УДК 661.832(088.8)

К.І. Блажівський, А.М. Кузьо, І.Є. Максимович, Р.Л. Буклів

КОНВЕРСІЯ ХЛОРИДНИХ СОЛЕЙ ЗА УЧАСТЮ НАТРІЙ СУЛЬФАТУ ПІД ЧАС КРИСТАЛІЗАЦІЇ СОЛЕЙ ІЗ ХЛОРИДНО-СУЛЬФАТНИХ РОЗЧИНІВ

Національний університет «Львівська політехніка»

Досліджено взаємодію натрію сульфату з хлоридними солями у розчинах, одержаних після розчинення полімінеральної калійної руди. Встановлено вплив стехіометричної норми Na_2SO_4, температури, концентрації солей на склади твердих і рідких фаз та вихід солей. Показано, що додавання Na_2SO_4 до концентрованих хлоридно-сульфатних розчинів зумовлює кристалізацію продуктів конверсії – натрій хлориду та калій і магній сульфатів. За результатами графоаналітичних досліджень система перебуває у полі кристалізації тенардиту, тому для інтенсифікації процесу реагент доцільно вводити у розчиненому вигляді. Охолодження одержаної системи збільшує вихід продуктів конверсії. При цьому часткове зневоднення розчинів перед охолодженням значно підвищує вихід шеніту. Збільшення кількості Na_2SO_4 на конверсію приводить до зменшення масового відношення Cl^-/Na^+ у маточних розчинах від 1,86 до 1,48, тобто дає змогу досягнути у них еквівалентного відношення зазначених іонів. Це створює сприятливі умови для зв'язування всіх Cl^--іонів розчину у NaCl, а іонів Mg^{2+} у магній сульфат або мінерали, які його містять, і виведенні їх з перероблюваної системи у вигляді окремих продуктів. Одержані результати можуть бути використані для розроблення технологічних процесів перероблення руд без утворення відхідних магнійхлоридних розчинів.

Ключові слова: калійна руда, натрій сульфат, конверсія, кристалізація, галіт, шеніт.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-123-2-71-78

Вступ

Прикарпатське родовище полімінеральних калійних руд є потужним джерелом калійно-магнієвих мінералів хлоридно-сульфатного типу, яке може на сотні років забезпечити сировиною калійну галузь України. Проте багатоманітність і непостійність складу цих руд ускладнює їх перероблення за допомогою простих галургійних технологій. Впроваджена понад 50 років тому в м. Калуші комбінована технологічна схема [1] виявилася малоефективною, складною і енерговитратною, тому калійне виробництво припинило свою роботу.

Одним із вагомих недоліків зазначеної та подібних технологій є утворення в кінці процесу багатотоннажних відходів магнійхлоридних розчинів, що містять значні кількості калію та магнію. Їх утилізація є енерговитратною і суттєво ускладнює технологію. Першопричиною виникнення таких відходів є незбалансований вміст хлоридних і сульфатних мінералів у руді, внаслідок чого після її розчинення утворюються виробничі розчини, що містять надлишок іонів Cl^- щодо іонів Na^+. Під час їх подальшого перероблення на стадіях кристалізації і багатостадійного випаровування відбуваються конверсійні процеси з утворенням шеніту ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$) і натрій хлориду, які переробляють в основні продукти, та магній хлориду, який накопичується у кінцевому розчині. Для стабільної роботи технології частину цього розчину треба постійно виводити з процесу.

Уникнути утворення відхідного магнійхлоридного розчину можна введенням у перероблювану систему натрій сульфату, що дасть змогу зв'язати надлишкові Mg^{2+} і Cl^- у додаткові кількості NaCl та $MgSO_4$, який може входити до складу калійно-магнієвих добрив або бути виділеним як окремий продукт, і, таким чином, зробити технологію безвідходною.

Роботами, виконаними у Калузькому ДП «Науково-дослідний інститут галургії», в основі

© К.І. Блажівський, А.М. Кузьо, І.Є. Максимович, Р.Л. Буклівн, 2019

яких лежить конверсія хлоридовмісних мінералів з мірабілітом $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, показана можливість перероблення руди і накопичених розсолів без утворення відхідних магнійхлоридних розчинів [2–4]. Розроблено технологічний процес [2], у якому мірабіліт вводять у перероблювану систему на стадії підготовки руди, суміш витримують протягом 15...20 діб і подають на стадію розчинення. З одержаного розчину вакуум-кристалізацією відділяють шеніт, який переробляють на безхлоридну калімагнезію, а весь шенітовий розчин повертають на розчинення руди, тому відпадає потреба у випаровуванні надлишкового шенітового розчину. У цьому процесі додавання мірабіліту на початку процесу дає змогу так збалансувати співвідношення між хлоридними і сульфатними солями, що продуктами конверсії є тільки шеніт і натрій хлорид, а надлишковий магній хлорид не утворюється. Така технологія є простою і енергоощадною, проте довготривалою, потребує енерговитрат на перемішування шихти на складі, у ній не передбачено використання натрій хлориду.

Значний інтерес викликає можливість застосування конверсії хлоридовмісних солей з натрій сульфатом в існуючій галургійній технології, а також у відомих технологіях утилізації накопичених розсолів хвостосховищ Калузького та Стебницького калійних виробництв і Домбровського кар'єру, подібних за співвідношенням хлоридних і сульфатних солей до шенітового розчину. Таке удосконалення дало б змогу уникнути утворення відхідних магнійхлоридних розчинів і збільшити вихід калійно-магнієвих добрив і натрій хлориду.

Реалізація конверсії під час перероблення руди теоретично можлива на різних стадіях процесу – розчинення руди, кристалізації шеніту, випаровування надлишкового шенітового розчину. Результати досліджень з розчинення полімінеральної калійної руди у розчині Na_2SO_4 і шенітовому розчині, які супроводжуються розчиненням хлоридних солей та їх конверсією з сульфатними, наведені у роботах [5–7]. Авторами розроблено технологічний процес перероблення руди на основі методу «сульфатного вилуговування» з одержанням насиченого хлоридно-сульфатного розсолу (ХСР) і сульфатного кеку, які переробляють на калійні добрива та NaCl. У цьому процесі ХСР передбачено подавати на стадійне випаровування, аналогічно до комбінованої схеми [1]. При цьому у розсолі вміст іонів Cl^- також є надлишковим стосовно іонів Na^+, що призведе до утворення в кінці процесу відхідного магній хлориду. Так, за масового відношення $Cl^-/Na^+=1,54$, що відповідає їх еквівалентному відношенню, у ХСР, одержаному після розчинення руди у розчині Na_2SO_4, цей показник становив 1,95, а після розчинення у шенітовому розчині – 1,91 [7].

У роботі [8] досліджували конверсію між калій хлоридом і $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ у суміші маточного шенітового і бішофітового розчинів. Проте доданого натрій сульфату було недостатньо для зв'язування надлишкового Cl^- (відношення Cl^-/Na^+ у реакційній суміші становило 5,0) і уникнення утворення відхідного $MgCl_2$.

Нами досліджена можливість здійснення конверсії на стадії випаровування розчинів Калузького хвостосховища № 2 додаванням до них розрахованих кількостей натрій сульфату [9]. Випаровуванням одержаних сумішей до різних ступенів і охолодженням випаруваних розчинів намагалися одержати окремі продукти. Було встановлено, що результатом конверсії стало збільшення виходу NaCl під час випаровування і подальшого охолодження випаруваних розчинів. Надлишковий Na_2SO_4 кристалізувався у вигляді вантгофіту $MgSO_4 \cdot 3Na_2SO_4$ під час випаровування і тенардиту Na_2SO_4 під час охолодження випареного розчину. Частина Na_2SO_4 залишалася у випаруваному розчині, витісняючи з нього калій та магній сульфати. Водночас, істотного збільшення виходу шеніту чи леоніту і повного зв'язування надлишкового Cl^- іонами Na^+ не спостерігали ані під час випаровування, ані під час охолодження випаруваних розчинів. Мінімальне відношення Cl^-/Na^+, досягнуте в експериментах, становило у гарячому випаруваному розчині 1,68, а в охолодженому маточному розчині – 1,78 [9].

Отже, результати досліджень, виконаних попередніми авторами і нами, показали, що введенням натрій сульфату у перероблювану систему на стадіях розчинення руди, після кристалізації шеніту і випаровування хлоридно-сульфатних розчинів складно уникнути утворення відхідних магнійхлоридних розчинів.

У цій роботі вивчали можливість здійснення конверсії хлоридних солей з натрій сульфатом на стадії кристалізації солей із розчинів, одержаних після розчинення руди.

Експериментальна частина

Для досліджень використали два зразки каїніто-лангбейнітової руди Стебницького родовища (табл. 1).

У першій серії досліджень подрібнену руду 1 фракції −5+3 мм розчиняли у воді за темпера-

Таблиця 1

Склад руд Стебницького родовища для досліджень

Зразок	Вміст у руді, мас. %							
	K^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	н.з.	H_2O
Руда 1	8,14	13,96	4,58	0,99	24,39	26,65	7,22	14,06
Руда 2	8,71	13,37	5,46	0,58	26,26	26,40	10,18	9,04

тур 20 і 50^{0}С і співвідношень твердої і рідкої фаз Т:Р=1:1,2 і 1:1,5 протягом 15 хвилин. Одержані розчини відділяли фільтруванням, додавали до них розраховані кількості кристалічного Na_2SO_4 (44 і 140% від стехіометричної норми) і перемішували протягом 30 хв. Після цього суспензії охолоджували до 20^{0}С, розділяли на вакуум-фільтрі і виконували повний аналіз рідких та твердих фаз. Стехіометричну норму Na_2SO_4 для конверсії у цих дослідах визначали за його кількістю, потрібною на реакцію з каїнітом $KCl{\cdot}MgSO_4{\cdot}3H_2O$ – основним хлоридовмісним калійно-магнієвим мінералом, вміст якого у руді 1 становив 20,7%. За температури 20^{0}С очікували протікання конверсії за рівнянням:

$$2KCl{\cdot}MgSO_4{\cdot}3H_2O+Na_2SO_4+7H_2O=$$
$$=K_2SO_4{\cdot}MgSO_4{\cdot}6H_2O+2NaCl+MgSO_4{\cdot}7H_2O,$$

а за температури 50^{0}С замість шеніту і епсоміту передбачали утворення леоніту $K_2SO_4{\cdot}MgSO_4{\cdot}4H_2O$ та магнію сульфату гексагідрату $MgSO_4{\cdot}6H_2O$.

У наступних дослідах використали руду 2, вміст каїніту у якій становив 38,6%. Для інтенсифікації розчинення руду подрібнили на кульовому млині до розмірів −0,25 мм і розчиняли у воді при співвідношенні Т:Р=1:1,2 та температурі 70^{0}С. Одержані гарячі розчини відділяли фільтруванням, додавали до них розраховані кількості Na_2SO_4 у твердому або розчиненому вигляді і перемішували протягом 15...30 хв за температури 70^{0}С. Якщо внаслідок конверсії утворювалася тверда фаза, то її відділяли і аналізували. Одержані розчини охолоджували до 20^{0}С і витримували за цієї температури протягом 30 хв, а потім суспензії розділяли на вакуум-фільтрі, зважували сольові осади і маточні розчини та аналізували їх. Стехіометричну норму натрій сульфату на конверсію із хлоридними солями у цій серії досліджень розраховували за вмістом хлорид-іонів розчину після розчинення руди, не зв'язаних із іонами натрію.

Склади рідких і твердих фаз у дослідах визначали за відомими методами: K^+ і Na^+ – полуменево-фотометричним; Mg^{2+} і Ca^{2+} – комплексонометричним; Cl^- – меркурометричним; SO_4^{2-} – за різницею еквівалентів катіонів та аніонів. За результатами хімічних аналізів і зважувань розраховували мінеральні склади сольових осадів та матеріальні баланси конверсій, визначали виходи сольових осадів (%): за масою – як відношення маси осаду до маси початкової суміші; за NaCl і за K^+ – як відношення мас відповідно NaCl і K^+ в одержаному осаді до мас цих же компонентів у початковій суміші.

Аналіз процесів конверсії хлоридних мінералів із натрій сульфатом та кристалізації солей із насичених розчинів здійснювали з використанням рівноважних діаграм системи K^+, Mg^{2+}, $Na^+ \| Cl^-$, SO_4^{2-}, H_2O, наведених у роботах [7,10].

Результати та їх обговорення

Одержані результати першої серії досліджень (досліди 1 і 2, табл. 2) показали фактичну відсутність конверсії каїніту і натрій сульфату в досліджуваних умовах незалежно від вмісту солей у початковому розчині, температури проце-

Таблиця 2

Вплив умов конверсії на склад одержаних рідких і твердих фаз

№ досліду	Умови розчинення руди		Кількість Na_2SO_4 відносно стехіометрії, %	Назва фази	Склад фази, мас. %					
	Т:Р	t, ^{0}С			K^+	Na^+	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	H_2O
1	1:1,5	20	140	Розчин P_1	2,11	8,62	0,92	10,19	10,46	67,68
				Осад O_1	0,09	31,54	0,04	0,25	65,83	2,26
2	1:1,2	50	44	Розчин P_2	2,95	8,44	1,21	12,49	9,11	65,81
				Осад O_2	0,10	29,41	0,05	0,34	61,31	8,79
3	1:1,2	70	165	Розчин P_3	3,61	7,49	2,31	13,00	11,63	61,96
				Осад O_3	0,55	30,04	0,52	10,10	51,82	6,97
4	1:1,2	70	50	Розчин P_4	3,50	8,05	2,08	13,03	11,70	61,64
				Осад O_4	1,32	33,75	0,89	51,56	5,82	6,66

су і кількості доданого Na_2SO_4.

Внесений на конверсію Na_2SO_4 розчинився частково і після охолодження суміші, в основному, залишився у твердій фазі (осади O_1 і O_2). Кристалізацію солей, які мали б утворитися внаслідок конверсії відповідно до наведеного вище рівняння реакції, не спостерігали. Відсутність кристалізації була зумовлена також недостатньою насиченістю початкових розчинів, тому для решти дослідів створили умови її збільшення.

У наступних дослідах намагалися зреалізувати конверсію за вищої температури у насичених розчинах після розчинення руди 2 з більшим вмістом каїніту. У досліді 3 після внесення кристалічного натрій сульфату і перемішування суміші протягом 15 хв за температури 70^0C спостерігали неповне розчинення доданого реагенту. Тому для продовження процесу вирішили додати ще одну порцію Na_2SO_4, але у розчиненому вигляді. Після цього продовжували перемішувати суміш протягом 30 хв. Одержану гарячу суспензію розділили на вакуум-фільтрі, зважили та проаналізували рідку і тверду фази. Як показали результати аналізу сольовий осад O_3 (табл. 2) складався, в основному, з натрій сульфату і хлориду. У перерахунку на мінеральний склад осад містив (мас.%): тенардиту 72,84; галіту 16,65; леоніту 2,58 і $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ 3,29. Отже в цих умовах конверсія частково відбувалася уже в гарячому розчині, оскільки у твердій фазі поряд з надлишковим Na_2SO_4 кристалізувалися продукти конверсії – галіт, леоніт і $MgSO_4 \cdot 6H_2O$. У наступному досліді до гарячого розчину після розчинення руди додавали лише розчинений натрій сульфат у меншій кількості – 50% від стехіометрії (дослід 4). В результаті одержали осад, який містив (мас.%): галіту 85,00; леоніту 6,19; $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ 4,51; тенардиту 0,96. Тобто у цьому досліді основна частина внесеного Na_2SO_4 прореагувала, внаслідок чого осад складався практично з продуктів конверсії. Водночас місткість гарячих розчинів за хлоридними і сульфатними солями висока, тому продукти конверсії залишалися у рідкій фазі. Для їх повнішого виділення потрібно охолоджувати одержані розчини.

Для графічного аналізу виконаних досліджень використали прямокутну рівноважну діаграму системи K^+, Mg^{2+}, $Na^+ \parallel Cl^-$, SO_4^{2-}, H_2O за температури 75^0C, до якої наближалися умови наших експериментів. За хімічними складами початкових розчинів після розчинення руди і складами маточних розчинів, із яких кристалізувалися солі в процесі конверсії, розрахували еквівалентний вміст іонів K^+, Mg^{2+} і SO_4^{2-} та еквівалентні індекси x і y як відношення еквівалентних кількостей відповідно SO_4^{2-} і Mg^{2+} до суми еквівалентних кількостей K^+ (подвоєної) та Mg^{2+} [10]. За одержаними результатами на діаграму нанесли фігуративні точки, які відповідали вказаним розчинам (рис. 1).

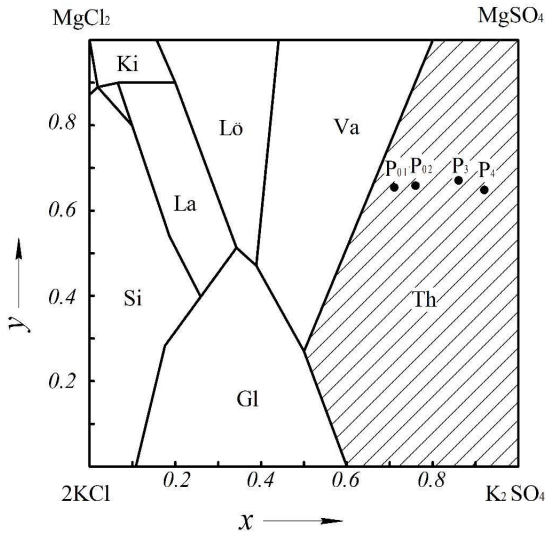

Рис. 1. Система K^+, Mg^{2+}, $Na^+ \parallel Cl^-$, SO_4^{2-}, H_2O за температури 75^0C: Th – тенардит; Va – вантгофіт; Gl – глазерит; Lц – левеїт; La – лангбейніт; Si – сильвін; Ki – кізерит

З'ясувалося, що склади початкових розчинів після розчинення руди у воді (точки P_{01}, P_{02}) перебувають у полі кристалізації тенардиту (заштрихована ділянка). Це пояснює складність розчинення доданого Na_2SO_4 і домінування процесу його кристалізації із таких систем. Зазначене відбувається під час «сульфатного вилуговування» руди, внаслідок чого утворюється сульфатний кек [5]. У наших дослідах часткове розчинення кристалічного натрій сульфату у початкових розчинах відбувалося завдяки їх недостатньому насиченню. Решта реагенту залишалася у твердій фазі, не вступаючи у взаємодію. Після додавання на конверсію розчиненого Na_2SO_4 у твердих фазах стали домінувати продукти конверсії, особливо NaCl, вміст якого був найбільшим ще у початковому розчині. Хоча фігуративні точки, які відповідали маточним розчинам P_3 і P_4, також перебували у полі кристалізації тенардиту, в осади випадали калій та магній сульфати.

У подальших дослідженнях до гарячих роз-

чинів після розчинення руди додавали розраховані кількості Na_2SO_4, розчиненого у воді, і перемішували за температури 70°С для здійснення конверсії і випаровування доданої з реагентом води. Після цього розчини охолоджували до 20°С і витримували за такої температури протягом 30 хв. Утворені сольові осади відділяли на вакуум-фільтрі, зважували та аналізували рідкі і тверді фази. У частини дослідів (K_7, K_8, K_{10}) кількість води, яка випарувалася, була на 10...15% більшою від доданої з Na_2SO_4, що істотно вплинуло на вихід і склад одержаних осадів. Результати цих досліджень наведені в табл. 3.

Як видно з одержаних результатів, збільшення кількості Na_2SO_4 на конверсію не приводить до радикальних змін у складах маточних розчинів – дещо зменшується вміст K^+ та Mg^{2+} і збільшується вміст Na^+. Водночас, у розчинах спостерігається істотне зменшення відношення Cl^-/Na^+ – від 1,86 у досліді без додавання реагенту до 1,48 у досліді із додаванням 103% Na_2SO_4 відносно стехіометрії. Таким чином, цей показник зрівнюється і навіть стає меншим, ніж таке ж відношення у молекулі NaCl, яке становить 1,54. Отже, одержані результати підтвердили можливість вирівнювання еквівалентного вмісту Na^+ і Cl^- у хлоридно-сульфатних розчинах додаванням до них натрій сульфату. Це створює передумови для зв'язування всіх Cl^--іонів у NaCl і виведення його з перероблюваної системи у вигляді продукту. Відповідно весь надлишковий Mg^{2+} зможе перейти у магній сульфат або мінерали, що його містять.

Для повнішого оцінювання впливу кількості Na_2SO_4, використаного на конверсію, хімічні склади одержаних осадів перерахували на ймовірні мінеральні (табл. 4).

Результати розрахунку показали, що основними мінералами, які кристалізувалися під час охолодження проконвертованих розчинів, були галіт і шеніт. Вміст галіту був значним (38%) навіть в осаді, одержаному без додавання Na_2SO_4, що зумовлено насиченням початкових розчинів за NaCl. Після додавання натрій сульфату вміст галіту різко зростав (до 89%) за рахунок кристалізації конверсійного NaCl. Найбільше шеніту утворилося у досліді без додавання Na_2SO_4 і в дослідах, де кількість випаруваної під час перемішування води, була дещо більшою за додану з реагентом. Це свідчить про настання більшого пересичення за сульфатами у таких розчинах після охолодження, на відміну від інших, де домінувало висолювання сульфатами натрій хлориду. В усіх дослідах у твердій фазі за розрахунками були присутні домішки тенардиту, а в досліді K_1 ще й астраханіту $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$.

Графічний аналіз результатів цих досліджень за рівноважною діаграмою системи K^+,

Таблиця 3

Вплив кількості Na_2SO_4, доданого на конверсію, на склад рідких і твердих фаз після охолодження розчину

№ досліду	Кількість Na_2SO_4 відносно стехіометрії, %	Назва фази	Склад фази, мас.%						
			K^+	Na^+	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	H_2O	Cl^-/Na^+
K_1	165	Осад O_{K1}	5,90	25,29	1,99	38,34	16,03	12,45	
		Розчин P_{K1}	3,60	7,33	2,00	11,98	11,41	63,68	1,63
K_3	103	Осад O_{K3}	0,57	34,78	0,18	49,67	6,81	7,99	
		Розчин P_{K3}	3,48	7,99	1,99	11,80	12,85	61,89	1,48
K_{10}*	82	Осад O_{K10}	10,82	16,95	3,23	23,70	29,38	15,92	
		РозчинP_{K10}	3,61	7,52	1,96	12,43	11,06	63,42	1,65
K_4	68	Осад O_{K4}	0,81	35,92	0,39	53,84	4,66	4,38	
		Розчин P_{K4}	3,64	7,44	2,09	12,09	11,90	62,84	1,63
K_7*	50	Осад O_{K7}	2,22	33,74	0,66	50,21	7,82	5,35	
		Розчин P_{K7}	3,73	7,70	1,98	12,88	11,06	62,65	1,67
K_{11}	34	Осад O_{K11}	1,00	35,44	0,37	51,94	6,39	4,86	
		Розчин P_{K11}	4,16	6,92	2,10	11,88	11,78	63,16	1,72
K_8*	22	Осад O_{K8}	1,91	33,17	0,59	50,53	5,54	8,26	
		Розчин P_{K8}	4,22	7,10	2,45	12,69	12,51	61,03	1,79
K_6	10	Осад O_{K6}	0,86	35,61	0,27	52,81	5,00	5,45	
		Розчин P_{K6}	3,88	7,31	2,06	13,38	10,05	63,32	1,83
K_0	0	Осад O_0	11,43	16,09	3,48	23,29	29,88	15,83	
		Розчин P_0	3,96	7,00	2,29	13,02	10,90	62,83	1,86

Примітка: * – досліди, у яких кількість випаруваної води була більшою від доданої з Na_2SO_4.

Таблиця 4

Вплив кількості Na_2SO_4, доданого на конверсію, на мінеральний склад осадів

Кількість Na_2SO_4 відносно стехіометрії, %	Назва осаду	Вміст мінералів в осаді, мас.%			
		шеніт	галіт	астраханіт	тенардит
165	Осад O_{K1}	30,4	63,2	2,2	0,4
103	Осад O_{K3}	2,9	81,9	–	8,0
82	Осад O_{K10}	53,5	39,1	–	4,9
68	Осад O_{K4}	4,2	88,8	–	3,1
50	Осад O_{K7}	10,9	82,8	–	3,7
34	Осад O_{K11}	5,2	85,6	–	5,5
22	Осад O_{K8}	9,8	83,3	–	1,3
10	Осад O_{K6}	4,4	87,1	–	4,3
0	Осад O_0	57,6	38,4	–	3,1

Mg^{2+}, $Na^+ \parallel Cl^-$, SO_4^{2-}, H_2O за температури 20^0C показав (рис. 2), що фігуративні точки складів маточних розчинів, які відповідають одержаним осадам, перебувають у ділянці, де сходяться поля кристалізації глазериту $Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$, астраханіту і тенардиту, і яка перебуває на значній відстані від поля кристалізації шеніту. Зі збільшенням кількості натрій сульфату, використаного на конверсію, фігуративні точки зміщувалися праворуч, ще далі від поля кристалізації шеніту. Водночас, у наших дослідах кристалізувалися, головним чином, галіт і шеніт з домішками тенардиту і астраханіту. Отже, мінеральний склад реальних осадів лише частково відповідав складу, прогнозованому за рівноважною діаграмою, що ймовірно пов'язано зі швидкою зміною складу системи без досягнення рівноваги.

На основі матеріальних балансів були розраховані виходи сольових осадів за масою та окремими компонентами (табл. 5).

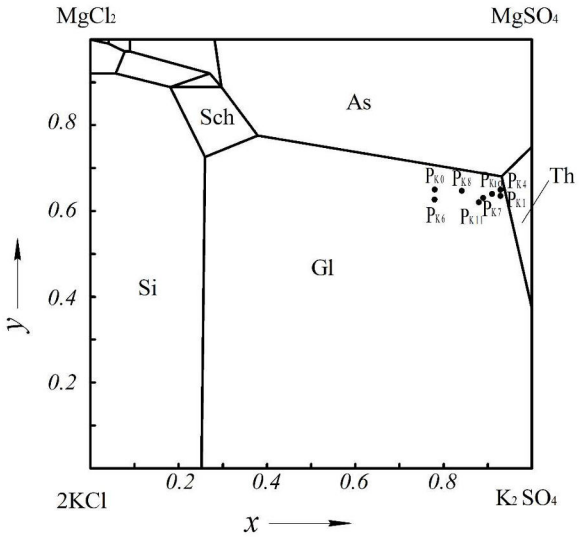

Рис. 2. Система K^+, Mg^{2+}, $Na^+ \parallel Cl^-$, SO_4^{2-}, H_2O за температури 20^0C: Th – тенардит; Gl – глазерит; As – астраханіт; Si – сильвін; Sch – шеніт

Таблиця 5

Вихід осадів після охолодження розчинів залежно від кількості Na_2SO_4

Кількість Na_2SO_4 відносно стехіометрії, %	Назва осаду	Вихід осаду, %		
		за масою	за NaCl	за K^+
165	Осад O_{K1}	2,8	9,4	4,6
103	Осад O_{K3}	2,6	10,2	0,4
82	Осад O_{K10}	4,7	8,9	12,9
68	Осад O_{K4}	2,1	9,1	0,6
50	Осад O_{K7}	2,1	9,0	1,2
34	Осад O_{K11}	2,3	10,6	0,6
22	Осад O_{K8}	2,6	11,8	1,3
10	Осад O_{K6}	1,9	8,9	0,4
0	Осад O_0	4,8	10,1	13,4

Розрахунки показали, що збільшення кількості натрій сульфату, що використовується на конверсію, зумовило збільшення виходу осадів за масою від 1,9 до 2,8%, проте цей показник був меншим, ніж у досліді без додавання Na_2SO_4. У дослідах, де кількість випаруваної води була більшою від доданої разом з Na_2SO_4, особливо у досліді K_{10}, спостерігали стрибкоподібне збільшення виходу за масою внаслідок кристалізації шеніту. Аналогічно до цього змінювався і вихід за K^+. Водночас, вихід за NaCl коливався у межах 9...12% без чіткої тенденції до зростання чи спадання. Із цього можна зробити висновок, що із досліджуваних систем насамперед і найбільшою мірою кристалізувався NaCl, а за більшого концентрування розчину в одержаних осадах значно зростала частка шеніту.

Висновки

Додавання натрій сульфату до хлоридно-сульфатних розчинів, одержаних після розчинення полімінеральної калійної руди, зумовлює конверсійні процеси, в результаті яких відбувається кристалізація, насамперед, натрій хлориду, а також калій та магній сульфатів. Для реалізації конверсії доцільно вводити реагент у розчиненому вигляді, оскільки система перебуває у полі кристалізації тенардиту.

Охолодженням одержаних розчинів можна збільшити вихід продуктів конверсії. При цьому часткове зневоднення розчину перед охолодженням значно збільшує вихід шеніту. У маточних розчинах внаслідок збільшення кількості натрію сульфату, доданого на конверсію, відбувається вирівнювання еквівалентного вмісту іонів Na^+ і Cl^-, що створює передумови для розроблення технологічних процесів перероблення руд без утворення відхідних магнійхлоридних розчинів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Лунькова Ю.Н., Хабер Н.В.* Производство концентрированных калийных удобрений из полиминеральных руд. – К.: Техніка, 1980. – 158 с.

2. *Артус М.І., Костів І.Ю.* Безхлорний шеніт. Перероблення полімінеральних калійних руд шляхом конверсії хлоридних калійних і калійно-магнієвих мінералів із натрій сульфатом // Хімічна промисловість України. – 2014. – № 2 (121). – С.53-57.

3. *Artus M., Kostiv I.* Kinetics of langbeinite conversion into schenite in the presence of mirabilite, sylvine and water // Chemistry and Chemical Technology. – 2014. – Vol.8. – No. 4. – P.455-459.

4. *Хацевич О.М., Артус М.І., Костів І.Ю.* Безхлоридне калійне добриво. Технологія конверсії мірабіліту з калій хлоридом у хлоридмагнієвому розчині // Хімічна промисловість України. – 2015.– № 3 (128). – С.37-42.

5. *Ерайзер Л.М., Іванченко Л.В.* Розробка технології комплексної переробки полімінеральних калійних руд методом сульфатного вилуговування // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Хімія, хімічна технологія та екологія. –2011. – № 65. – С.57-65.

6. *Ерайзер Л.М., Іванченко Л.В.* Робоча діаграма вилуговування полімінеральних руд в сульфатний спосіб // Праці Одеського політехнічного університету. – 2013. – Вип. 3. – С.199-204.

7. *Ерайзер Л.М., Іванченко Л.В.* Перероблення полімінеральних руд Прикарпаття в калійні добрива методом сульфатного вилуговування. – Одеса: Екологія, 2015. – 136 с.

8. *Артус М.І.* Дослідження процесу конверсії натрій сульфату, калій і магній хлориду в середовищі шенітового розчину // Хімічна промисловість України. – 2013. – № 6 (119). – С.3-7.

9. *Блажівський К.І., Максимович І.Є., Кочкодан Х.Я.* Конверсія хлоридних солей з натрію сульфатом під час випаровування хлоридно-сульфатних розчинів // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2017. – № 868.– С.77-82.

10. *Грабовенко В.А.* Производство бесхлорных калийных удобрений. – Л.: Химия, 1980. – 256 с.

Надійшла до редакції 14.11.2018

CONVERSION OF CHLORIDE SALTS WITH THE USE OF SODIUM SULFATE WHEN CRYSTALLIZING SALTS FROM CHLORIDE-SULFATE SOLUTIONS

K.I. Blazhivskyi, A.M. Kuzo, I.E. Maksymovych, R.L. Bukliv *

Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

* **e-mail: roksolyanabukliv@gmail.com**

The reaction of sodium sulfate with chloride salts in the solutions obtained after dissolution of polymineral potassium ore was studied. The effects of Na_2SO_4 stoichiometry, temperature and salts concentration on the solid and liquid phase composition as well as on the salts yield were investigated. The addition of Na_2SO_4 to concentrated chloride-sulfate solutions was shown to provide the crystallization of conversion products, such as sodium chloride, potassium and magnesium sulfates. According to the results of graph-analytical studies, the system was found to be in the crystallization area of the thenardite. Therefore, it is advisable to introduce the reagent in a dissolved form to intensify the process. The cooling of the resulting system increases the yield of conversion products. At the same time, partial dehydration of solutions before cooling significantly increases the yield of the schoenite. An increase in the Na_2SO_4 amount for conversion diminishes the mass ratio of Cl^-/Na^+ in a mother liquor from 1.86 to 1.48, which allows achieving the equivalent ratio of the mentioned ions. This creates favorable conditions for binding all Cl^- ions with the formation of NaCl, and the Mg^{2+} ions in the form of magnesium sulfate or the minerals that contain it, and their removal from the system as individual products. The obtained results can be used for the processing of ores without the formation of waste magnesium chloride solutions.

Keywords: potassium ore; sodium sulfate; conversion; crystallization; halite; shoenite.

REFERENCES

1. Lunkova Yu.N., Khaber N.V., *Proizvodstvo kontsentrirovannykh kaliinykh udobrenii iz polimineralnykh rud* [Production of concentrated potash fertilizers from polymineral ores]. Tekhnika Publishers, Kyiv, 1980. 158 p. (*in Russian*).

2. Artus M.I., Kostiv I.Yu. Bezkhlornyi shenit. Pereroblenn'ya polimineralnykh kaliinykh rud shliakhom konversii khlorydnykh kaliinykh i kaliino-magnievykh mineraliv iz natrii sulfatom [Chloride free shoenite. Processing polymineral potassium ores by conversion of chloride potassium and potassium-magnesium minerals with sodium sulfate]. *Khimichna Promyslovist' Ukrainy*, 2014, no. 2(121), pp. 53-57. (*in Ukrainian*).

3. Artus M., Kostiv I. Kinetics of langbeinite conversion into schenite in the presence of mirabilite, sylvine and water. *Chemistry & Chemical Technology*, 2014, vol. 8, no. 4, pp. 455-459.

4. Khatsevych O.M., Artus M.I., Kostiv I.Yu. Bezkhlorydne kaliine dobryvo. Tekhnologiya konversii mirabilitu z kalii khlorydom u khlorydmagniievomu rozchyni [Chloride free potassium fertilizer. Technology of conversion of mirabilite with potassium chloride in chloride-magnesium solution]. *Khimichna Promyslovist' Ukrainy*, 2015, no. 3(128), pp. 37-42. (*in Ukrainian*).

5. Eraizer L.M., Ivanchenko L.V. Rozrobka tekhnologii kompleksnoiyi pererobky polimineralnykh kaliinykh rud metodom sulfatnogo vylugovuvann'ya [Development of technology for complex processing of polymineral potassium ores by sulfate leaching]. *Visnyk Natsional'nogo Tekhnichnogo Universytetu «KhPI». Khimiya, Khimichna Tekhnologiya ta Ekologiya*, 2011, no. 65, pp. 57-65. (*in Ukrainian*).

6. Eraizer L.M., Ivanchenko L.M. Robocha diagrama vylugovuvann'ya polimineralnykh rud v sulfatnyi sposib [Working diagram of leaching polymineral ores via sulfate way]. *Pratsi Odes'kogo Politekhnichnogo Universytetu*, 2013, no. 3, pp. 199-204. (*in Ukrainian*).

7. Eraizer L.M., Ivanchenko L.V., *Pereroblenn'ya polimineralnykh rud Prykarpatt'ya v kaliini dobryva metodom sulfatnogo vylugovuvann'ya* [Processing of polymineral ores of Prykarpattya into potassium fertilizers via sulfate leaching method]. Ekologiya Publishers, Odesa, 2015. 136 p. (*in Ukrainian*).

8. Artus M.I. Doslidzhenn'ya protsesu konversii natrii sulfatu, kalii i magnii khlorydu v seredovyshchi shenitovogo rozchynu [Investigation of the conversion of sodium sulfate, potassium and magnesium chloride in a medium of shoenite solution]. *Khimichna Promyslovist' Ukrainy*, 2013, no. 6(119), pp. 3-7. (*in Ukrainian*).

9. Blazhivskyi K.I., Maksymovych I.Ye, Kochkodan Kh.Ya. Konversiya khlorydnykh solei z natriyu sul'fatom pid chas vyparovuvann'ya khlorydno-sulfatnykh rozchyniv [Conversion of chloride salts with sodium sulfate during evaporation of chloride-sulfate solutions]. *Visnyk Natsional'nogo Universytetu «Lvivska Politekhnika». Khimiya, Tekhnologiya Rechovyn ta Yikh Zastosuvann'ya*, 2017, no. 868, pp. 77-82. (*in Ukrainian*).

10. Grabovenko V.A., *Proyzvodstvo beskhlornykh kaliinykh udobrenii* [Production of non-chloride potash fertilizers]. Khimiya Publishers, Leningrad, 1980. 256 p. (*in Russian*).