

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ
TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

УДК 661.832
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-2-231-237>

Поступила в редакцию 08.08.2017
Received 08.08.2017

Н. П. Крутько¹, В. В. Шевчук¹, А. Д. Смычник², Т. Н. Поткина¹

¹Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

²Компания «К-Поташ сервис С», Калининград, Россия

ХОЛОДНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КАРНАЛЛИТОВЫХ РУД

Аннотация. Изучено разложение карналлита водой с целью получения хлорида калия. Определены оптимальные параметры протекания этого процесса (температура, время, соотношение Т:Ж, степень измельчения руды). Показано, что для разложения карналлита оптимальным является соотношение твердой фазы к жидкой 2:1,1. Максимальная степень разложения карналлита и извлечение КСl достигаются при времени взаимодействия 30 мин. Показано, что для водного разложения руды с высоким содержанием карналлита (без нерастворимых примесей) не требуется слишком мелкое измельчение руды. Основное требование к измельчению – это раскрытие минерала. Целесообразна промывка осадка, в результате которой можно обогатить продукт до содержания КСl 95 % и повысить степень разложения карналлита до 99,0–99,5 %.

Ключевые слова: карналлит, холодное разложение, хлорид калия, степень разложения, шламообразование, высаливание

Для цитирования. Холодное разложение карналлитовых руд / Н. П. Крутько [и др.] // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 2. – С. 231–237. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-2-231-237>

N. P. Krutko, V. V. Shevchuk, A. D. Smychnik, T. N. Potkina

¹Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

²Company “K-Potash Service C”, Kaliningrad, Russia

COLD DECOMPOSITION OF CARNALLITE ORE

Abstract. The carnallite decomposition by water to obtain potassium chloride was studied. Optimal parameters of this process (temperature, time, S:L ratio, ore crushing degree) are determined. It is shown that the optimal ratio of solid to liquid is 2:1.1 for the full carnallite decomposition. The maximum degree of carnallite decomposition and KCl recovery are achieved at a reaction time of 30 minutes. It is shown that for water decomposition of ore with a high content of carnallite (without insoluble impurities), too fine ore crushing is not required. The main requirement for crushing is the release of the mineral. It is possible to increase KCl content to 95 % and the degree of carnallite decomposition to 99.0–99.5 % by the use of the precipitate washing.

Keywords: carnallite, cold, potassium chloride, decomposition degree, sliming, salting out

For citation. Krutko N. P., Shevchuk V. V., Smychnik A. D., Potkina T. N. Cold decomposition of carnallite ore. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 54, no. 2, pp. 231–237 (In Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-2-231-237>

Введение. В Республике Беларусь наряду с сильвинитовыми рудами, добываемыми на Старобинском месторождении, на Любанском участке разведаны значительные запасы калийно-магниевых солей (карналлитовых руд) [1]. Карналлитовое сырье является источником магнийсодержащей продукции, потребность в которой восполняется за счет импорта.

В настоящее время проводится мало исследований по переработке карналлитовых руд с целью получения хлорида калия. В основном проводимые работы касаются получения искусственного карналлита и конечных щелоков для дальнейшей их переработки на бишофит и металлический магний. Получение хлорида калия из карналлитовых руд обогащением и последующим

разложением карналлита ($\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) считается менее экономически выгодным, чем получение хлорида калия из сильвинита. В то же время переработка руд с высоким содержанием карналлита путем его разложения с целью получения товарного хлорида калия без предварительного флотационного обогащения имеет определенные экономические преимущества.

Методика эксперимента. Для процесса переработки полиминеральной руды важными показателями являются содержание полезной составляющей в руде, наличие и состав примесей, их распределение в зависимости от размера частиц руды. В связи с этим был определен химический и гранулометрический состав карналлитовой пробы.

Установлено, что в исследуемом материале содержание карналлита составляет 97,94 % и присутствуют примеси в количестве 2,06 %, представленные главным образом хлоридом натрия и сульфатом кальция. Показано, что распределение полезного компонента – карналлита – по фракциям равномерное. Крупность изучаемой карналлитовой руды, используемой для разложения, составляет 5 мм.

Химический анализ осуществляли следующими методами: определение массовой доли ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} проводили методом комплексонометрического титрования раствором ЭДТА; массовую долю ионов Cl^- – титрованием раствором AgNO_3 , содержание ионов K^+ и Na^+ – методом пламенной фотометрии. Определено следующее содержание солей: MgCl_2 – 33,20 %; KCl – 26,25 %; NaCl – 1,5 %.

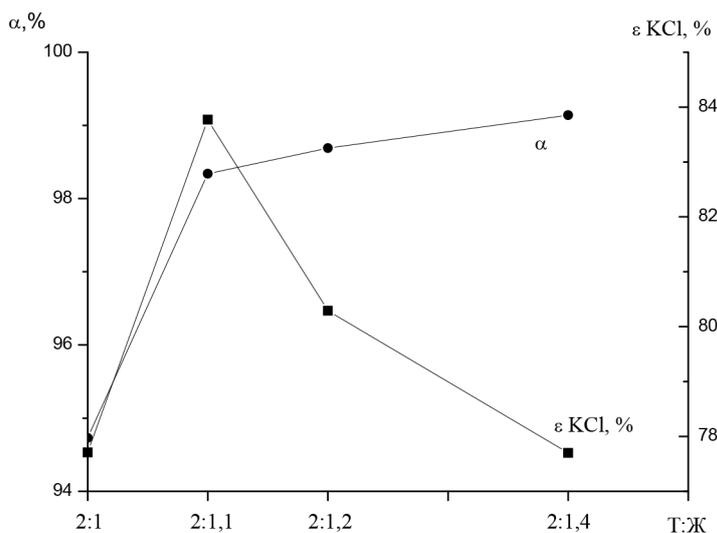
На основании анализа литературных данных выбрана технология холодного разложения высокочистого карналлита водой. Для контроля полноты реакции в ходе работы находили массу и влажность осадков, объем и плотность фильтратов, содержание в твердой и жидкой фазах ионов магния, калия, натрия, хлорид-ионов. В результате обработки данных определяли выход продукта, содержание и извлечение хлоридов калия и магния, а также степень разложения карналлита.

Результаты исследований и их обсуждение. Изучен способ получения хлорида калия из природного карналлита методом полного холодного разложения, заключающийся в обработке карналлита водой до перехода в раствор всего хлорида магния. При растворении в воде образуется осадок хлорида калия, а хлорид магния остается в растворе. Из литературных источников известно, что насыщенные растворы этих солей при температуре 25 °С имеют следующие составы [2]: по Вант-Гоффу в 1 л раствора – MgCl_2 – 333 г, KCl – 40,0 г, NaCl – 11 г; по Курнакову в 1 л раствора – MgCl_2 – 325,9 г, KCl – 41,9 г, NaCl – 30,1 г.

При разложении карналлита при температуре окружающей среды на производстве из экономических соображений стремятся работать с возможно концентрированными щелоками и, следовательно, стараются приблизиться в процессе разложения к указанным выше идеальным растворам. Но достижение на практике такой концентрации растворов оказалось затруднительным и максимальная концентрация растворов после разложения карналлитовой руды составила 24,5 % по хлориду магния.

Изучено влияние соотношения твердое:жидкое (Т:Ж) в интервале 2:1; 2:1,1; 2:1,2; 2:1,4 на показатели процесса разложения карналлита водой, выход твердого продукта и содержание хлорида калия в нем. Твердое представлено весом карналлита, а жидкое – количеством растворяющей воды без учета шести молекул воды, связанных с молекулой карналлита. Результаты проведенных исследований представлены на рисунке.

Как видно из представленных данных, характер зависимости «соотношение твердого к жидкому – извлечение хлорида калия в осадок» экстремальный с максимальным значением для Т:Ж = 2:1,1. Количество добавленной воды оказывает влияние на степень разложения карналлита. При соотношении 2:1,4 степень разложения карналлита составляет 99,14 % за 30 мин перемешивания, а за 10 мин разлагается 98,43 % карналлита. Как видно из рисунка, степень разложения карналлита при добавлении большего количества воды увеличивается незначительно, а извлечение хлорида калия проходит через максимум при соотношении карналлит–вода, равном 2:1,1. Карналлит растворяется до тех пор, пока не наступает равновесие в системе $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ для данной температуры. Известно [3], что при содержании 25,7 % MgCl_2 (15 °С) и 25,85 % (25 °С) карналлит не растворяется и остается в твердой фазе.



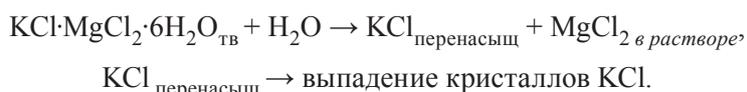
Зависимость степени разложения карналлита (α) и извлечения хлорида калия в осадок (ϵ) от соотношения Т:Ж (32 °С; 30 мин)

Dependence of the carnallite decomposition degree (α) and the potassium chloride recovery in the precipitate (ϵ) from the S: L ratio (32 °C; 30 min)

Таким образом, оптимальным соотношением твердой фазы к жидкой является 2:1,1. При меньшем количестве воды наблюдается неполное растворение карналлита. Большое количество добавляемой воды увеличивает количество хлорида калия, необходимое для достижения насыщения раствора хлоридом калия, что сокращает выход продукта, и приводит к разбавлению получаемого хлормagneзиевого щелока, повышению затрат на его концентрирование и дальнейшую переработку.

В начале разложения карналлита водой происходит быстрое растворение солей. Щелока быстро насыщаются хлоридом калия; в дальнейшем происходит растворение только хлорида магния; по мере насыщения раствора более растворимым хлоридом магния растворимость KCl уменьшается и он начинает выпадать в виде мелкого шлама. В результате протекания этих процессов значительная часть хлорида калия карналлита переходит в осадок.

При разложении карналлита водой с целью получения хлорида калия и хлорида магния протекают два конкурирующих процесса:



Эти процессы должны протекать при приблизительно одинаковой скорости. Если скорость первого больше, чем скорость второго, то будет происходить слишком быстрое насыщение раствора хлоридом калия и вследствие этого интенсивное появление зародышей KCl. Это приведет к образованию очень мелких кристаллов хлорида калия, отделение которых фильтрацией затруднено. Следовательно, первый процесс должен быть замедлен, что достигается добавлением незначительного количества воды с целью растворения самых мелких кристаллов. Оставшиеся будут центрами кристаллизации при дальнейшем осаждении хлорида калия из насыщенного раствора.

На первый взгляд шламное разложение карналлита соответствует условиям высаливания, при котором понижение растворимости одной соли достигается введением второй соли в обрабатываемый раствор. Но при смешении насыщенных растворов KCl и MgCl₂ (чистое высаливание) число возникающих центров кристаллизации в зоне пересыщенного раствора сравнительно невелико, и поэтому образуются крупные кристаллы хлорида калия. При шламном же разложении граница, отделяющая растворяющееся зерно карналлита от пересыщенного раствора, является местом возникновения многочисленных центров кристаллизации за счет хлорида калия,

освобождающегося при растворении карналлита. Первоначальный быстрый рост кристаллических зародышей обеспечивается питанием с двух сторон: со стороны карналлита и со стороны раствора. После отделения от карналлита шламовые кристаллы растут за счет высаливания.

Известно, что на процесс растворения некоторых минералов существенное влияние оказывает крупность помола разлагаемого материала. Тонкое измельчение твердого вещества увеличивает скорость процесса растворения за счет возрастания величины поверхности. На основании этого изучена зависимость показателей процесса растворения карналлита от размера частиц. Установлено (табл. 1), что при оптимальном соотношении Т:Ж и температуре крупность руды не оказывает существенного влияния на степень растворения, выход продукта, извлечение КСl и содержание его в продукте.

Т а б л и ц а 1. Влияние размера частиц руды на процесс разложения карналлита водой

Table 1. The influence of ore particle size on carnallite decomposition by water

Режим			Степень разложения карналлита, %	Осадок				Фильтрат	
фракция	Т:Ж	t, мин		выход, %	содержание КСl, %	извлечение КСl, %	содержание MgCl ₂ , %	извлечение MgCl ₂ , %	содержание КСl, %
–5 мм	2:1	10	92,31	29,32	69,87	78,04	25,21	88,86	3,17
–4 мм	2:1	10	92,97	28,43	72,42	78,44	25,69	90,53	3,23
–2 мм	2:1	10	94,78	27,14	75,95	78,52	25,78	90,84	3,62
–0,5мм	2:1	10	94,81	26,87	76,03	77,82	25,83	91,04	3,79
–5 мм	2:1,1	5	95,70	26,36	80,51	80,85	24,36	93,18	3,05
–4 мм	2:1,1	5	95,94	25,83	81,58	80,28	24,53	93,84	3,22
–2 мм	2:1,1	5	96,26	25,98	81,92	81,08	24,41	93,38	3,12
–1 мм	2:1,1	5	96,53	24,57	82,84	77,54	24,65	94,28	3,91
–0,5 мм	2:1,1	5	96,71	24,38	83,28	77,35	24,66	94,34	3,99
–5+4 мм	2:1,1	15	96,67	25,00	84,81	80,77	24,90	95,26	3,27
–5 мм	2:1,1	30	98,34	24,65	89,21	83,77	24,92	95,33	3,00
–4 мм	2:1,1	30	98,33	24,55	89,18	83,41	24,93	95,36	3,08
–2 мм	2:1,1	30	98,43	24,40	90,26	83,90	25,10	96,00	3,00
–1 мм	2:1,1	30	98,37	24,12	90,06	82,75	25,11	96,06	3,22
–0,5 мм	2:1,1	30	98,35	24,57	89,91	84,15	25,06	95,85	2,93

Как видно из таблицы, влияние размера частиц на степень разложения карналлита заметно только в первые минуты взаимодействия (5 мин). При проведении этого процесса в течение 15–30 мин степень разложения карналлита не зависит от крупности разлагаемого материала и составляет ~ 98,3 % для всех фракций. Степень разложения крупной фракции карналлита за первые 10 минут составляет 92,31 %, а измельченной до –0,5 мм – 94,81 %. Дальнейшее уменьшение размера разлагаемых частиц не оказывает существенного влияния на скорость разложения. Опыты, проведенные на укрупненной фракции –5+4 мм, показали, что степень разложения карналлита такой крупности составляет 96,7 % в течение 15 мин.

Установлено, что мелкие кристаллы хлорида калия возникают и растут у самой поверхности зерен карналлита. Затем они отделяются от последнего и продолжают расти в отдалении от растворяющихся зерен карналлита. Самостоятельных центров кристаллизации, не связанных с поверхностью растворяющихся зерен и соответствующих высаливанию, не образуется. Из этого следует, что при прочих равных условиях величина шламовых кристаллов зависит от величины поверхности карналлита, подвергающегося растворению. Чем мельче раздроблен карналлит, тем больше центров кристаллизации образуется и тем мельче должны быть шламовые кристаллы.

Таким образом, показано, что для водного разложения руды с высоким содержанием карналлита (без нерастворимых примесей) не требуется слишком мелкое измельчение руды. Основное требование к измельчению – это раскрытие минерала.

При переработке карналлитов солевые шламы находятся в химическом равновесии с соприкасающимися с ними растворами. Каждое смещение каких-либо факторов равновесия (изменение температуры, добавка или испарение воды и т. д.) приводят к качественным или количественным изменениям твердой фазы.

Скорость большинства химических реакций выщелачивания и скорость диффузии увеличиваются с ростом температуры, так как при этом ослабевают и разрываются химические связи в исходных веществах. Процесс разложения карналлита эндотермический, но тепловой эффект незначительный, следовательно, скорость разложения карналлита может быть увеличена путем использования подогретого растворителя. В связи с этим изучено влияние температуры на степень разложения карналлита (21–50 °С) (табл. 2). Как видно из таблицы, при повышенной температуре степень разложения карналлита увеличивается незначительно и при этом содержание хлорида калия в осадке практически не изменяется. Так, при увеличении температуры реакции от 25 до 50 °С степень разложения карналлита повышается всего на 0,5 % и составляет 97,49 и 98,03 % соответственно.

Таблица 2. Влияние температуры на процесс разложения карналлита водой (фракция – 5 мм)

Table 2. The influence of temperature on carnallite decomposition by water (fraction – 5 mm)

Режим			Степень разложения карналлита, %	Осадок			Фильтрат		
Т:Ж	t °С	t, мин		выход, %	содержание KCl, %	извлечение KCl, %	содержание MgCl ₂ , %	извлечение MgCl ₂ , %	содержание KCl, %
2:1	21	10	91,53	29,61	66,93	75,50	24,84	87,55	3,56
2:1	32	10	92,31	29,32	69,87	78,04	25,21	88,86	3,17
2:1	38	10	92,34	29,01	69,88	77,22	25,28	89,09	3,36
2:1,1	25	15	97,49	24,95	87,03	82,72	24,91	95,30	3,04
2:1,1	32	15	97,69	24,91	87,59	83,12	24,92	95,34	3,00
2:1,1	35	15	97,72	24,04	87,55	80,18	24,98	95,57	3,62
2:1,1	50	15	98,03	23,72	87,50	79,06	24,84	95,03	3,91
2:1,1	25	30	98,29	24,60	88,85	83,27	24,88	95,18	3,10
2:1,1	32	30	98,34	24,65	89,21	83,77	24,92	95,33	3,00
2:1,1	50	30	98,42	23,82	89,49	81,21	25,00	95,64	3,55
2:1,2	32	10	97,87	23,53	89,09	79,85	23,40	96,55	3,44
2:1,2	36	10	98,14	23,22	89,22	78,92	23,31	96,20	3,68

В случае растворения карналлита при повышенной температуре осветление и фильтрацию необходимо проводить при такой же температуре. Так как при понижении температуры во время фильтрации начинается кристаллизация искусственного карналлита.

Сравнение показателей водного разложения при низкой и высокой температуре показывает, что с точки зрения производства хлорида калия более эффективен процесс при низкой температуре. При осуществлении водного разложения при низких температурах повышается выход KCl, однако скорости отстаивания частиц и фильтрации при низких температурах незначительно уменьшаются. Такие результаты находятся в некотором противоречии с литературными данными, но объясняются тем, что в нашей руде глинистые примеси, оказывающие основное замедляющее влияние на процесс фильтрования солевых суспензий, отсутствуют, а нерастворимый остаток представлен сульфатом кальция в виде ангидрита.

Таким образом, показано, что оптимальные показатели процесса разложения карналлита водой достигаются при начальной температуре воды 32 °С, которая по окончании процесса понижается до температуры окружающей среды.

Проведены опыты по влиянию времени перемешивания на показатели разложения карналлита (5 мин – 4 ч). Установлено, что растворение карналлита протекает с большой скоростью. За первые 5 мин разлагается основная часть руды, степень разложения карналлита составляет 89,87 % при соотношении твердого к жидкому 2:1, а при увеличении количества добавленной воды до соотношения 2:1,1 этот показатель составляет 95,7 %. Показано, что за 30 мин наблюдается практически полное разложение карналлита (98 %). При этом получен продукт с содержанием хлорида калия ~87 %. При времени взаимодействия менее 5 мин не происходит полного растворения хлорида магния, а при времени растворения более 30 мин возрастают тепловые и эксплуатационные расходы, не приводя к существенному улучшению технологических показателей процесса.

Для увеличения содержания хлорида калия в осадке и более полного разложения карналлита были проведены опыты с промывкой осадка насыщенным раствором хлорида калия. Такая обработка продукта позволяет вымыть дисперсионную среду (раствор хлорида магния) из продукта и тем самым повысить его качество. Раствор после промывки используется для разложения карналлита.

Содержание хлорида калия в первичном шламе составляет 87,03 %. После промывки этого осадка прежде всего вымывается хлорид магния, содержащийся в фильтрате, а также происходит доразложение карналлита и выделение добавочного количества шламового хлорида калия. Таким образом, промывкой осадка можно обогатить продукт до содержания KCl 95 % и повысить степень разложения карналлита до 99,0–99,5 %.

Выводы. В результате проведенных исследований определены оптимальные условия разложения карналлита водой. Соотношение твердой фазы к жидкой составляет 2:1,1. При меньшем количестве воды наблюдается неполное растворение карналлита. Большее количество добавляемой воды уменьшает степень насыщения раствора хлоридом калия, что сокращает выход продукта и приводит к разбавлению получаемого хлормagneиевого щелока, повышению затрат на его концентрирование и дальнейшую переработку.

Максимальная степень разложения карналлита и извлечение KCl достигаются в течение 30 мин. При меньшем времени взаимодействия не происходит полного растворения хлорида магния, а при времени растворения более 30 мин возрастают тепловые и эксплуатационные расходы, не приводя к существенному улучшению технологических показателей процесса.

Показано, что для водного разложения руды с высоким содержанием карналлита (без нерастворимых примесей) не требуется слишком мелкое измельчение руды. Основное требование к измельчению – это раскрытие минерала. Как было показано ранее, разложение более крупной фракции способствует получению больших по размеру шламовых частиц хлорида калия. После промывки осадка насыщенным раствором хлорида калия получен продукт с содержанием KCl 95 % и степень разложения карналлита увеличивается до 99,0–99,5 %.

Таким образом, при переработке высокочистой карналлитовой руды (без глинистых примесей) можно отдать предпочтение методу холодного шламового разложения. Использование такого процесса позволяет выделить чистый хлорид калия и хлормagneиевый раствор.

Список использованных источников

1. Ильин, В. П. Перспективы разработки калийно-магнеиевых солей (карналлита) в Беларуси / В. П. Ильин, М. А. Бабец // Горная механика и машиностроение. – 2011. – № 4. – С. 5–15.
2. Соликамские карналлиты : сб. ст. / под общ. ред. Н. С. Курнакова, В. Е. Цифриновича, С. И. Вольфковича. Союз-калий. – М.; Л.: ОНТИ: Глав. ред. горно-топлив. лит.-ры, 1935. – 416 с.
3. Желнин, А. А. Теоретические основы и практика флотации калийных солей / А. А. Желнин. – Л.: Химия, 1973. – 184 с.

References

1. Ilyin V. P., Babets M. A. Prospects for the development of potassium-magnesium salts (carnallite) in Belarus. *Gornaya mekhanika i mashinostroenie* [Mine mechanical engineering and machine building], 2011, no. 4, pp. 5–15 (in Russian).
2. Kurnakov N. S., Tsifrinovich V. E., Volfkovich S. I. (eds.) *Solikamsk carnallites: collection of articles*. Moscow; Leningrad: ONTI. Main. Publ. of mining and fuel lit., 1935. 416 p. (in Russian).
3. Zhelnin A. A. *Theoretical Foundations and Practice of Flotation of Potassium Salts*. Leningrad, Khimiya Publ., 1973. 184 p. (in Russian).

Информация об авторах

Крутько Николай Павлович – академик, д-р хим. наук, зав. отделом, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

Information about the authors

Nikolay P. Krutko – Academician, D. Sc. (Chemistry), Head of the Department, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

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

Смычник Анатолий Дмитриевич – член-корреспондент, д-р хим. наук, технич. Директор, ООО «К-Поташ Сервис С» (пр. Кутузова, 26, 238434, Калининград, Российская Федерация). E-mail: j.sivokhina@k-potash.ru

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

Viacheslav V. Shevchuk – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Chemistry), Head of the Department, 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

Anatoliy D. Smychnik – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Chemistry), Technical Director, ООО “K-Potash Service C” (26, Kutuzov Ave., 238434, Kaliningrad, Russian Federation). E-mail: j.sivokhina@k-potash.ru

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