

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ
TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERINGУДК 546.131
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-3-340-345>Поступила в редакцию 16.02.2021
Received 16.02.2021**В. В. Шевчук, Т. Н. Поткина, О. В. Сметанина***Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь***РАЗЛОЖЕНИЕ ПОЛИГАЛИТА СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ**

Аннотация. В связи с тем что полигалитовые руды плохо растворяются в воде, представляло интерес изучить способ их переработки с использованием кислот. Изучено влияние крупности полигалитовой руды, концентрации и расхода соляной кислоты, соотношения Ж:Т, температуры и времени перемешивания пульпы на извлечение полезных компонентов в раствор. Установлены оптимальные условия процесса разложения полигалита соляной кислотой. Степень извлечения полезных компонентов в раствор зависит от концентрации соляной кислоты или от соотношения Ж:Т пульпы, но во всех случаях разложение полигалита происходит без вторичного кристаллообразования, о чем свидетельствует одинаковая степень извлечения ионов калия и магния. Степень извлечения из полигалита ионов калия и магния в раствор возрастает с повышением температуры процесса разложения, увеличением расхода кислоты и продолжительности взаимодействия реагентов, и снижается с повышением концентрации кислоты. Содержание CaSO_4 в растворе резко возрастает с увеличением концентрации HCl и практически не зависит от температуры процесса. Солянокислотную вытяжку можно использовать для разложения фосфатного сырья с целью получения комплексных удобрений.

Ключевые слова: полигалит, соляная кислота, сульфат магния, сульфат калия, степень извлечения

Для цитирования. Шевчук, В. В. Разложение полигалита соляной кислотой / В. В. Шевчук, Т. Н. Поткина, О. В. Сметанина // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. –2021. – Т. 57, № 3. – С. 340–345. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-3-340-345>

V. V. Shevchuk, T. N. Potkina, O. V. Smetanina*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus***DECOMPOSITION OF POLYHALITE WITH HYDROCHLORIC ACID**

Abstract. Due to the fact that polyhalite ores are poorly soluble in water, it was of interest to study the method of their processing using acids. The influence of polyhalite size, the hydrochloric acid concentration and consumption, the ratio of L:S, the temperature and time of mixing the pulp on the useful components extraction into the solution have been studied. The optimal conditions for the decomposition of polyhalite with hydrochloric acid have been determined. The degree of useful components extraction into the solution depends on the concentration of hydrochloric acid or on the L:S ratio of the pulp, but in all cases the decomposition of polyhalite occurs without secondary crystal formation, as evidenced by the same degree of potassium and magnesium ions extraction. The degree of potassium and magnesium ions extraction from polyhalite into solution increases with decomposition process temperature, an increase in the consumption of acid and the duration of the reagents interaction, and decreases with increasing acid concentration. The CaSO_4 content in the solution increases sharply with an increase in the HCl concentration and is practically independent of the process temperature. Hydrochloric acid extract can be used for phosphate raw decomposition in order to obtain complex fertilizers.

Keywords: polyhalite, hydrochloric acid, magnesium sulfate, potassium sulfate, extraction degree

For citation. Shevchuk V. V., Potkina T. N., Smetanina O. V. Decomposition of polyhalite with hydrochloric acid. *Vestsi Natsyyanal' nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navyk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2021, vol. 57, no. 3, pp. 340–345. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-3-340-345>

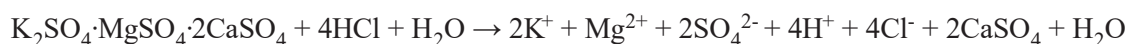
Введение. Полигалитовые руды ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), в которых содержится до 21 % сульфата магния и до 29 % сульфата калия, являются ценным сырьем для производства сульфата магния и калия. Полигалит плохо растворяется в воде, для перевода полигалита в водорастворимую форму необходимо его прокалить при температуре 550 °С. Впервые технология переработки полигалитсодержащей породы была разработана для соленосного бассейна Западно-Техасского месторождения [1]. Она заключалась в прокаливании породы для перевода полига-

лита в водорастворимую форму. При последующем горячем выщелачивании (~100 °С) прокаленной породы в раствор переходили сульфаты калия и магния, а в отвал направлялся гипс. Растворы сульфатов подвергали выпарке с выделением в твердую фазу сульфата калия и шенита.

В литературе имеются технические решения по переработке полигалита с использованием азотной кислоты и получения азотно-калийных сульфатных удобрений [2, 3]. Существуют технологии получения удобрений на основе полигалита с содержанием фосфора (NPKMgS удобрение) и сбалансированным содержанием в них питательных веществ. Возможна также совместная азотнокислотная переработка полигалита и фосфатной руды. К недостаткам этих удобрений можно отнести связывание магнием внесенных фосфатов с образованием нерастворимых фосфатов магния и ухудшением питательной ценности полученных удобрений. Имеются фрагментарные противоречивые сведения о попытках использования соляной и серной кислот для переработки полигалита [4].

В связи с тем что полигалитовые руды плохо растворяются в воде, представляло интерес изучить их растворение с использованием кислот. Для выбора технологии переработки полигалита необходимо было изучить этот вопрос и рассмотреть возможность разложения полигалитовой руды соляной кислотой.

Материалы и методы исследований. Исследования проводили на непрокаленном полигалите с содержанием галита 4,55 %. Солянокислотное выщелачивание происходит по реакции:



Разложение полигалита осуществляли в термостатируемом реакторе, снабженном обратным холодильником и лопастной мешалкой. Навеску полигалита вносили в нагретый до заданной температуры раствор кислоты при определенном соотношении и перемешивали реакционную смесь в течение заданного времени. По окончании опыта жидкую фазу отделяли от твердой фильтрацией и проводили анализ жидкой и твердой фаз. В качестве параметров, определяющих процесс, принимали степень извлечения (ϵ) K^+ и Mg^{2+} из полигалита в раствор (%):

$$\epsilon = \frac{G_1}{G_2} \cdot 100$$

где G_1 – масса компонента, перешедшая в раствор; G_2 – масса компонента в руде.

Стехиометрический расход соляной кислоты на 100 г руды рассчитывали по содержанию в руде сульфатов калия и магния, который составляет 23,1 г /100 г руды. Опыты проводили при недостатке соляной кислоты (87 % от стехиометрии), для того чтобы лучше было заметно влияние изучаемого фактора на извлечение полезных компонентов.

Результаты и их обсуждение. Изучено влияние крупности полигалитовой руды, концентрации и расхода соляной кислоты, соотношения Ж:Т, температуры и времени перемешивания пульпы на извлечение полезных компонентов в раствор.

В процессе выщелачивания размер минеральной частицы оказывает существенное влияние на извлечение полезных компонентов в раствор. Растворение или выщелачивание ценного компонента из твердой фазы является гетерогенным процессом, и его скорость зависит от поверхности соприкосновения твердой фазы с жидкостью. Следовательно, скорость процесса выщелачивания должна возрастать с уменьшением размера частиц выщелачиваемого материала в связи с ростом поверхности более мелких частиц. Дополнительным фактором увеличения скорости реакции с измельчением может явиться отсутствие необходимости проникновения растворителя в глубь твердой фазы.

Процесс растворения твердого тела состоит из трех стадий. Первой стадией является перенос растворителя к поверхности частиц растворяемого вещества. Вторая стадия – это растворение, взаимодействие твердой поверхности с растворителем. Третья заключается в отводе продуктов растворения от поверхности раздела фаз.

В случае когда в процессе растворения на поверхности растворяющейся частицы может образовываться пассивирующий слой нерастворимого соединения, необходимо подобрать размер частиц, при которой выщелачивание может быть завершено до образования препятствующего

пассивирующего слоя. На мелких частицах пассивирующая пленка не успевает создать достаточную толщину, чтобы воспрепятствовать растворению. На частицах большего размера пленка успевает набрать достаточную толщину, чтобы помешать выщелачиванию. В связи с этим изучено влияние крупности полигалитовой руды на извлечение полезных компонентов в раствор. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Зависимость степени извлечения катионов от крупности руды (Ж:Т=2:1; 90 °С; 60 мин)

Table 1. Dependence of the cations extraction degree on the ore size (L:S=2:1; 90 °C; 60 min)

Размер частиц, мм	Концентрация HCl, %	Фильтрат, %			
		K ⁺		Mg ²⁺	
		β	ε	β	ε
–3	10	4,29	83,07	1,53	81,17
–1	10	4,43	85,69	1,61	85,17
–0,5	10	4,42	85,55	1,61	85,04
–3	5	3,23	62,47	1,16	61,28
–1	5	3,48	67,47	1,26	67,07
–0,5	5	3,47	67,12	1,28	67,62

Примечание. β – содержание, %; ε – извлечение, %.

Как видно из табл. 1, уменьшение размера частиц до –0,5 мм не влияет на степень разложения полигалита при температуре 90 °С и времени взаимодействия 60 мин, а при крупности –3 мм извлечение сульфата калия и сульфата магния незначительно уменьшается. Дальнейшие исследования проводили на полигалитовой руде крупностью –1 мм.

Изучено влияние времени выщелачивания на показатели процесса при оптимальном температурном режиме (табл. 2).

Таблица 2. Влияние времени на степень разложения полигалита (Ж:Т=2:1; 10 % HCl)

Table 2. The time influence on the decomposition degree of polyhalite (L:S = 2:1; 10 % HCl)

Время, мин	Фильтрат, %					
	K ⁺		Mg ²⁺		Ca ²⁺	
	β	ε	β	ε	β	ε
15	3,67	70,96	1,38	73,58	0,31	4,55
30	4,03	78,09	1,49	79,69	0,25	4,02
45	4,29	82,93	1,54	82,12	0,19	2,79
60	4,43	85,69	1,61	85,17	0,13	2,13
75	4,44	85,70	1,61	85,17	0,13	2,13

Показано, что с увеличением длительности процесса выщелачивания концентрация ионов калия и магния в растворе повышается. Вначале выщелачивания степень извлечения магния больше степени выщелачивания ионов калия, за 45 мин степень извлечения ионов калия и магния становится одинаковой и увеличивается незначительно. Оптимальное время разложения полигалита крупности –0,5 и –1 мм составляет 60 мин. Дальнейшее увеличение времени контактирования нецелесообразно, так как практически не приводит к росту извлечения.

Высокая скорость разложения полигалита в начальный момент времени при температуре 90 °С приводит к пересыщению раствора по сульфату кальция, который при дальнейшем разложении полигалита выпадает в осадок, оседая на неразложившемся полигалите и создавая пленку, замедляющую дальнейшее разложение полигалита. Из литературы известно [5], что скорость растворения полигалита лимитируется скоростью растворения гипса, образующегося на поверхности зерен полигалита вследствие инконгруэнтного растворения. В первый момент времени концентрация кальция высокая, затем с увеличением времени перемешивания она понижается. При этом достигается максимальное извлечение ионов калия и магния в раствор.

Выбор температуры выщелачивания определяется, с одной стороны, необходимостью иметь достаточно высокую скорость процесса выщелачивания, с другой – избежать повышенного перехода в раствор вредных примесей. Влияние температуры на скорость процессов выщелачивания определяется влиянием ее на лимитирующую стадию процесса. Если скорость выщелачивания определяется скоростью диффузионных факторов, то повышение температуры будет менее резко сказываться на скорости процесса, чем в случае, когда скорость выщелачивания лимитируется скоростью самой химической реакции. Влияние температуры выщелачивания полигалитовой руды соляной кислотой изучали при температурах 30–90 °С.

Таблица 3. Влияние температуры на процесс разложения полигалита соляной кислотой (Ж:Т=2:1; концентрация HCl 10 %)

Table 3. The temperature influence on the process of polyhalite decomposition with hydrochloric acid (L:S= 2:1; HCl concentration 10 %)

Температура, °С	Фильтрат, %			
	K ⁺		Mg ²⁺	
	β	ε	β	ε
30	2,62	50,68	0,99	52,25
45	2,98	57,56	1,13	59,72
60	3,39	65,55	1,25	66,36
90	4,43	85,69	1,61	85,17

Как видно из табл. 3, степень извлечения ионов калия и магния при низкой температуре составляет 50–52 %, с повышением температуры этот показатель возрастает до 85 %. До 60 °С извлечение калия меньше извлечения ионов магния. С повышением температуры (90 °С) содержание в растворе ионов калия увеличивается до 4,43 % и магния – до 1,61 % и существенно возрастает извлечение этих ионов до 85,69 и 85,17 % соответственно.

Представляло интерес изучить влияние соотношения Ж:Т на процесс разложения полигалита соляной кислотой. При одинаковом соотношении Ж:Т с увеличением концентрации соляной кислоты увеличивается расход кислоты на единицу веса полигалита. При использовании одинаковой концентрации соляной кислоты с повышением соотношения Ж:Т также увеличивается эта величина. В связи с этим проведены опыты с использованием различной концентрации соляной кислоты и соотношения Ж:Т. Эти параметры подобраны так, чтобы расход соляной кислоты на единицу массы полигалита оставался одинаковым. При такой постановке исследований можно увидеть влияние разбавления соляной кислоты, т. е. увеличения содержания воды на степень извлечения компонентов в фильтрат.

Опыты проведены с использованием 5, 10 и 15 %-ной соляной кислоты.

Таблица 4. Зависимость степени извлечения катионов от соотношения Ж:Т и расхода соляной кислоты

Table 4. Dependence of cations extraction degree on the ratio of L:S and hydrochloric acid consumption

Ж:Т (% от стех.)	Концентрация HCl, %	Фильтрат, %			
		K ⁺		Mg ²⁺	
		β	ε	β	ε
4: 1 (87)	5	2,43	99,65	0,88	99,52
2:1 (87)	10	4,43	85,69	1,61	85,17
1,3:1 (87)	15	5,31	71,73	1,94	72,27
2,3:1 (100)	10	5,09	93,72	1,72	92,03
2,5:1 (108)	10	5,21	95,91	1,75	94,01
2,9:1 (125)	10	5,21	99,78	1,85	99,61

Показано (табл. 4), что с увеличением соотношения жидкое : твердое степень извлечения ионов магния и калия в фильтрат увеличивается. При одинаковом расходе (Ж:Т = 4:1; 2:1; 1,3:1) с увеличением концентрации кислоты содержание ионов Mg^{2+} в растворе повышается от 0,88 до 1,94 %, ионов K^+ – от 2,43 до 5,31, но при этом извлечение уменьшается с 99,52 до 72,27 % и с 99,65 до 71,73 % соответственно, что связано с недостатком воды в жидкой фазе. Показано, что при использовании более разбавленной соляной кислоты можно получить максимальное извлечение ионов калия и магния в раствор, при этом в осадке после промывки остается сульфат кальция. Однако при использовании разбавленной соляной кислоты (5 %) в процесс вводится значительное количество воды, в связи с этим представляло интерес изучить влияние расхода соляной кислоты на процесс выщелачивания полезных компонентов из полигалита с использованием 10 %-ной соляной кислоты. Показано, что при стехиометрическом расходе 10 %-ной соляной кислоты (соотношение Ж:Т = 2,3:1) не достигается полное растворение полигалита, извлечение ионов калия составляет 93,72 %, а ионов магния – 92,03 %. Для достижения полного выщелачивания ионов калия и магния из полигалита необходимо увеличить на 25 % стехиометрическую норму соляной кислоты, при этом извлечение полезных компонентов составляет 99 %.

Солянокислотную вытяжку после растворения полигалита можно использовать для разложения фосфатного сырья с целью получения комплексных удобрений.

Заключение. На степень разложения полигалита соляной кислотой существенное значение оказывают крупность полигалитовой руды, концентрация и расход соляной кислоты, время и температура перемешивания. Оптимальное разложение получено при использовании 5 %-ной соляной кислоты при соотношении Ж:Т = 4:1, температуре процесса 90 °С и времени перемешивания 60 мин. Расход соляной кислоты (в пересчете на 100 %) при этом составляет 20 г/100 г полигалита. При использовании 10 %-ной соляной кислоты Ж:Т = 2,9:1 для полного извлечения полезных компонентов необходим 25 %-ный избыток.

Степень извлечения полезных компонентов в раствор зависит от концентрации соляной кислоты или от соотношения Ж:Т пульпы, но во всех случаях разложение полигалита происходит без вторичного кристаллообразования, о чем свидетельствует одинаковая степень извлечения ионов калия и магния.

Степень извлечения из полигалита ионов калия и магния в раствор возрастает с повышением температуры процесса разложения, увеличением расхода кислоты и продолжительности взаимодействия реагентов, и снижается с повышением концентрации кислоты. Содержание $CaSO_4$ в растворе резко возрастает с увеличением концентрации HCl и практически не зависит от температуры процесса.

Список использованных источников

1. Конлей, И. Н. Соли калия из месторождения полигалитов в Техасе и Нью-Мексико / Дж. И. Конлей, Э. П. Патридж. – Нью-Мексико, 1944. – 153 с.
2. Галургия: Теория и практика / под ред. И. Д. Соколова. – Л.: Химия, 1983. – 368 с.
3. Обогащение и переработка полигалитсодержащих пород на бесхлоридные удобрения / В. А. Хуснутдинов [и др.] // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2010. – № 8. – С. 356–363.
4. Петропавловский, И. А. Разложение полигалитового сырья соляной кислотой / И. А. Петропавловский, Е. Т. Алпысбаева, С. Л. Ахназарова // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1986. – Т. 29, № 10. – С. 82–86.
5. Здановский, А. Б. Галургия / А. Б. Здановский. – Л.: Химия, 1972. – 258 с.

References

1. Conley J. E., Patridge E. P. *Potash salts from Texas-New Mexico polyhalite deposits*. New Mexico, 1944. 153 p. (in Russian).
2. Vysotskii E. A., Zhelnin A. A., Zdanovskii A. B., Kashkarov O. D., Permyakov R. S., Sokolov I. D., Titkov S. N. *Halurgy: Theory and Practice*. Leningrad, Khimiya Publ., 1983. 368 p. (in Russian).
3. Khusnutdinov V. A., Vishnyakov A. K., Khusniakhmetov R. Kh., Shakirzyanova D. R., nizamova A. N. Enrichment and processing of polyhalite-containing rocks for chloride-free fertilizers. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan National Research Technological University], 2010, no. 8, pp. 356–363 (in Russian).
4. Petropavlovsky I. A., Alpybaeva E. T., Akhnazarov S. L. Decomposition of polyhalite raw materials with hydrochloric acid. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya = Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology*, 1986, vol. 29, no. 10, pp. 82–86 (in Russian).
5. Zdanovskiy A. B. *Galurgiya*. Leningrad, Khimiya Publ., 1972. 258 p. (in Russian).

Информация об авторах

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

Поткина Татьяна Николаевна – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. Институт общей неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: potkina@igic.bas-net.by

Сметанина Ольга Васильевна – мл. науч. сотрудник. Институт общей неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: olia23@gmail.com

Information about the authors

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

Tatyana N. Potkina – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: potkina@igic.bas-net.by

Olga V. Smetanina – Junior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: olia23@gmail.com