуре часть солей остается в растворе и при 80 °С образовывается самый чистый осадок, однако с минимальным выходом – содержание сульфат-иона составило 22,239 % против 18,922 % (при температуре 20–22 °С) и 20,021 % (при температуре 35 °С). Состав осадка опыта 1 отличается от составов осадков в опытах 2, 3, 4. Последние содержат больше хлорида магния. Это позволяет увеличить выход каинита при повышении степени выпаривания шенитового щелока. Однако его качество будет снижаться из-за большего количества хлорида магния в системе.

Для проверки выбранных режимов синтеза шенита и выпаривания шенитового щелока проведен синтез шенита в две стадии и выпарка шенитового щелока с перемешиванием суспензии при разных температурах. Методика эксперимента такая же, как и в предыдущих опытах. Для расчета степеней выпарок использовали эталонные составы шенитового и каинитового щелоков по предыдущим опытам. За эталонный каинитовый щелок принят щелок с эквивалент-индексами $x = 0,97$, $y = 0,06$. Результаты экспериментов представлены в табл. 4 (опыт 1) и рис. 3.

Состав шенитового щелока после упаривания на второй стадии совпадает с расчетным составом. Результаты выполненных экспериментов воспроизводимы (сравнение с опытом 1 табл. 1). Как и в первом опыте (табл. 1), на первой стадии получается шенит с низким содержанием Cl-иона (0,596 %), а на второй – с повышенным (2,769 %). Шенитовый щелок второй стадии синтеза выпаривали. Расчетная степень выпаривания для всех трех опытов одинаковая. После выпарки суспензию перемешивали в течение часа при 20–22, 50 и 80 °С. Полученные суспензии фильтровали при соответствующих температурах. Результаты анализов жидких и твердых фаз представлены в табл. 4, опыты 2, 3, 4 и рис. 4.

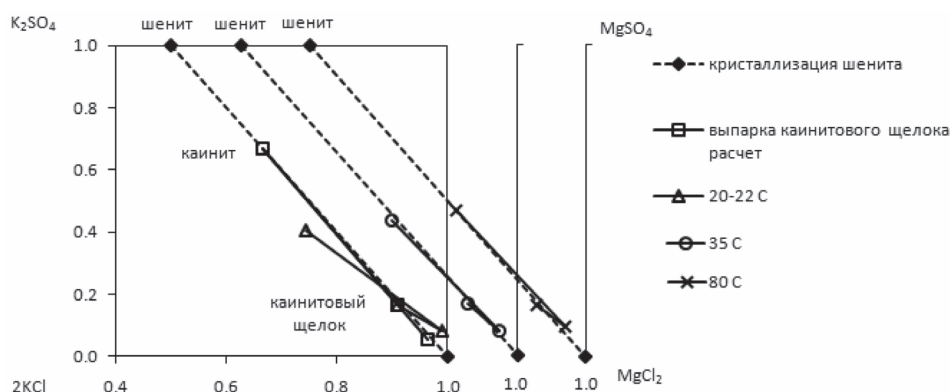


Рис. 2. Выпарка каинитового щелока

Fig. 2. Kainite lye evaporation

Таблица 4. Синтез шенита и выпарка шенитового щелока

Table 4. Synthesis and evaporation of shoenite lye

Номер опыта	Степень выпарки, %	Фаза	Содержание, %						Выход осадка, %
			Mg ²⁺	Cl ⁻	K ⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	вода	
1	–	Исходная суспензия	4,156	7,282	5,421	0,047	13,318	69,777	–
	Без выпарки	Жидкая	3,794	8,329	3,396	0,095	8,359	76,027	12,32
		Твердая	5,967	0,596	18,853	0,011	45,832	28,742	
	–	Щелок на выпарку	3,794	8,329	3,396	0,095	8,359	76,027	–
	Расчет 33	Эталонный щелок	5,704	14,566	2,448	0,170	6,521	70,592	9,70
		Расчетный щелок	5,599	14,535	2,640	0,166	6,513	70,547	
	Анализ 32,94	Шенитовый щелок	5,632	14,194	2,716	0,150	6,871	70,436	11,13
Шенит		6,414	2,769	17,691	0,102	43,865	29,159		
–	Щелок на выпарку	5,632	14,194	2,716	0,150	6,871	70,436	–	
	Расчет 31	Эталонный щелок	7,683	22,366	0,887	0,295	1,684	67,086	15,5
		Расчетный щелок	7,698	22,406	0,527	0,281	1,665	67,423	
2	20–22 °C Анализ 30,46	Каинитовый щелок	7,429	21,412	0,650	0,249	1,527	68,733	23,64
		Каинит	8,856	18,192	9,716	0,117	22,997	40,123	
4	50 °C Анализ 30,69	Каинитовый щелок	7,705	22,410	0,793	0,238	0,928	67,927	19,39
		Каинит	9,283	17,971	10,055	0,112	26,735	35,845	
3	80 °C Анализ 30,75	Каинитовый щелок	7,692	22,286	1,087	0,226	2,336	66,373	17,34
		Каинит	9,459	17,462	11,682	0,100	29,121	32,177	

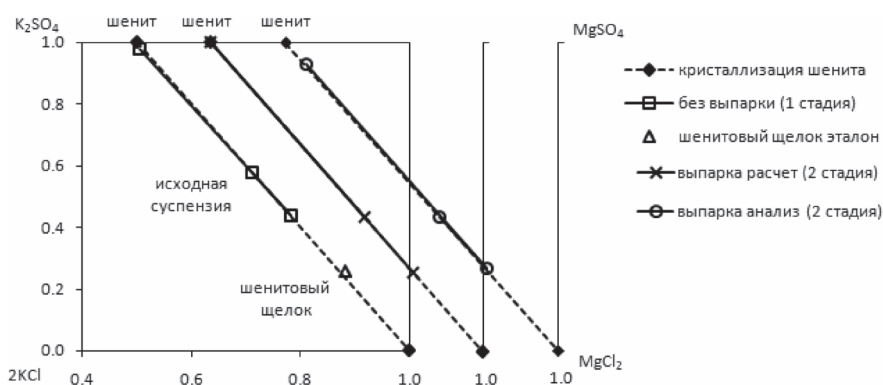


Рис. 3. Двухстадийный синтез шенита

Fig. 3. Two-stage synthesis of shoenite

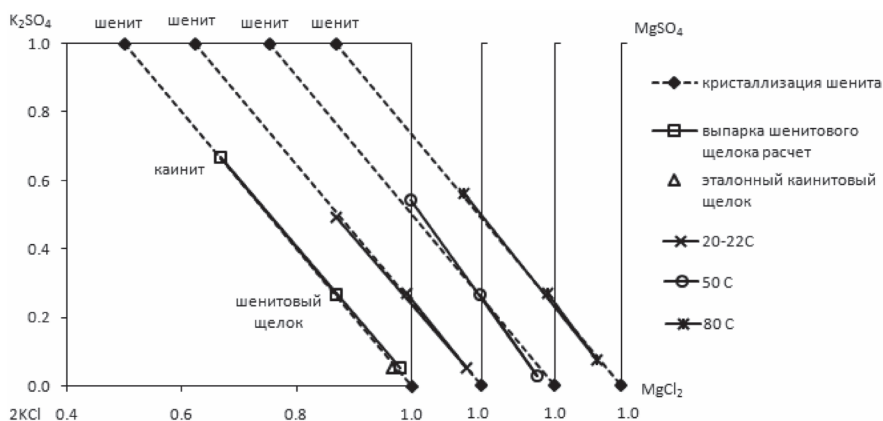


Рис. 4. Выпарка шенитового щелока, полученного после двухстадийного синтеза шенита

Fig. 4. Evaporation of shoenite lye obtained after the two-stage shoenite synthesis

Как видно, составы каинитовых щелоков близки, а также они и составы осадков практически лежат на линии шенит–хлорид магния. Однако содержание сульфат-иона максимально в щелоке, полученном при 80 °С. При более низких температурах содержание сульфат-иона в щелоке падает вследствие выделения сульфатов в осадок. Одновременно в осадок выделяются хлориды, загрязняя его. Максимальный выход осадка 23,64 %, как и в предыдущем опыте, наблюдается при охлаждении суспензии; самый низкий выход 17,34 % при 80 °С, но это выше расчетного количества 15,5 %. Меньше всего хлорида магния содержится в осадке, полученном при 80 °С, а больше всего – при охлаждении (соответственно 8,19 % при 80 °С, 9,86 % при 50 °С, 11,9 % при 20–22 °С). Согласно данным РФА, осадки, полученные при повышенных температурах, состоят только из каинита, а при комнатной температуре кроме каинита содержат карналлит. Качество осадков зависит и от вязкости фильтруемого щелока – при повышенной температуре этот показатель ниже, так как при высокой температуре фильтрация проходит быстрее, полнее и осадок содержит меньше фильтрата.

Осадки, полученные при разных температурах, отличаются структурой. Осадок, полученный при 20–22 °С, представляет собой влажную пластилиноподобную массу из-за присутствующего очень гигроскопичного карналлита, а осадки, полученные при повышенных температурах, представляют собой сыпучие материалы.

Таким образом, получать искусственный каинит при упаривании шенитового щелока желательно при высокой температуре (в данном случае 80 °С), поскольку осадок содержит меньше всего хлорида магния, тормозящего стадию синтеза шенита.

Выводы. 1. Определены степени выпаривания суспензии на стадии синтеза шенита до эталонного состава шенитового щелока в зависимости от способа получения шенита. Независимо от состава суспензии, поступающей на шенитизацию, состав шенитового щелока должен быть всегда примерно одинаковым ($x = 0,88$, $y = 0,25$). При содержании воды в суспензии 69–70 %, поступающей на синтез, степень выпаривания при одностадийном способе составляет 28–29 %; при двухстадийном степень выпарки на второй стадии – 31–33,0 %. Достигнута воспроизводимость опыта по двухстадийному синтезу шенита.

2. Установлена исходная влажность суспензии, поступающей на синтез шенита в ВКУ, которая составляет 60 %. В этом случае шенит целесообразнее получать в одну стадию и степень выпарки – около 5 %. Чтобы степень выпарки составила 12 %, влажность суспензии по расчету должна быть 62,7 %.

3. Найден состав каинитового щелока, в котором содержание иона калия около 1 % и сульфат-иона 2–3 %, и его эквивалент-индексы составляют: $x = 0,97$, $y = 0,06$.

Изучена стадия выпаривания шенитового щелока. Оптимальными условиями проведения выпаривания являются: степень выпаривания шенитового щелока 30–31 %, перемешивание горячей суспензии 1 ч, температура фильтрации полученной суспензии 80 °С.

Список использованных источников

1. Печковский, В. В. Технология калийных удобрений / В. В. Печковский, Х. М. Александрович, Г. Ф. Пинаев. – Минск: Выш. шк., 1968. – 264 с.
2. Лунькова, Ю. Н. Производство концентрированных калийных удобрений из полиминеральных руд / Ю. Н. Лунькова, Н. В. Хабер. – Киев: Техніка, 1980. – 160 с.
3. Грабовенко, В. А. Производство бесхлорных калийных удобрений. – Л.: Химия, 1980. – 256 с.

References

1. Pechkovskiy V. V., Alexandrovich H. M., Pinaev G. F. *Technology of the potassic fertilizers*. Minsk, Vysheishaya shkola Publ., 1968. 264 p. (in Russian).
2. Lunkova Yu. N., Haber N. V. *Production of concentrated potassic fertilizers from polymineral ores*. Kiev, Tehnika Publ., 1980. 160 p. (in Russian).
3. Grabovenko V. A. *Production of no chlorine potassic fertilizers*. Leningrad, Himiya Publ., 1980. 256 p. (in Russian).

Информация об авторах

Шевчук Вячеслав Владимирович – член-корреспондент, д-р хим. наук, зав. отделом минеральных удобрений, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

Готто Земфира Акифовна – науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: zima.gotto@bk.ru

Смычник Анатолий Данилович – член-корреспондент, д-р техн. наук, техн. директор, ООО «К-Поташ Сервис» (пр. Кутузова, 26, 238434, Калининград, Российская Федерация). E-mail: an.smy@k-potash.ru

Остапенко Юлия Константиновна – науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yuliya77@mail.ru

Конек Денис Александрович – науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: 37kon@mail.ru

Information about the authors

Viacheslav V. Shauchuk – Corresponding Member, D. Sc. (Chemistry), Head of the Department, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

Zemfira A. Hotto – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zima.gotto@bk.ru

Anatoli D. Smychnik – Corresponding Member, D. Sc. (Engineering), Professor, Engineering Director, ООО “K-Potash Servis” (26, Kutuzov Ave., 2364010, Kaliningrad, Russian Federation). E-mail: an.smy@k-potash.ru

Yuliya K. Astapenka – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yuliya77@mail.ru

Denis A. Kaniok – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: 37kon@mail.ru