

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 661.418
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-229-234>

Поступила в редакцию 29.10.2019
Received 29.10.2019

В. В. Шевчук, Т. Н. Поткина, А. И. Войтенко, О. В. Сметанина

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

ПОЛУЧЕНИЕ ИСКУССТВЕННОГО КАРНАЛЛИТА ИЗ ХЛОРМАГНИЕВЫХ ЩЕЛОКОВ

Аннотация. При переработке полиминеральных руд с целью получения сульфата калия образуются избыточные хлормagneиные рассолы. Одним из способов регенерации таких рассолов является получение искусственного карналлита. При получении искусственного карналлита требуется очистка сырья от сульфатов. В работе изучен процесс очистки хлормagneиных рассолов от сульфатов раствором хлорида кальция. Определено влияние температуры и продолжительности процесса, концентрации хлормagneиных растворов и расхода десульфурующего агента – хлорида кальция на степень очистки хлормagneиных растворов от сульфат-ионов. Установлено, что за 15 мин практически весь сульфат-ион взаимодействует с ионом кальция и степень обессульфачивания достигает 98,08 %. Увеличение времени перемешивания суспензии необходимо для установления равновесия в системе и снятия пересыщения в растворе. Показано, что с ростом насыщения растворов по $MgCl_2$ степень очистки хлормagneиных рассолов от иона SO_4^{2-} возрастает. Для полного осаждения сульфата кальция требуется определенная избыточная концентрация хлорида кальция.

Ключевые слова: сульфат кальция, сульфат магния, хлормagneиный раствор, искусственный карналлит, обессульфачивание, пересыщение

Для цитирования. Получение искусственного карналлита из хлормagneиных щелоков / В. В. Шевчук [и др.] // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 2. – С. 229–234. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-229-234>

V. V. Shevchuk, T. N. Potkina, A. I. Voitenko, O. V. Smetanina

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

OBTAINING ARTIFICIAL CARNALLITES FROM MAGNESIUM CHLORIDE BRINES

Abstract. The excess of magnesium chloride brines is formed during the polymineral ores processing in order to obtain potassium sulfate. One way to regenerate such brines is to produce artificial carnallite. It is necessary to purify these brines from sulfates for their further use as raw materials for the artificial carnallite production. In this work, the process of desulfurization of magnesium chloride brines with a solution of calcium chloride is studied. The temperature and the processing time, the magnesium chloride solutions concentration and the consumption of desulfurizing agent (calcium chloride) influence on the degree of magnesium chloride solutions purification from sulfate ions was determined. It has been established that almost all sulfate ions interact with calcium ion in 15 minutes and the desulfurization degree reaches 98,08 %. The increase in duration of the suspension mixing is necessary in order to establish equilibrium in the system and relieve the supersaturation in the solution. It has been shown that with increasing solutions saturation with $MgCl_2$, the degree of the magnesium chloride brines purification from SO_4^{2-} ion increases. Complete precipitation of calcium sulfate requires a certain excess concentration of calcium chloride.

Keywords: calcium sulfate, magnesium sulfate, chlormagneesium solution, artificial carnallite, desulfation, supersaturation

For citation. Shevchuk V. V., Potkina T. N., Voitenko A. I., Smetanina O. V. Obtaining artificial carnallites from magnesium chloride brines. *Vesti Natsyynal'nei akademii navuk Belarusi. Seriya khimichnykh navyk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2020, vol. 56, no. 2, pp. 229–234 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-229-234>

Введение. В состав полиминеральных руд наряду с сульфатсодержащими солями, такими как каинит и кизерит, входит карналлит. Переработка полиминеральных руд с целью получения сульфата калия включает стадию отмычки руды от хлорида магния, содержащегося в карналлите. Предложено холодное инконгруэнтное растворение карналлитовой составляющей разбавленными обратными карналлитовыми растворами с образованием твердой фазы KCl, в результате чего получается хлормagneиный раствор, из которого необходимо регенерировать содержащийся в нем хлорид магния [1]. Одним из способов регенерации таких рассолов является получение искусственного карналлита, используемого в качестве сырья для извлечения металлического магния. Основное сырье при получении металлического магния – это обогащенный карналлит,

добываемый из природного магнезионосного сырья. Альтернатива природного карналлита – искусственный карналлит, который можно получить из хлормагнезовых рассолов и хлорида калия.

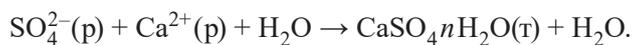
Для использования таких рассолов требуется очистка их от примесей, особенно от сульфатов, содержание которых обусловлено частичным растворением каинита, содержащегося в полиминеральных рудах. Для удовлетворения требований по содержанию сульфат-иона в хлормагнезовом растворе, используемом для получения искусственного карналлита, предусмотрен процесс обессульфачивания.

Известен способ очистки раствора хлорида магния от сульфатов с использованием хлорида бария для получения высокочистых реактивов [2]. Основными недостатками этого способа являются: высокие энергетические затраты на проведение процесса очистки при температуре более 100 °С; использование в качестве осаждающего агента дорогостоящего и токсичного хлорида бария; относительно высокая расходная норма осадителя, а также высокая дисперсность образующегося осадка сульфата бария, что обуславливает неблагоприятную кинетику седиментации и плохие фильтрационные характеристики сгущенной суспензии.

Цель работы – изучение процесса обессульфачивания хлормагнезовых рассолов раствором хлорида кальция.

Экспериментальная часть. Рабочий раствор хлорида магния для регенерации имеет следующий состав, %: SO_4^{2-} – 1,5–3; Mg^{2+} – 8–9; K^+ – 0,05–0,1; $\text{Na}^+ \approx 0,1$. Содержание сульфат-иона в карналлите, используемом для производства металлического магния, должно быть не более 0,035 % (в пересчете на CaSO_4 – не более 0,05 %), MgCl_2 – не менее 31 %, NaCl – не более 5 %, свободной H_2O – не более 3 %, несвязанного KCl – не более 5 % [2].

В растворе сульфат-ион находится в форме сульфатов калия и магния. Процесс обессульфачивания заключается в переводе сульфат-иона из растворимой формы в нерастворимую. При добавлении в раствор иона кальция образуется труднорастворимый осадок сульфата кальция.



Степень очистки хлормагнезовых растворов от сульфат-ионов вычисляли по формуле:

$$\alpha = 100 (C_{\text{н}} - C_{\text{к}}) / C_{\text{н}},$$

где $C_{\text{н}}$ – начальная концентрация сульфат-иона в исходном растворе, %; $C_{\text{к}}$ – концентрация сульфат-иона в очищенном растворе, %.

Изучено влияние температуры и времени проведения процесса, концентрации хлормагнезовых растворов и раствора осадителя – хлорида кальция на степень очистки хлормагнезовых растворов от сульфат-ионов. Процесс химического осаждения сульфат-иона из хлормагнезовых растворов изучали в термостатируемом реакторе с мешалкой. В реактор помещали исходный хлормагнезовый раствор с известным содержанием сульфат-ионов и добавляли необходимое количество раствора хлорида кальция при перемешивании. По окончании опыта осадок отделяли фильтрованием на воронке Бюхнера, взвешивали, для определения влажности сушили в сушильном шкафу при температуре 100 °С до постоянной массы, затем определяли химический состав сухого осадка и фильтрата.

В табл. 1 представлены результаты обессульфачивания рассолов с различным исходным содержанием сульфат-ионов. Концентрация раствора хлорида кальция, используемого для осаждения сульфат-ионов, составляла 23 %. Как видно из таблицы, добавление хлорида кальция в количестве, рассчитанном по стехиометрии, не позволяет достичь требуемой степени обессульфачивания рассолов. Более того, чем меньше содержание сульфат-иона в исходном рассоле, тем больший избыток хлорида кальция от стехиометрии необходим для снижения содержания сульфат-иона до концентрации $\leq 0,035$ %. Так, для 2,0 %-ных растворов необходимо добавлять более чем 30 %-ный избыток хлорида кальция, а для растворов, содержащих 2,6 % сульфат-иона и насыщенных по хлориду магния достаточен 20 %-ный избыток. Однако при одновременном снижении концентрации хлорида магния (третий щелок в табл. 1) степень обессульфачивания снижается. Избыток хлорида кальция увеличивает степень обессульфачивания, но в растворе повышается содержание ионов кальция. Хотя кальций в небольших количествах не мешает процессу электролиза [3], повышение концентрации его ионов в растворе разубоживает раствор по другим катионам,

Таблица 1. Показатели обессульфачивания хлормagneвого рассола с использованием хлорида кальция
Table 1. Indicators of magnesium chloride brine desulfurization using calcium chloride

Расход CaCl ₂	Время перемешивания, мин	t, °C	Раствор, %					
			SO ₄ ²⁻	α, %	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺
Исходный щелок			2,03		8,81		0,06	0,12
Стехиометрия	30	18	0,133	93,45	8,25	0,056	0,06	0,11
110 % от стехиометрии	30	18	0,085	95,82	8,18	0,114	0,06	0,11
120 % от стехиометрии	30	18	0,050	97,52	8,10	0,177	0,06	0,11
130 % от стехиометрии	30	18	0,035	98,27	8,03	0,247	0,05	0,11
Исходный щелок			2,60		8,75		0,15	0,18
Стехиометрия	15	18	0,144	94,48	8,05	0,060	0,16	0,17
Стехиометрия	30	18	0,132	94,94	8,05	0,055	0,16	0,17
Стехиометрия	45	18	0,132	94,94	8,05	0,055	0,16	0,18
Стехиометрия	60	18	0,132	94,94	8,05	0,055	0,16	0,16
110 % от стехиометрии	15	18	0,090	96,54	7,96	0,136	0,15	0,17
110 % от стехиометрии	30	18	0,069	97,36	7,97	0,128	0,14	0,17
120 % от стехиометрии	15	18	0,044	98,29	7,87	0,214	0,13	0,16
120 % от стехиометрии	30	18	0,033	98,74	7,88	0,209	0,14	0,16
Исходный щелок			3,00		8,17		0,15	0,18
Стехиометрия	30	18	0,131	95,63	7,43	0,055	0,14	0,16
110 % от стехиометрии	30	18	0,062	97,93	7,34	0,138	0,13	0,16
120 % от стехиометрии	30	18	0,032	98,95	7,24	0,235	0,13	0,16
Стехиометрия	30	85	0,130	95,67	7,38	0,054	0,14	0,16
110 % от стехиометрии	30	85	0,070	97,68	7,28	0,141	0,13	0,16
120 % от стехиометрии	30	85	0,037	98,77	7,19	0,236	0,13	0,16

к тому же происходит разбавление рабочего щелока раствором хлорида кальция, из-за чего степень обессульфачивания снижается. Поэтому в обессульфаченном растворе необходимо контролировать содержание ионов кальция, не допуская его излишнего увеличения, и минимизировать количество добавляемой с хлоридом кальция воды. Из приведенных данных видно, что для достижения требуемой степени обессульфачивания хлормagneвого раствора достаточной является концентрация иона кальция в конечном растворе $\geq 0,25\%$.

Степень обессульфачивания исходного рассола обусловлена величиной произведения растворимости сульфата кальция, которая составляет $6,26 \cdot 10^{-5}$. Скорость процесса определяется скоростью кристаллизации гипса. Проведены опыты по изучению кинетики осаждения сульфат-ионов из хлормagneвых растворов. После внесения в хлормagneвый раствор хлорида кальция через определенный промежуток времени стеклянной трубкой с фильтрующей насадкой отбирали пробы жидкой фазы для определения содержания сульфат-иона. Показано, что скорость этого процесса достаточно велика. Практически весь сульфат-ион взаимодействует с ионом кальция в течение 10 мин (рис. 1). За 15 мин степень обессульфачивания достигает 98,08 %. Увеличение времени перемешивания суспензии необходимо для установления равновесия в системе и снятия переизбытка в растворе. Таким образом, для завершения реакции достаточно проводить процесс

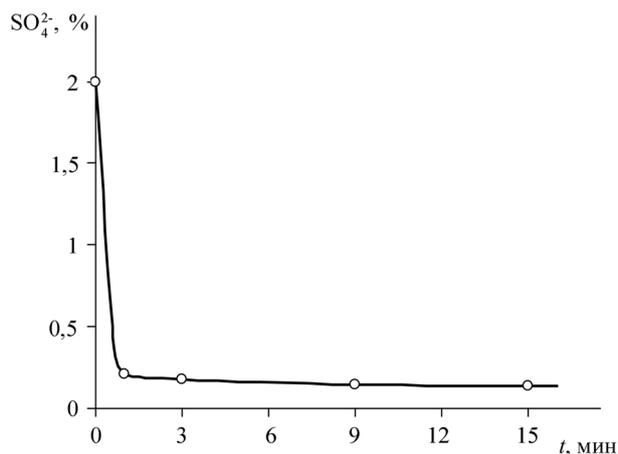


Рис. 1. Кинетика осаждения сульфата кальция из хлормagneвых растворов (исходная концентрация сульфат-иона – 2,0 %) стехиометрическим количеством хлорида кальция (23 %-ный раствор)

Fig. 1. Kinetics of the calcium sulfate precipitation from magnesium chloride solutions (initial sulfate ion concentration – 2.0 %) with a stoichiometric amount of calcium chloride (23 % solution)

обессульфачивания в течение 30 мин. Дальнейшее увеличение времени не повышает извлечение сульфат-иона из раствора.

Повышение температуры раствора до 85 °С (табл. 1) хоть и незначительно, но ухудшает результат обессульфачивания. Даже последующее охлаждение не позволяет достичь той степени обессульфачивания раствора, которая наблюдается при 18 °С. Только выдержанная в течение суток и более после нагрева и охлаждения реакционная смесь приближается по степени обессульфачивания к результатам «холодных» опытов. Из приведенных данных видно, что для осаждения сульфата кальция при повышенной температуре необходимо создавать более высокую остаточную концентрацию хлорида кальция (1,2–1,5 %).

В ходе проведения эксперимента было установлено, что осадки, полученные при разных температурах, но одинаковом расходе хлорида кальция и одинаковых исходных хлормagneйных растворах, имеют различный вид и различаются по массе. Это имеет существенное значение для осветления суспензии отстаиванием в сгустителях.

В зависимости от температурных условий и концентрации раствора образуется полуводный ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) или двухводный ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) сульфат кальция. Осадки, полученные при температуре осаждения ниже 30 °С, состоят из стабильной формы двухводного гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), а осадки, полученные при более высокой температуре, состоят из полуводного гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$). Это связано с тем, что хлорид магния является сильным дегидратирующим агентом. В насыщенном водном растворе сульфата кальция при отсутствии других солей такой переход происходит при температуре 97–98 °С. До этой температуры устойчива двухводная форма гипса, выше – полуводная.

Растворимость CaSO_4 в значительной степени зависит от концентрации хлоридов магния и кальция в растворе. Эта зависимость изображена на рис. 2. Как видно из рисунка, хлорид кальция, как содержащий одноименный ион Ca^{2+} , является выраженным высаливателем для сульфата кальция. При 0 °С увеличение концентрации CaCl_2 от 0 до 20 % приводит к снижению равновесной концентрации CaSO_4 от 0,2 до 0,05 %. Влияние концентрации MgCl_2 на равновесную концентрацию CaSO_4 имеет сложный характер. При 26 °С и увеличении концентрации MgCl_2 в растворе от 0 до 10 % равновесная концентрация сульфата кальция повышается до 0,8 %. Однако при дальнейшем увеличении концентрации хлорида магния растворимость сульфата кальция понижается, и при концентрации хлорида магния 32 % растворимость CaSO_4 составляет 0,1 %. В продуктивных растворах концентрация хлористого магния составляет 26–29 мас.%. Это означает, что растворимость CaSO_4 в этих условиях будет около 0,1–0,2 %, что вполне отвечает технологическим условиям получения карналлита. При этом увеличение концентрации хлорида

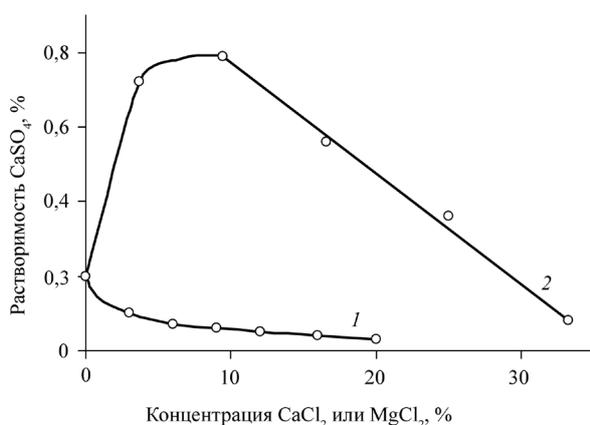


Рис. 2. Зависимость растворимости сульфата кальция от содержания хлоридов кальция (1) и магния (2)

Fig. 2. The dependence of the calcium sulfate solubility of the calcium chloride (1) and magnesium chloride (2) content

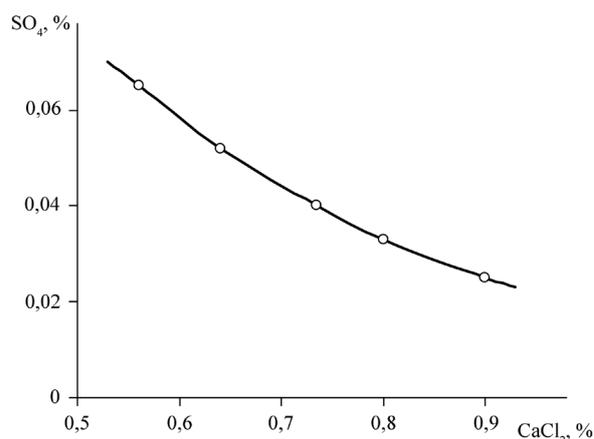


Рис. 3. Зависимость равновесной концентрации SO_4^{2-} (мас.%) от концентрации CaCl_2 (мас.%) в насыщенном по MgCl_2 щелоче при 20 °С

Fig. 3. The dependence of SO_4^{2-} equilibrium concentration (wt. %) on the CaCl_2 concentration (wt. %) in brine saturated with MgCl_2 at 20 °С

кальция в растворе смещает равновесие реакции образования CaSO_4 вправо, ускоряет протекающие реакции и повышает скорость кристаллизации сульфата кальция, что будет также способствовать более глубокой очистке растворов от сульфат-ионов (рис. 3) [4].

Представляло интерес изучить влияние концентрации MgCl_2 в растворе на растворимость сульфата кальция при обессульфачивании раствора хлоридом кальция (табл. 2).

Таблица 2. Влияние состава исходного щелока и расхода хлорида кальция на показатели обессульфачивания хлормagneвых рассолов

Table 2. Influence of the original liquor composition and the calcium chloride consumption on the indicators of magnesium chloride brines desulfurization

Исходный щелок, %		Расход CaCl_2	Щелок, содержание, %		
Mg^{2+}	SO_4^{2-}	От стехиометрии, %	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}
8,71	1,66	130	0,121	8,06	0,096
8,20	1,66	130	0,120	7,59	0,094
7,65	1,66	130	0,128	7,08	0,112
6,9	1,66	130	0,162	6,38	0,180
8,30	0,43	280	0,290	7,88	0,030
7,80	0,43	280	0,295	7,40	0,040
7,40	0,43	280	0,305	7,02	0,060
6,50	0,43	280	0,319	6,16	0,090
8,71	1,66	115	0,081	8,14	0,210
8,71	1,66	130	0,121	8,06	0,096
6,70	0,85	130	0,125	6,42	
6,70	0,85	190	0,287	6,27	0,10
8,30	0,43	160	0,126	8,07	0,109
8,30	0,43	280	0,290	7,88	0,030
6,90	1,66	115	0,046	6,46	0,140
6,90	1,66	145	0,212	6,31	0,090

Как видно из табл. 2, при одинаковых содержании сульфат-ионов и расходе хлорида кальция с увеличением концентрации иона магния в исходном щелоке концентрация сульфатов в обессульфаченном щелоке уменьшается. Это показано на растворах с различным исходным содержанием сульфат-ионов (1,66 и 0,43 %).

Выводы. Показано, что с увеличением насыщения растворов по MgCl_2 степень очистки хлормagneвых рассолов от иона SO_4^{2-} увеличивается. Проведение процесса обессульфачивания в течение 30 мин при комнатной температуре способствует образованию суспензии гипса, состоящую преимущественно из спаянных друз и агрегатов, что улучшает возможность осветления рассола отстаиванием. В зависимости от температуры и концентрации хлормagneвого раствора образуется полуводный сульфат кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) или двухводный ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Для полного осаждения сульфата кальция требуется определенная избыточная концентрация хлорида кальция.

Список использованных источников

1. Исследование процесса разложения карналлита в полиминеральной руде / О. А. Кудина и др. // Инновационные материалы и технологии: материалы междунар. науч.-техн. конф., Минск, 9–11 янв. 2019 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. В. Войтов, И. М. Жарский, А. А. Черник. – Минск, 2019. – С. 323.
2. Карналлит обогащенный. Технические условия: ГОСТ 16109-70. – Введ. 1971-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 1999. – 12 с.
3. Косвинцев, О. К. Разработка и совершенствование технологии переработки карналлитовых руд: дис. ... канд. техн. наук : 05.17.01 / О. К. Косвинцев. – Пермь, 1998. – 163 с.
4. Байгенженов, О. С. Теоретическое обоснование и разработка технологии получения синтетического карналлита из отходов хризолитового и титаномагневого производства: автореф. дис. ... д-ра философии: 6D070900 / О. С. Байгенженов. – Алматы, 2014. – 97 с.

References

1. Kudina O. A., Smetanina O. V., Potkina T. N., Shevchuk V. V. Investigation of the carnallite decomposition process in polymineral ore. *Innovatsionnye materialy i tekhnologii: materialy mezhdunar. nauch.-tekhn. konf., Minsk, 9–11 yanv. 2019 g.* [Innovative materials and technologies: materials of the international scientific and technical conference, Minsk, January 9–11, 2019]. Minsk, Belarusian State Technological University, pp. 323 (in Russian).
2. State Standard 16109-70. *Carnallite enriched. Technical conditions.* Moscow, Standartinform Publ., 1999. 12 p. (in Russian).
3. Kosvintsev O. K. *Development and improvement of technology for processing carnallite ores.* Perm, 1998. 163 p. (in Russian).
4. Baygenzhenov O. S. *Theoretical substantiation and development of technology for producing synthetic carnallite from chrysolite and titanium-magnesium production wastes.* Almaty, 2014. 97 p. (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

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

Войтенко Анатолий Иванович – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: wotwot@mail.ru

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

Information about the authors

Viacheslav V. Shevchuk – Corresponding Member, 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

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

Anatoli I. Vaitenka – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: wotwot@mail.ru

Olga V. Smetanina – 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: olia23@gmail.com