

ISSN 1561-8331 (Print)  
ISSN 2524-2342 (Online)

**ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ**  
**TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING**

УДК 544.014:544.016  
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-3-365-373>

Поступила в редакцию 05.11.2019  
Received 05.11.2019

**В. В. Шевчук, З. А. Готто, Т. П. Соколова, Д. А. Конек**

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,  
Минск, Беларусь*

**УТИЛИЗАЦИЯ ЩЕЛОКОВ ШЛАМОХРАНИЛИЩ  
КАЛИЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА**

**Аннотация.** Исследован процесс переработки щелоков шламохранилищ калийного производства с целью выделения полезных компонентов методом выпаривания. Установлено, что на первых двух стадиях выпарки в вакуумно-выпарной установке (ВВУ) из горячего щелока (90–95 °С) кристаллизуется хлорид натрия, а при охлаждении до 35 °С – хлорид калия. Содержание основных компонентов (NaCl и KCl) в осадках составляет более 90 %. На третьей стадии при охлаждении до температуры 20–25 °С и на четвертой стадии из горячего щелока 90–95 °С кристаллизуется смесь хлоридов калия и натрия. При дальнейшем выпаривании и охлаждении до 20–25 °С наряду с хлоридом натрия кристаллизуется карналлит, при разложении которого можно получить хлорид калия.

**Ключевые слова:** щелока шламохранилищ, степень выпаривания, хлориды калия, натрия, кальция, магния

**Для цитирования.** Утилизация щелоков шламохранилищ калийного производства / В. В. Шевчук [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім.навук. – 2020. – Т. 56, № 3. – С. 365–373. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-3-365-373>

**V. V. Shauchuk, Z. A. Hotto, T. P. Sakalova, D. A. Kaniok**

*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus,  
Minsk, Belarus*

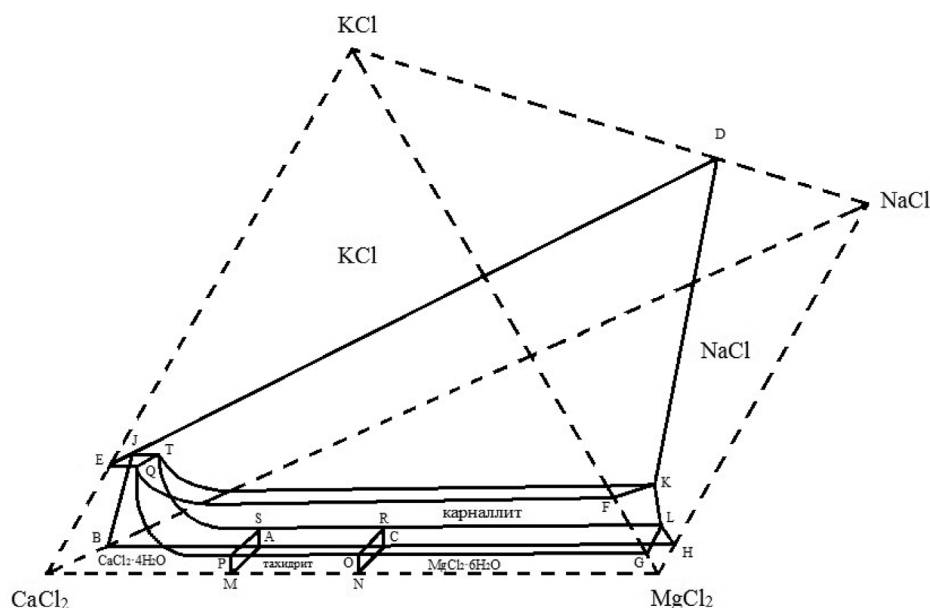
**DISPOSAL OF SLIME STORAGE LYES DURING POTASH PRODUCTION**

**Abstract.** Processing of potash production slime storage lyes with the aim to obtain useful components with evaporation method was investigated. It was estimated that during the first and the second stages of evaporation in vacuum crystallization devise (VCD) sodium chloride was crystallized from the hot (90–95 °C) lye, and potassium chloride - when cooling down to 35 °C. Content of basic components (KCl & NaCl) in the precipitate was more than 90 %. During the third stage, while cooling down to 20–25 °C, and the fourth stage from the hot (90–95 °C) lye, a mixture of sodium and potassium chlorides was crystallized. During the next evaporation and cooling up to 20–25 °C together with sodium and potassium chlorides, carnallite was obtained, the decomposition of which leads to potassium chloride formation.

**Keywords:** potash production slime storage lyes; evaporation degree; potassium, sodium, calcium, magnesium chlorides

**For citation.** Shauchuk V. V., Hotto Z. A., Sakalova T. P., Kaniok D. A. Disposal of slime storage lyes during potash production // *Vestsi Natsyyanal nai akademii navuk Belarusi. Seryya khmichnykh navyk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2020, vol. 56, no. 3, pp. 365–373 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-3-365-373>

**Введение.** Отходами производства калийных предприятий являются галитовые отвалы и глинистые шламы. По технологии глинистые шламы транспортируются в шламохранилище, где происходит их отстаивание. Отстоявшиеся щелока частично направляются снова в производство. Щелока из шламохранилищ, наряду с хлоридами калия и натрия, содержат примесные соли хлоридов кальция и магния. В процессе производства происходит накопление этих солей в щелоках, остаточное количество которых с оборотными щелоками попадает в готовый продукт. При содержании хлоридов кальция и магния даже в очень небольших количествах из-за их



Пятичная система  $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-KCl-NaCl-H}_2\text{O}$  при  $35\text{ }^\circ\text{C}$

The quinary system  $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-KCl-NaCl-H}_2\text{O}$  at  $35\text{ }^\circ\text{C}$

высокой гигроскопичности резко ухудшаются свойства получаемого хлорида калия: снижается сыпучесть, повышается слеживаемость, увеличивается разрушаемость гранул.

Освободить щелок от примесных компонентов можно путем осаждения труднорастворимых и нерастворимых солей кальция и магния или путем дробного выпаривания щелока, выделения основных солей хлорида калия и хлорида натрия и получения сбросового щелока, концентрированного по солям хлоридов кальция и магния.

В середине XX в. Тедом А. Мейером и др. [1] была построена диаграмма состояния системы  $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-KCl-NaCl-H}_2\text{O}$  при  $35\text{ }^\circ\text{C}$  (рисунок). Согласно данным диаграммы, области кристаллизации солей, содержащих хлориды кальция и магния, находятся в нижней части тетраэдра при низких концентрациях хлоридов калия и натрия. Причем область кристаллизации карналлита находится выше областей кристаллизации  $\text{CaCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (за исключением высокого содержания хлорида кальция в рассоле) тахидрита и бишофита. Таким образом, при выпаривании щелока с низким содержанием хлоридов кальция и магния вначале можно выделить хлориды калия и натрия достаточно чистыми, а затем выделять хлориды калия и магния в виде карналлита. В справочной литературе [2] также показана кристаллизация солей, содержащих хлориды кальция и магния при низких содержаниях хлоридов калия и натрия в щелоке.

Цель данной работы – определить параметры переработки щелока со шламоохранилищ производства хлорида калия методом выпаривания; определение границ кристаллизации солей (составов щелоков), а также влияние концентрирования примесных хлоридов кальция и магния на процесс кристаллизации хлоридов калия и натрия.

**Объекты и методы исследования.** Для проведения исследований готовили щелок из чистых солей: хлорид калия х. ч. по ГОСТ 4234-77, хлорид натрия х. ч. по ГОСТ 4233-77, хлорид магния (бишофит) с содержанием  $\text{MgCl}_2$  47 %, хлорид кальция с содержанием  $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  98,7 % по ТУ 9199-081-00206457-2009 изм.1. Так как щелока подвержены естественному освещению со временем, то нерастворимый остаток в их составе отсутствует.

Анализы продуктов на калий и натрий проводили пламенно-фотометрическим методом, на кальций и магний – методом титрования. Щелок соответствует промышленному и имеет следующий состав, мас. %: 8,43 – KCl, 16,14 – NaCl, 1,55 –  $\text{CaCl}_2$ , 0,81 –  $\text{MgCl}_2$ .

Выпаривание проводили следующим образом: щелок помещали в колбу Бунзена, накрывали крышкой и устанавливали на водяную баню. Затем колбу подключали к вакуумной станции PC 3001 VARIO<sup>pro</sup> и выпаривали под вакуумом, величина которого обеспечивала кипение щелока и унос водяного пара; после выпаривания щелок перемешивали при температуре  $90\text{--}95\text{ }^\circ\text{C}$

на водяной бане в течение часа, проводили горячее фильтрование при давлении без вскипания фильтрата (700–900 мбар) и охлаждали фильтрат до комнатной температуры ( $\approx 20\text{ }^\circ\text{C}$ ) при перемешивании не менее часа. Пробы на анализ жидкой фазы из горячей выпаренной суспензии отбирали до фильтрации через ватные фильтры по две параллельные пробы, после охлаждения – из фильтрата. Высушивание твердой фазы проводили около часа при температуре  $120\text{ }^\circ\text{C}$  и охлаждение в эксикаторе с осушителем. Твердую фазу анализировали после сушки.

**Результаты и их обсуждение.** Известно, что растворимость хлорида натрия особо не меняется с повышением температуры, в то время как растворимость хлорида калия значительно увеличивается. Поэтому рассчитывали степень выпаривания таким образом, чтобы из горячей суспензии выделялся только хлорид натрия, а при охлаждении – хлорид калия.

При расчете степени выпаривания исходный щелок представляли в виде смеси двух щелоков  $\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O}$  и  $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ . За основу расчетов брали справочные материалы [2]. Принимали содержание воды во втором щелоке ( $\text{CaCl}_2\text{+MgCl}_2$ ) 58 %, а состав горячего щелока, при котором в осадке находится хлорид натрия, составлял  $\text{KCl} - 18,90\text{ } \%$ ,  $\text{NaCl} - 17,7\text{ } \%$ ,  $\text{H}_2\text{O} - 63,4\text{ } \%$ . Степень выпаривания составила 41,48 %.

При расчете состава охлажденного щелока также принято условное разделение охлаждающего щелока на два: раствор хлоридов калия и натрия и раствор хлоридов кальция и магния. За основу расчета принят эвтонический состав 20,4 %  $\text{NaCl}$  и 10,55 %  $\text{KCl}$  (соотношение  $\text{NaCl/KCl}$  составляет 1,93). Вычитая из массы общего щелока массу раствора хлоридов кальция и магния, получаем раствор хлоридов калия и натрия. Массу охлажденного щелока рассчитывали из массы хлорида натрия, которая остается в щелоке после охлаждения. Разница между исходным щелоком и охлажденным дает массу хлорида калия, выделяющегося в осадок. Расчет сделан при условии, что вода при охлаждении не испаряется. Расчет второй стадии выпаривания произведен аналогично расчету первой. Результаты представлены в табл. 1. В таблицах даны составы высушенных осадков с учетом солей щелока. Выход твердой фазы определяли по массе высушенного осадка, отнесенного к массе исходного щелока в процентах. Потери продуктов при расчете не учитывали.

Таблица 1. Сравнение расчетных и аналитических данных при выпаривании щелока  
Table 1. Comparison of calculated and analytical data upon lye evaporation

Стадия	Выполнение	Степень выпарки, %	Фаза	Выход, %	Содержание, мас. %					NaCl/KCl
					NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
Исходный щелок					16,14	8,43	0,81	1,55	73,07	1,92
1-я стадия выпарки	Расчет	41,48	Ж.	50,24	15,71	16,77	1,61	3,12	62,79	–
			Т.	8,24	100	–	–	–	–	–
	Анализ	41,68	Ж.	41,44	14,99	17,28	1,67	3,07	62,99	–
			Тв.	8,72	96,06	3,62	0,27	0,60		–
Охлаждение	Расчет		Ж.	88,25	17,80	5,69	1,83	3,54	71,14	–
			Тв.	11,75	–	100	–	–	–	–
	Анализ	Без испарения	Ж.	83,75	16,50	9,04	1,88	3,42	69,16	1,83
			Тв.	8,05	3,13	95,60	0,25	0,44		–
2-я стадия выпарки	Расчет	31,53	Ж.	60,45	14,00	14,95	3,11	5,67	62,27	–
			Тв.	8,03	100	–	–	–	–	–
	Анализ	32	Ж.	40,44	12,19	15,82	3,20	5,89	62,90	–
			Тв.	10,32	86,61	10,35	0,86	1,61		–
Охлаждение	Анализ	Без испарения	Ж.	68,01	12,84	8,01	3,53	6,46	69,16	1,60
			Тв.	8,42	5,82	92,91	0,26	0,48	–	–

Примечание. Ж. – жидкая фаза, Тв. – твердая (для табл. 1–6).

Как видно из табл. 1, состав горячего щелока после первой стадии совпадает с расчетным. Состав охлажденного щелока не соответствует расчетному – содержания хлоридов кальция и магния совпадают, а хлоридов калия и натрия нет. Можно заключить, что в расчет состава охлажденного щелока заложен неправильный состав щелока хлоридов калия и натрия (эвтонический состав). Полученный выход осадка ниже теоретического. Поэтому расчет требует корректировки. Однако составы осадков на первой стадии выпаривания и охлаждения вполне удовлетворительные: содержание хлорида натрия выше 96 %, а при охлаждении – 95,6 % хлорида калия. Хлориды кальция и магния на этой стадии не кристаллизуются, а в твердую фазу вносятся с остаточной жидкой фазой. Наблюдается концентрирование этих солей в щелоке.

На второй стадии выпаривания содержание в горячем щелоке хлоридов кальция и магния совпадает с расчетным, а хлоридов калия и натрия не совпадает. Выход осадка оказался выше расчетного, а в его составе содержится значительная доля хлорида калия, внесенная в том числе и щелоком, – содержание хлоридов кальция и магния достаточно высокое по сравнению с другими осадками. Однако осадок хлорида калия, полученный при охлаждении, содержит значительное количество хлорида натрия (5,82 %). Это отличие, по-видимому, связано с влиянием концентрации хлоридов кальция и магния на высаливание хлоридов калия и натрия. По мере выпаривания происходит концентрирование хлоридов кальция и магния и меняется соотношение  $\text{NaCl}/\text{KCl}$  в растворе: с увеличением концентрации примесных солей эта величина уменьшается.

При составлении материального баланса на основе представленного опыта в расчет принимали 100 %-ное содержание в осадке хлорида натрия при горячем фильтровании или хлорида калия при охлаждении. На первой стадии по расчету из горячего щелока извлекается 51,12 % хлорида натрия и 50,69 % хлорида калия при охлаждении. На второй стадии извлекается хлорида натрия 28,78 и 26,22 % хлорида калия соответственно. Суммарное извлечение по обеим стадиям составляет более 75 % каждого компонента. Поэтому полученный остаточный щелок необходимо выпарить для выделения остаточной смеси солей хлоридов калия и натрия и концентрирования хлоридов кальция и магния.

Как видно из результатов экспериментов, достаточно двух стадий выпаривания и отдельной фильтрации горячей и охлажденной до комнатной температуры суспензии для извлечения солей выше 75 %. На третьей стадии выпарки можно выделять смесь хлоридов калия и натрия. При повторном проведении первой и второй стадий выпарки с охлаждением полученные составы щелоков совпадали с составами щелоков предыдущего опыта, а в осадках содержалось более 90 % основного вещества. С целью увеличения степени переработки щелоков проведена третья стадия выпарки, результаты которой представлены в табл. 2.

Таблица 2. Третья стадия выпаривания

Table 2. Third stage of evaporation

Стадия	Степень выпарки, %	Фаза	Выход, %	Содержание, мас. %					NaCl/KCl
				NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
Исходный щелок				12,99	8,39	3,60	6,88	68,14	1,55
3-я стадия выпарки	43,89	Ж.	20,67	2,57	3,74	9,36	17,72	66,61	0,69
		Тв.	18,77	58,16	35,10	1,71	3,37	1,65	–

На третью стадию поступает щелок с достаточно высоким содержанием хлоридов калия и натрия. При упаривании их содержание в щелоке значительно снижается, но степень выпаривания все же должна быть ниже, поскольку осадок с учетом жидкой фазы содержит значительное количество хлоридов кальция и магния.

Для изучения влияния степени выпарки на качество получаемых продуктов проведены выпарки исходного щелока на 35, 38 и 43 % (табл. 3). При выпаривании на 35 и 38 % из горячего рассола кристаллизуется достаточно чистый галит: с учетом солей рассола содержание галита превышает 96 %, однако выход осадков снижается. При выпаривании на 43 % (фактическая

степень выпарки 42,84 %) содержание хлорида натрия в осадке уменьшается и составляет 86,94 %. Наблюдается повышение выхода осадка хлорида натрия и понижение выхода осадка хлорида калия, т. е. оптимальной является степень выпаривания 41,48 % (рассчитанная для такого состава исходного щелока), при которой составы осадков и их выходы являются удовлетворительными.

Таблица 3. Влияние степени выпарки на составы жидкой и твердой фаз  
Table 3. The influence of evaporation degree on the composition of liquid and solid phases

Номер опыта	Стадия	Степень выпарки, %	Фаза	Выход, %	Содержание, масс. %					NaCl/KCl
					NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
Исходный щелок					16,65	8,64	0,94	1,56	72,22	1,93
1	1-я стадия выпарки	35,47	Ж.	45,38	16,64	14,36	1,51	2,72	64,78	–
			Тв.	6,56	96,62	2,42	0,2	0,39	0,37	–
	Охлаждение		Ж.	85,37	17,29	9,48	1,62	2,92	68,71	1,82
			Тв.	6,46	10,19	89,50	0,07	0,19	0,04	–
2	1-я стадия выпарки	38,31	Ж.	40,89	16,19	15,64	1,61	2,92	63,63	–
			Тв.	6,83	97,13	2,36	0,19	0,39	–	–
	Охлаждение		Ж.	79,58	17,13	9,25	1,82	3,16	68,63	1,85
			Тв.	7,37	4,19	94,34	0,17	0,25	1,05	–
3	1-я стадия выпарки	42,84	Ж.	24,31	14,73	17,41	1,75	3,29	62,82	–
			Тв.	10,54	86,94	11,44	0,67	1,32	–	–
	Охлаждение		Ж.	76,85	16,22	9,42	1,81	4,10	68,46	1,72
			Тв.	7,59	2,19	95,91	0,13	0,28	1,50	–

В галургическом производстве при кристаллизации хлорида калия в ВКУ вводят дополнительную воду для предотвращения кристаллизации хлорида натрия. Согласно регламентам действующих галургических обогатительных фабрик, на стадии вакуум-кристаллизации добавляют 5 % воды от массы щелока и испаряют около 7 % от массы смеси (щелок+вода). Охлаждение проводят до температуры  $\approx 35$  °С. Основываясь на составе щелока, полученного при охлаждении до комнатной температуры, рассчитана степень выпаривания щелока с добавленной водой (5 % от массы щелока), которая должна соответствовать 4,47 % при охлаждении. Проведены эксперименты со степенью выпаривания 4,47 % (в некоторых опытах фактически составило больше) и 7 % при охлаждении до температуры 35 °С (табл. 4). В экспериментах на третьей стадии проводили горячее фильтрование или суспензию охлаждали после выпарки.

Первая стадия выпарки во всех опытах проходила одинаково: составы горячих щелоков совпадают. Степень выпаривания при охлаждении щелока влияет на состав осадка. Установлено, что там, где количество выпаренной воды больше, чем добавленной, содержание хлоридов калия в осадках ниже 90 %. Где количество выпаренной воды при охлаждении после первой стадии выпарки меньше добавленной, содержание хлорида калия выше и составляет больше 90 %. Составы охлажденных щелоков после первой стадии выпарки в этих опытах также совпадают.

Поскольку состав щелока при 35 °С отличается от состава при комнатной температуре, то необходимо было изучить вторую стадию выпарки. При степени выпаривания 25 и 28 % содержание хлорида натрия составляет менее 90–85,56 % и 78,5 % соответственно. Степень выпаривания 20 % позволяет получить осадок с содержанием хлорида натрия выше 90 % и вполне удовлетворительным содержанием хлорида калия.

Степень выпаривания на третьей стадии составила 40,74 % – после выпаривания суспензия густая в горячем виде. При снижении степени выпаривания до 35 % (34,45 %) и при охлаждении ее до комнатной температуры содержание твердой фазы в суспензии составляет 34,4 %, что является допустимым в производстве для транспортировки суспензии. Из-за охлаждения выпаренной суспензии до  $\approx 35$  °С в летний период степень выпаривания на второй стадии ниже (20 против 32 %) и выход хлорида калия уменьшается по сравнению с охлаждением до температуры 20 °С.

Таблица 4. Режимы выпаривания при охлаждении суспензии до 35 °С

Table 4. Evaporation modes when cooling the suspension to 35 °C

Номер опыта	Стадия	Степень выпарки, %	Фаза	Выход, %	Содержание, масс. %					NaCl/KCl
					NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
Исходный щелок					16,29	8,50	0,79	1,59	72,82	1,92
1	1-я стадия выпарки	41,61	Ж.	39,44	14,93	16,89	1,66	3,12	63,39	–
			Тв.	9,04	94,79	4,88	0,38	0,69	–	–
	Охлаждение	4,41	Ж.	80,12	15,63	11,52	1,89	3,44	67,52	1,36
			Тв.	6,54	4,22	94,86	0,13	0,26	0,53	–
	2-я стадия выпарки	25,55	Ж.	42,28	13,26	16,72	2,81	5,10	62,11	–
			Тв.	7,61	85,56	14,55	0,38	0,74	–	–
	Охлаждение	4,15	Ж.	59,81	13,64	10,41	3,22	6,00	66,73	1,31
			Тв.	7,43	16,93	82,96	0,26	0,45	–	–
2	1-я стадия выпарки	41,76	Ж.	40,38	15,26	17,32	1,71	3,19	62,52	–
			Тв.	9,01	96,62	2,57	0,19	0,33	0,28	–
	Охлаждение	6,82	Ж.	76,39	16,07	11,93	1,89	3,66	66,46	1,35
			Тв.	7,70	13,19	85,59	0,17	0,29	0,76	–
	2-я стадия выпарки	28,31	Ж.	37,42	12,42	16,40	3,31	5,75	62,12	–
			Тв.	9,83	78,50	21,11	0,44	0,83	–	–
	Охлаждение	7,23	Ж.	51,83	12,09	10,11	3,96	6,94	66,91	1,20
			Тв.	7,65	19,06	80,10	0,25	0,43	0,15	–
3	1-я стадия выпарки	41,75	Ж.	40,54	15,66	17,13	1,67	3,19	62,35	–
			Тв.	9,25	91,89	4,82	0,79	1,53	0,97	–
	Охлаждение	4,71	Ж.	83,46	16,33	11,69	1,92	3,43	66,63	1,40
			Тв.	6,47	3,33	93,14	0,21	0,42	2,90	–
	2-я стадия выпарки	20,38	Ж.	62,54	13,18	15,62	2,57	4,53	64,10	–
			Тв.	6,00	96,04	2,12	0,26	0,46	1,13	–
	Охлаждение	4,06	Ж.	80,22	13,19	10,35	2,74	4,94	68,77	1,27
			Тв.	5,49	5,26	91,94	0,18	0,39	2,23	–
3-я стадия горячее фильтрование	40,74	Ж.	14,07	6,98	11,74	6,48	11,68	63,13	–	
		Тв.	15,07	62,35	35,14	0,7	1,33	0,47	–	–
4	1-я стадия выпарки	41,71	Ж.	41,53	15,26	16,64	1,87	3,03	63,20	–
			Тв.	8,90	92,22	4,06	0,35	0,62	2,75	–
	Охлаждение	4,16	Ж.	82,29	15,94	11,55	1,85	3,44	67,22	1,38
			Тв.	6,33	6,58	90,21	0,14	0,31	2,76	–
	2-я стадия выпарки	20,26	Ж.	61,06	13,83	15,71	2,40	4,68	63,38	–
			Тв.	5,79	92,94	2,48	0,31	0,53	3,75	–
	Охлаждение	4,36	Ж.	75,09	14,12	10,35	2,63	5,04	67,86	1,36
			Тв.	5,79	9,56	86,24	0,23	0,43	3,54	–
3-я стадия охлаждение	34,45	Ж.	34,72	6,66	5,09	5,72	10,44	72,09	1,31	
		Тв.	18,21	51,20	42,10	0,55	1,03	5,13	–	–

Таким образом, определены параметры выпаривания щелока со шламоохранилищ, содержащего хлориды кальция и магния, с целью выделения хлорида калия. На первых двух стадиях из горячего щелока выделяется хлорид натрия, при охлаждении – хлорид калия. На третьей стадии выделяется смесь хлоридов калия и натрия. Степень выпаривания на первой стадии составляет 41,5 %, на второй стадии – 32 % без добавления и выпаривания воды на охлаждение до комнатной температуры и 20 % с добавлением и выпариванием воды на охлаждение до 35 °С, на третьей – 35 % с охлаждением до температуры 20 °С.

После трех стадий выпаривания остается щелок в количестве 10–15 % (в нашем эксперименте 13,76 %) (возможно и больше) от первоначального количества, содержащий еще значительное количество хлоридов калия и натрия, который также необходимо утилизировать.

Проведены выпарки щелока третьей стадии (табл. 5). Выпаривание проводили так же как и в предыдущих опытах. Суспензию охлаждали до комнатной температуры. Твердую фазу, полученную после горячего фильтрования и в первом опыте после охлаждения, анализировали после сушки, во 2-м, 3-м и 4-м опытах после охлаждения – без сушки. Опыты 3 и 4 являются параллельными с одинаковым режимом выпаривания. Составы высушенных осадков представлены с учетом солей рассола.

Таблица 5. Влияние степени выпаривания щелока третьей стадии на составы продуктов  
Table 5. The influence of evaporation degree of the third stage lye on the composition of the products

Номер опыта	Стадия	Степень выпарки, %	Фаза	Выход, %	Содержание, масс. %					NaCl/KCl
					NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
	Исходный щелок				6,91	5,30	5,67	10,30	71,81	1,30
1	1-я стадия выпарки	40,48	Ж.	38,80	2,43	8,29	10,46	19,35	59,47	0,29
			Тв.	6,00	78,14	13,65	1,24	2,53	4,44	–
	Охлаждение		Ж.	78,70	1,14	2,86	11,35	21,25	63,40	0,40
			Тв.	6,98	21,76	75,64	0,50	0,91	1,19	–
2	1-я стадия выпарки	49,63	Ж.	23,25	1,22	6,23	13,99	25,63	52,93	0,20
			Тв.	8,58	62,51	24,90	3,80	4,81	3,98	–
	Охлаждение		Ж.	32,37	0,48	0,97	7,02	33,94	57,59	0,50
			Тв.	39,16	2,06	15,50	23,21	13,66	45,56	–
3	1-я стадия выпарки	45,63	Ж.	27,62	1,82	7,00	12,26	22,72	56,20	0,26
			Тв.	7,55	72,07	23,07	2,20	3,98	–	–
	Охлаждение		Ж.	51,60	0,94	2,71	6,99	28,76	60,60	0,35
			Тв.	21,22	5,11	24,02	31,60	1,85	37,42	–
4	1-я стадия выпарки	45,07	Ж.	39,61	2,00	7,45	12,14	21,63	56,79	0,27
			Тв.	8,08	72,19	22,29	2,20	3,84	–	–
	Охлаждение		Ж.	75,65	1,07	3,09	8,13	26,52	61,19	0,35
			Тв.	18,04	6,18	26,16	28,96	2,85	35,86	–

С увеличением степени выпаривания содержание хлоридов калия и натрия уменьшается как в щелоке, так и в осадке, а содержание хлоридов кальция и магния увеличивается в щелоке. Во всех опытах из горячего щелока выделяется осадок, в котором содержание хлорида натрия больше, чем содержание остальных солей. При охлаждении в зависимости от степени выпаривания образуются осадки разного состава. При степени выпаривания 40,48 % при охлаждении в осадке содержатся соли хлоридов калия и натрия. При степени выпаривания 45 % хлорид калия выпадает в виде карналлита, а при выпаривании на 49,63 % дополнительно с карналлитом выпадает хлорид кальция. Хлорид натрия также присутствует в осадках.

Наиболее приемлемым является режим выпаривания на 45 % от массы поступающего щелока, где из горячей суспензии выделяются остаточные соли хлоридов калия и натрия, а при охлаждении – хлорид натрия и карналлит с минимальным содержанием хлорида кальция. Осадок с высоким содержанием хлорида натрия можно направить на выщелачивание хлорида калия, а осадок после охлаждения – на разложение карналлита.

Проведена выпарка с охлаждением до комнатной температуры щелока с высоким содержанием хлоридов кальция и магния (табл. 6).

Исходный щелок содержит значительное количество хлорида калия, поэтому при выпаривании на первой стадии он выделяется в виде карналлита, содержание которого в осадке составляет  $\approx 79$  % с учетом жидкой фазы. Хлорида натрия выпадает меньше – его содержание в осадке составляет около 7 %. Следовательно, соотношение NaCl/KCl увеличивается до 0,65. Когда почти

весь карналлит выпал, снова начинается выделение хлорида натрия и соотношение  $\text{NaCl/KCl}$  снова уменьшается до 0,46. На последней стадии выпаривания разделения хлоридов кальция и магния не происходит, поскольку содержание хлорида магния в щелоке остается достаточно высоким 7,01 %, а в осадок уже в основном выпадает двойная соль  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и хлорид кальция.

Т а б л и ц а 6. Выпарка щелока с высоким содержанием хлоридов кальция и магния

T a b l e 6. Evaporation of lye with high calcium and magnesium chloride content

Стадия	Степень выпарки, %	Фаза	Выход, %	Содержание, масс. %					NaCl/KCl
				NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
Исходный щелок				1,25	3,03	10,47	22,12	63,13	0,41
1-я стадия выпарки	17,21	Ж.	60,43	0,46	0,71	9,52	30,43	58,89	0,65
		Тв.	11,78	7,04	21,24	30,48	4,46	36,79	–
2-я стадия выпарки	19,66	Ж.	46,87	0,28	0,61	7,01	41,67	50,42	0,46
		Тв.	18,70	1,3	1,66	28,79	25,05	43,20	–

Путь кристаллизации солей из щелока в опыте, представленном в табл. 6, представляет интерес проследить по диаграмме (рисунок) [1]. Точка состава исходного щелока находится в области кристаллизации карналлита. После выпаривания на первой стадии точка состава попадает в область кристаллизации четырехводного хлорида кальция. При прохождении луча кристаллизации через точку состава исходного щелока в осадок должен выпадать карналлит, затем, попадая на границу, дополнительно начинает кристаллизоваться тахигидрит. Диаграмма составлена при 35 °С, у нас же охлаждение до 20–25 °С. В эксперименте на этом этапе кристаллизуется смесь карналлита и хлорида натрия. Далее, согласно диаграмме, должен кристаллизоваться только четырехводный хлорид кальция при 35 °С. В эксперименте при охлаждении до комнатной температуры в основном кристаллизуется тахигидрит. Содержание его во влажном осадке составляет 78,26 %. По-видимому, с понижением температуры поле кристаллизации тахигидрита увеличивается либо смещается в сторону кристаллизации хлорида кальция.

Таким образом, после отделения основных продуктов хлоридов калия и натрия на первых трех выпарках можно отдельно выделить оставшуюся смесь этих хлоридов из горячего рассола, выпарив щелок на 45 %. Далее при дополнительном выпаривании с охлаждением до комнатной температуры можно выделить остаточный хлорид натрия и карналлит, разложение которого позволит получить дополнительный хлорид калия. Из остаточного раствора хлорида кальция и магния методом выпаривания с охлаждением суспензии до комнатной температуры невозможно выделить отдельные соли хлорида магния и хлорида кальция. Поэтому для их разделения потребуются другие методы. Эвтонический состав щелока содержит (среднее арифметическое данных двух таблиц) 23,88 мас.%  $\text{MgCl}_2$  и 14,03 мас.%  $\text{CaCl}_2$ , осадок состоит из бишофита и шестиводного хлорида кальция [3].

**Выводы.** Определены параметры переработки щелока со шламохранилища, содержащего примесные соли хлоридов кальция и магния. На первых двух стадиях из горячего щелока выделяют хлорид натрия, при охлаждении – хлорид калия. На третьей стадии при охлаждении до комнатной температуры выделяют смесь этих солей. На четвертой стадии из остаточного горячего щелока также выделяют смесь хлоридов калия и натрия, при охлаждении с выпариванием до комнатной температуры – хлорид натрия и карналлит.

Соли на первых двух стадиях представляют собой готовый продукт (требуется дополнительная промывка от примесных солей). Смесь солей необходимо направлять на выщелачивание хлорида калия, а карналлит – на его разложение. При разложении карналлита необходимо учитывать растворимость остаточного хлорида кальция в осадке. Из остаточного щелока хлоридов кальция и магния, содержащего менее 1 % хлоридов калия и натрия, методом выпаривания и охлаждением до комнатной температуры отдельные соли хлорида кальция и магния выделить невозможно.



### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Meyer, T. A. Equilibria in Saturated Salt Solution. V. The Quinary System  $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-KCl-NaCl-H}_2\text{O}$  at  $35^\circ\text{C}$  / T. A. Meyer, C. F. Prutton, W. J. Lightfoot // *Journal of the American Chemical Society*. – 1949. – Vol. 71, N 4. – С. 1236–1237. <https://doi.org/10.1021/ja01172a028>
2. Справочник по растворимости / Академия наук СССР, Всесоюзный институт научно-технической информации; сост.: В. Б. Коган, С. К. Огородников, В. В. Кафаров. – Л.: Наука, 1969. – Т. 3. Тройные и многокомпонентные системы, образованные неорганическими веществами. Кн. 2. – 1170 с.
3. Справочник по растворимости / Академия наук СССР, Всесоюзный институт научно-технической информации; сост.: В. Б. Коган, С. К. Огородников, В. В. Кафаров. – Л.: Наука, 1970 – Т. 3. Тройные и многокомпонентные системы, образованные неорганическими веществами. Кн. 3. – 1219 с.

### References

1. Meyer T. A., Prutton C. F., Lightfoot W. J. Equilibria in Saturated Salt Solution. V. The Quinary System  $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-KCl-NaCl-H}_2\text{O}$  at  $35^\circ\text{C}$ . *Journal of the American Chemical Society*, 1949, vol. 71, no. 4, pp. 1236–1237. <https://doi.org/10.1021/ja01172a028>
2. Kogan V. B., Ogorodnikov S. K., Kafarov V. V. (compilers) *Solubility Guide. Vol. III. Ternary and multicomponent systems formed by inorganic substances. Book 2*. Leningrad, Nauka Publ., 1969. 1170 (in Russian).
3. Kogan V. B., Ogorodnikov S. K., Kafarov V. V. (compilers) *Solubility Guide. Vol. III. Ternary and multicomponent systems formed by inorganic substances. Book 3*. Leningrad, Nauka Publ., 1970. 1219 (in Russian).

### Информация об авторах

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

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

*Соколова Татьяна Петровна* – мл. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vitaliy.sokolov@belgruz.ru

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

### Information about the authors

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

*Zemfira A. Gotto* – 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

*Tatiana P. Sokolova* – Junior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vitaliy.sokolov@belgruz.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