

- Delgadillo, A.R. Badireddy, J.J. Martínez-Sanmiguel, J.F. Contreras-Cordero, G.I. Martinez-Gonzalez, R.I. Sánchez-Nájera, S. Chellam, C. Cabral-Romero // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2016. V. 16. P. 203– 209.
3. Боровикова, Л.Н. Синтез и стабилизация наночастиц висмута в водных растворах / Л.Н. Боровикова, И.В. Полякова, Е.М. Коротких, В.К. Лаврентьев, А.И. Киппер, О.А. Писарев // *Ж. физ. хим.* 2018. Т. 92. № 11. С. 1760–1764.
4. Polyakova, I. Surface molecularly imprinted organic-inorganic polymers having affinity sites for cholesterol / I. Polyakova, L. Borovikova, A. Osipenko, E. Vlasova, B. Volchek, O. Pisarev // *React. and Funct. Polym.* 2016. V. 109. P. 88–98.

УДК 661.832

О.А. Кудина, О.В. Сметанина,
Т. Н. Поткина, В. В. Шевчук
(ИОНХ НАН Беларуси, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ КАРНАЛЛИТА В ПОЛИМИНЕРАЛЬНОЙ РУДЕ

Ранее было изучено растворение карналлитовой руды водой с целью получения хлорида калия [1]. В природе карналлит чаще встречается в составе полиминеральных руд совместно с другими калийно-магниевыми минералами, такими как каинит и кизерит.

Все существующие способы переработки карналлита основаны на большей растворимости хлорида магния по сравнению с растворимостью хлорида калия. Комплексная переработка полиминеральных руд, содержащих хлоридно-сульфатные соли калия, магния и натрия, с целью получения бесхлорного калийного удобрения – сульфата калия, включает стадию разложения карналлита, содержащегося в полиминеральной руде, для удаления хлорида магния.

Получаемый при этом раствор хлорида магния используется для получения металлического магния, а очищенный от хлорида магния хлорид калия с калийно-магниевыми минералами, содержащимися в руде, используется для получения сульфата калия через стадию получения шенита [2].

В связи с этим был изучен процесс разложения карналлитовой составляющей в полиминеральной руде с различным минерологическим составом, с целью получения хлорида калия и

снижения содержания хлорида магния в сырье, подаваемом на стадию получения шенита. Исследования проводили по методу холодного разложения карналлита. При холодном разложении карналлит обрабатывается водой или обратным щелоком без нагревания, в результате чего хлорид магния, входящий в состав карналлита, переходит в раствор, а хлорид калия с калийно-магниевыми минералами из руды выделяется в твердую фазу.

При разложении карналлита из экономических соображений необходимо получать по возможности более концентрированные щелоки, и, следовательно, в процессе разложения стараются приблизиться к наиболее идеальным растворам, в которых содержание хлорида магния составляет 25% [3].

Таким образом, основными технологическими требованиями к процессу растворения являются следующие: конечный щелок должен быть насыщенным по хлориду магния и содержание остаточного карналлита в осадке должно быть минимальным. Содержание других солей в осадке и растворе зависит как от состава исходного сырья, так и от условий растворения.

При определении оптимальных условий разложения необходимо контролировать ряд параметров процесса: температуру, время, расход растворяющего щелока, а также массу образовавшегося осадка (выход продукта) и массу полученного раствора (выход конечного щелока), необходимо иметь полный химический анализ исходного сырья (руды и растворяющего щелока) и конечных продуктов (солевой шлам, насыщенный щелок). Так как солевой состав не обеспечивает реальной картины процесса, необходимо определение минералогического состава разлагаемого сырья и получаемых продуктов.

Минералогический состав полиминеральной руды, поступающей на переработку, представлен каинитом, галитом, карналлитом, кизеритом, а также небольшими примесями сульфата кальция.

Так как в полиминеральной руде содержится каинит, который растворяется в воде, то с целью уменьшения его растворимости при растворении полиминеральных руд используют вторичные хлормагниевые щелоки, разбавленные водой.

Изучено влияние исходной концентрации и расхода растворяющего щелока на процесс выщелачивания карналлита из полиминеральной руды. Расход разлагающего щелока зависит от содержания карналлита в поступающем на переработку сырье.

Разложение осуществляется путем добавления к руде определенного количества 10–20% хлормагниевых щелоков. В отличие от использования воды для разложения карналлита в этом случае происходит более медленное растворение карналлита, и образуются более крупные кристаллы хлорида калия. Количество добавляемого щелока рассчитывается исходя из требования полного перехода хлорида магния в раствор с учетом выделяющейся воды из карналлита и с учетом исходной влажности поступающего на разложение сырья.

Как видно из таблицы, при использовании растворяющего щелока в количествах, рассчитанных по стехиометрии, независимо от исходной концентрации, степень разложения карналлита составляет ~95%, при этом остаточное содержание его в осадке – более 9%. Для полного разложения карналлита требуется использование больших расходов выщелачивающего щелока. При этом степень разложения карналлита составляет 98–99%, а содержание его в осадке – 2–3%.

Увеличение расхода выщелачивающего щелока не позволяет получать конечные щелоки с 25%-ным содержанием хлорида магния. Также при этом увеличивается количество хлорида калия, переходящее в раствор, что уменьшает степень извлечения полезного компонента в целевой продукт. С увеличением расхода растворяющего щелока происходит растворение каинита, в фильтрате переходит около 8% исходного каинита, тогда как при использовании теоретически необходимого количества потери каинита составляют лишь 3,5%.

Таблица – Влияние расхода щелока на разложение карналлита в полиминеральной руде (время растворения – 30мин)

Расход рассола, г/100 г руды	Выход осадка, %	Минералогический состав твердой фазы, %				
		CaSO ₄	Галит	Каинит	Карналлит	KCl
<i>исходная руда</i>		0,41	1,42	17,09	78,51	2,57
10 % по MgCl ₂ ; ρ=1118 кг/м ³						
84*	40,35	1,01	0,38	38,40	9,25	50,96
94	38,60	1,06	0,51	40,96	1,55	55,92
15 % по MgCl ₂ ; ρ=1175 кг/м ³						
126*	40,61	1,00	0,41	38,99	9,40	50,20
138	39,20	1,04	0,66	40,03	2,59	55,69
20 % по MgCl ₂ ; ρ=1240 кг/м ³						
251*	40,49	1,01	0,31	39,63	9,02	49,44
270	38,12	1,07	0,56	40,88	1,41	56,08

* - рассчитанный по стехиометрии

Показано, что при выщелачивании карналлита растворами различной концентрации при одинаковой скорости перемешивания прирост концентрации выше при использовании разбавленных растворов (10%-ных по $MgCl_2$), однако конечная степень насыщения этих растворов, достигаемая в течение 30 мин, практически одинаковая при использовании высоко- и среднеконцентрированных растворов (20 и 15%-ных по $MgCl_2$ соответственно). Это связано с тем, что соли входящие в состав разлагаемых концентратов, относятся к диффузно растворимым солям. У таких солей коэффициент скорости растворения обратно пропорционален толщине пограничного слоя, а вследствие большой вязкости и плотности концентрированных растворов скорость обтекания раствором частицы замедлена, поэтому требуется большее время для полного разложения карналлита. Увеличение времени разложения (более 30 мин) не приводит к большей степени разложения карналлита, при одинаковых остальных условиях процесса. На содержание ионов магния в конечном щелоке увеличение времени перемешивания оказывается даже отрицательно. Возможно, идет высыпывание магнийсодержащих солей из раствора.

Температура является важным фактором, определяющим процесс растворения. От нее зависит концентрация насыщения, вязкость и плотность полученных растворов. С повышением температуры содержание магния в конечном щелоке увеличивается, но охлаждение в процессе фильтрации растворов, полученных после выщелачивания, до температуры окружающей среды сопровождается кристаллизацией карналлита. Это наблюдалось в растворах, полученных при использовании для выщелачивания раствора, содержащего 20% хлорида магния. При охлаждении растворов, ненасыщенных по хлориду магния, кристаллизуется хлорид калия с примесью хлорида натрия.

Конечный щелок требуемой концентрации (25% по хлориду магния) получается лишь в случае избытка соли или недостатка растворяющего щелока по отношению к теоретическому количеству. Степень разложения карналлита в этом случае составляет 90-95%.

Время взаимодействия компонентов в процессе разложения 30 минут является оптимальным, т.к. при меньшем времени растворения не происходит полного перехода хлорида магния в раствор, а при большем времени возрастают тепловые и эксплуатационные расходы, не приводя к существенному улучшению технологических показателей процесса.

Проведение процесса разложения при повышенной температуре не целесообразно, так как это не приводит к улучшению

технологических показателей процесса. Преимуществом холодного разложения карналлитовой составляющей является простота и легкость поддержания равномерного режима на производстве.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крутько, Н.П. Холодное разложение карналлитовых руд / Н.П. Крутько, В.В., Шевчук, Т.Н. Поткина // Известия НАН Беларуси. Сер. хим. наук. –2018 . – № 2. – С. 231–237.
2. Гончарик, И.И. Получение сульфата калия путем конверсии хлорида калия и сульфата магния / И.И.Гончарик и др. / ЖПХ 2014. Т.87. Вып.12. с. 1719–1722
3. Переработка природных солей и растворов. Справочник. Под ред. И.Д. Соколова. Л.: Химия. 1985. – 208 с.

УДК 543.544.43.

И.С. Куликова, В.М. Пожидаев, Е.Б. Яцишина.
(НИЦ КИ, г. Москва)

ИССЛЕДОВАНИЕ БАЛЬЗАМИРУЮЩИХ СМОЛ ДРЕВНЕЕГИПЕТСКИХ МУМИЙ НА НАЛИЧИЕ БИТУМА В ИХ СОСТАВЕ МЕТОДОМ ГХ-МС

Обряд мумификации покойного был известен в Египте с очень древних времён. Наиболее ранние искусственно мумифицированные тела – это находки из раннединастических (около 3000 г до н. э.) некрополей Абидоса, Саккара и Тархана.

В современной литературе представлено достаточно примеров исследования составов, применяемых в процессах мумификации, идентифицированных с помощью инструментальных методов физико-химического анализа, подтверждающих использование веществ, которые упоминались в древних описаниях. В разные периоды Древнего Египта для бальзамирующих составов использовали большое число веществ органической природы: пчелиный воск, природный битум, деготь, смолы хвойных пород деревьев, животные жиры, растительные масла, а также ароматические масла некоторых растений.

Одним из ключевых моментов в изучении смоляных покрытий древних Египетских мумий является разработка методов идентификации использования битума в составах для бальзамирования и определение его географического происхождения.