

Міністерство освіти і науки України
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ОДЕСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"
Інститут хімічних технологій та фармацевтики

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ
з курсу
"Спецкурс мінеральних добрив та солей"
для здобувачів вищої освіти за спеціальністю
161 – Хімічні технології та інженерія

Затверджено на засіданні кафедри ХТ
Протокол № 1 від 04.01.2022 р.

Одеса: ОП, 2022

Конспект лекцій з курсу "Спецкурс мінеральних добрив та солей" для здобувачів вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія / Уклад.: Л.В. Іванченко, В.Я. Кожухар, Національний ун-т "Одеська політехніка". – Одеса, 2022. – 48 с.

Укладачі: Іванченко Л.В., к.т.н, доцент,
Кожухар В.Я., д.т.н., професор,

Л.В. Іванченко, В.Я. Кожухар. Конспект лекцій з курсу "Спецкурс мінеральних добрив та солей". В конспекті лекцій наведено технологію одержання безхлоридних калійних добрив із широким використанням методу фізико-хімічного аналізу п'яти компонентної "морської" системи Na^+ , K^+ , Mg^{2+} // SO_4^{2-} , Cl^- , H_2O і її підсистем для обґрунтування раціональних технологічних параметрів, а також з перспективи розвитку технологій перероблення полімінеральних руд Прикарпаття. Конспект лекцій призначено для здобувачів другого (магістерського) рівня вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія

ЗМІСТ

1 МІНЕРАЛЬНА СИРОВИНА ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА КАЛІЙНИХ ДОБРИВ	3
1.1 Роль калійних добрив і завдання поновлення їх виробництва	3
1.2 Характеристика сировинної бази і товарної продукції	4
2 ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ОСНОВ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ПМР	7
2.1 Діаграми фазових рівноваг у хімічній технології	7
2.2 Методи графічного відображення діаграм стану багатокомпонентних систем	8
2.3 Діаграма розчинності п'ятикомпонентної системи K^+ , Na^+ , Mg^{2+} SO_4^{2-} , Cl^- , H_2O	8
2.3.1 Діаграма сольового складу	9
2.3.2 Ізотерми розчинності	9
2.3.3 Фізико-хімічні та технологічні особливості діаграми розчинності	12
2.4 Аналіз основних процесів галургійної схеми перероблення руди	13
2.4.1 Вилуговування руди і кристалізація шеніту	13
2.4.2 Розкладання шеніту	13
2.4.3 Залежність складу продукції від складу сировини	17
2.4.4 Перероблення надлишкового шенітового маточника	18
3 МЕТОДИ ПРОМИСЛОВОГО ПЕРЕРОБЛЕННЯ КАЛІЄВМІСНОЇ СИРОВИНИ. ФЛОТАЦІЙНИЙ СПОСІБ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ПМР	19
3.1 Методи промислового перероблення калієвмісної сировини	19
3.1.1 Теплові і нетеплові методи	19
3.1.2 Застосування мінеральних кислот	21
3.1.3 Застосування органічних розчинників	21
3.1.4 Комбінований спосіб перероблення полімінеральної руди	21
3.2 Фізико-хімічні основи флотації	23
3.3 Флотаційний спосіб перероблення ПМР	25
3.4 Флотаційне розділення галіто-лангбейнітного залишку, що утворюється під час галургійного перероблення ПМР	25
4 ГАЛУРГІЙНИЙ СПОСІБ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ПМР	28
4.1 Розчинення полімінеральної руди	28
4.2 Освітлення насиченого розчину і протитечійне промивання глинясто-сольового шламу ..	31
4.3 Охолодження насиченого розчину і кристалізація шеніту	32
4.4 Водне розкладання шеніту з утворенням калій сульфату	33
4.5 Фільтрація і сушіння продуктів	35
4.6 Регенерація солей з надлишкового маткового розчину	36
4.6.1 Перша стадія випаровування з одержанням повареної солі	37

4.6.2 Друга стадія випаровування з одержанням штучного каїніту	37
4.6.3 Знесульфачення каїнітового розчину	38
4.6.4 Третя і четверта стадії випаровування	38
4.7 Перероблення хлормагнієвого луку	39
5 КОМБІНОВАНИЙ СПОСІБ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ПМР КАЛУСЬКОГО РОДОВИЩА	40
6 УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ПМР	43
6.1 Шенітизація лангбейніту	43
6.2 Каїнітизація лангбейніту	43
6.3 Методи "повного розчинення"	44
6.3.1 Швидкісне відмивання галіту водою з ГЛЗ	44
6.3.2 "Повне" розчинення руди водою	44
6.3.3 Сульфатне вилуговування руди	45
КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ	46
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	48

1 МІНЕРАЛЬНА СИРОВИНА ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА КАЛІЙНИХ ДОБРИВ

1.1 Роль калійних добрив і завдання поновлення їх виробництва

Найважливішим народногосподарським завданням України, що вимагає швидкого рішення, є забезпечення сільського господарства мінеральними добривами, у тому числі калійними. Баланс калію в землеробстві України навіть у кращі роки завжди був негативним. Різке скорочення, фактично припинення виробництва та імпорту їх в останні роки негативно позначиться на врожайності, що ще підтримується на певному рівні за рахунок післядії добрив, внесених у ґрунт у попередні роки. Оскільки альтернативи калійним добривам, як і взагалі мінеральним добривам, немає, для ведення збалансованого землеробства необхідно володіти достатньою їхньою кількістю і потрібним асортиментом. При цьому необхідно забезпечити оптимальне співвідношення основних поживних елементів – азоту, фосфору і калію, оскільки диспропорція приводить до неефективного використання кожного з них. Специфічна корисна дія калію полягає ще і у тому, що він поліпшує водний режим, підвищує посухостійкість рослин, перешкоджає нагромадженню нітратів, важких металів і нуклідів.

Потреба України в калійних добривах лише в невеликій мірі покривалася власним виробництвом, але в основному забезпечувалася за рахунок імпорту калій хлориду переважно з Росії та Білорусії. Масштаб імпорту зовсім не виправданий, оскільки в Прикарпатті є власна сировинна база і накопичено промисловий досвід (Калуш, Стебник) виробництва більш цінних з агрохімічного погляду, хоча і більш коштовних калійних добрив у сульфатній формі.

Поновлення та розширення виробництва добрив з вітчизняної сировини на базі існуючих підприємств допоможе задовольнити власні потреби в безхлоридних калійних добривах і поставляти їх на експорт. Це дасть змогу звільнити кошти для закупівлі відсутньої кількості калій хлориду і тим самим повністю забезпечити науково обґрунтовану потребу сільського господарства України у калії, що становить 2400 тис. т K_2O .

Невідкладність поновлення роботи підприємств диктується і екологічною обстановкою, яка установилася в регіоні. В зв'язку з припиненням виробництва добрив та видобутку руди, сховища відходів виробництва, що накопичилися, відкритий кар'єр і спустошення у шахтах швидко заповнюються атмосферними опадами. Вони перетворюють шахти у зони провалів, а кар'єр – у велике солоне озеро, яке засолює ґрунт і ґрунтові води. Сховища заповнені до критичної позначки. Існує загроза руйнування дамби і прориву розсолів у ріку Дністер, як це вже було в 1983 році. У зоні можливого хімічного зараження живе більш 10 млн. чоловік, що становить близько 20 % населення України. Тому місто Калуш оголошено зоною надзвичайної екологічної ситуації.

Поновлення багатотоннажних виробництв вимагає вдосконалення існуючої технології із залученням нових технічних рішень, що дасть змогу забезпечити комплексне безвідходне

перероблення свіжодобутої руди і можливість утилізації твердих і рідких відходів, що нагромадилися.

1.2 Характеристика сировинної бази і товарної продукції

Основним джерелом сировини для виробництва калійних добрив в Україні у наш час служать полімінеральні руди Прикарпаття. В перспективі такою сировиною можуть бути концентровані розчини морських заток, солоних озер та лиманів.

Прикарпатський соленосний басейн простягається смугою від Польщі до Румунії довжиною 280 км і шириною 20...30 км (рис. 1.1). В межах цього басейну виявлено більш 20 родовищ із розвіданим запасом калійних солей 7,8 млрд. т, а в прогнозуванні – більш 10 млрд. тон. Отже, Україна володіє величезною сировинною базою для виробництва сполук калію і може цілком забезпечити не тільки власні потреби у калійних добривах, але і експортувати їх.

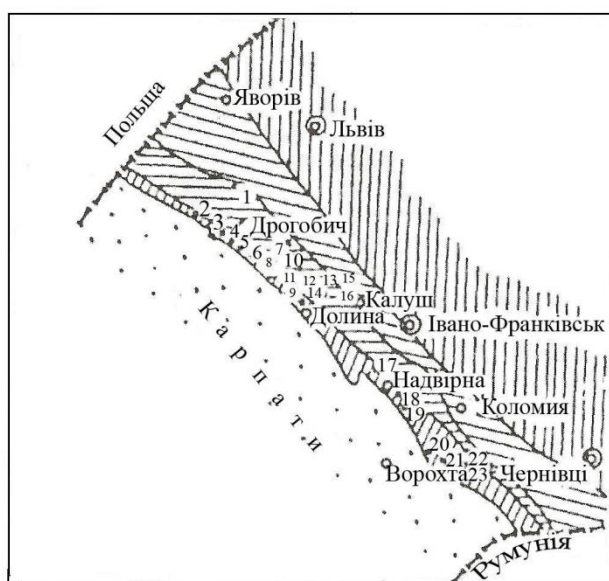


Рис. 1.1 – Схема розміщення калійних родовищ Прикарпаття.

Характерною рисою полімінеральних руд є складний і різноманітний мінералогічний склад. Вони містять натрій, калій, магній, кальцій хлориди і сульфати, які утворюють більше 20 мінералів. Основні з них наведено в табл. 1.1. Крім основних мінералів руда містить домішки рідких і малокларкових елементів. Вони можуть бути джерелом збагачення добрив мікроелементами. Відмінною рисою руд Прикарпаття, у порівнянні з аналогічними закордонними родовищами (Румунія), є строкатість мінералогічного складу (навіть у межах однієї ділянки видобутку) і надзвичайно високий вміст мулисто-піскової фракції, тобто нерозчиненого залишку (н.з.), що досягає 20 % і вище.

Таблиця 1.1 – Основні мінерали полімінеральних руд Прикарпаття

Мінерал	Символ	Формула
Сильвін	Si	KCl
Каїніт	Ka	KCl · MgSO ₄ · 3H ₂ O
Лангбейніт	La	K ₂ SO ₄ · 2MgSO ₄
Полігаліт	Pl	K ₂ SO ₄ · MgSO ₄ · 2CaSO ₄ · 2H ₂ O
Карналіт	Kr	KCl · MgCl ₂ · 6H ₂ O
Шеніт	Sch	K ₂ SO ₄ · MgSO ₄ · 6H ₂ O
Галіт	Ga	NaCl
Бішофіт	Bi	MgCl ₂ · 6H ₂ O

Кізерит	Ki	MgSO ₄ · H ₂ O
Епсоміт	Eps	MgSO ₄ · 7H ₂ O
Ангідрит	Anh	CaSO ₄
Гіпс	–	CaSO ₄ · 2H ₂ O
Глазерит	Gl	3K ₂ SO ₄ · Na ₂ SO ₄
Леоніт	Le	K ₂ SO ₄ · MgSO ₄ · 4H ₂ O
Астраханіт	As	Na ₂ SO ₄ · MgSO ₄ · 4H ₂ O
Арканіт	Ar	K ₂ SO ₄

Найбільш відомими з уведених в експлуатацію родовищ є Стебницьке у Львівській області і Калуш-Голинське в Івано-Франківській області.

Вони представлені каїніто-лангбейнітовими породами, вміст каїніту у яких коливається у межах 12...25 %, лангбейніту – 10...20 %, галіту – 30...40 %. Добре розвіданими і перспективними для перероблення є родовища: Бориславське (каїніто-лангбейнітова руда), Марково-Розсильнянське (лангбейніто-каїнітова руда), Нежуховське (каїніто-кізерітова руда) і Тростянецьке (лангбейнітова руда).

Руди містять 10...30 % глинистих домішок. У вигляді тонких прошарків та укралень міститься також полігаліт (4...10 %). Середній мінералогічний склад руди основних Прикарпатських родовищ наведено у табл. 1.2.

Як видно з приведених даних, основним мінералом є галіт. Це не випадково, оскільки відповідно до теорії генезису сольових родовищ, воно виникло унаслідок евопаризації древніх морів. Сумарний вміст основного компонента – калію, що входить до складу різних мінералів зазвичай не перевищує 10...12 %. Умовно усі ці мінерали можна розбити на 3 групи:

- 1) легкорозчинні (сильвін, каїніт, епсоміт, шеніт, леоніт, карналіт, астраханіт, глазерит, бішофіт, галіт);
- 2) важкорозчинні (лангбейніт, кізерит);
- 3) практично нерозчинні (полігаліт, ангідрит, сінгеніт, гіпс).

Неоднорідність складу руди, порівняно невисокий вміст в ній калію за обмеженої розчинності калієвмісних мінералів, досить значний вміст піськово-мулистої фракції – усі ці фактори суттєво ускладнюють технологію перероблення руди.

Разом з тим, наявність такої багатой та різноманітної сировинної бази дає змогу одержувати різноманітний асортимент товарних продуктів основними з яких є:

1. Калію сульфат. Вміст основної речовини – 46...48 % K₂O; йону Cl⁻ – не більше 3 %. Застосовується як добриво під картоплю, виноград, цитрусові та інші хлорофобні культури.
2. Калімагnezія (K₂SO₄ · MgSO₄) застосовується в сільському господарстві як добриво, переважно в гранульованому вигляді. У перерахуванні на суху речовину вміст K₂O має бути не менше 28 %, йону хлору – не більше 15 %.
3. Кухонна сіль харчова та технічна. Вміст основної речовини повинний бути не менше 96 %, KCl – не більше 1,5 %, магнею – не більше 0,5 %, н.з. – не більше 1 %.
4. Магнею хлорид рідкий (карналітовий розчин) – прозорий або слабкомутний розчин, використовується для одержання металевого магнею і хлору електролізом.

До цього часу накопичений великий досвід промислової експлуатації виробництва калійних добрив.

Для поновлення виробництва добрив на новому рівні за безвідхідною технологією перероблення руди необхідно розглянути накопичений промисловий досвід роботи існуючих підприємств в поєднанні з можливостями нових фізико-хімічних досліджень і технологічних розробок.

Таблиця 1.2 – Мінералогічний склад (мас. %) полімінеральних руд Прикарпаття

Мінерал	Родовища									
	Калуш-Голинське				Стеб- ницьке	Борис- лавське	Марково-Розсильнянське		Нежу- хівське	Трос- тянець- ке
	Кар'єри						Кар'єри			
	Голинь	Сивка Калуська	Домброво	Пійло	Розсільна	Марково				
Каїніт	26,17	23,18	17,07	13,41	15,98	21,99	18,56	9,21	26,97	2,59
Лангбейніт	3,20	2,45	16,04	5,53	10,95	11,86	13,41	24,20	6,99	24,16
Сильвін	8,80	9,01	4,36	9,76	4,44	2,18	3,70	2,58	5,14	3,44
Полігаліт	4,40	4,86	7,24	5,67	6,33	10,82	7,74	8,40	4,16	9,50
Галіт	38,60	39,45	27,67	35,31	35,78	22,76	28,71	29,63	33,47	30,10
Шеніт	0,80	0,52	2,39	0,85	0,30	0,67	0,68	2,33	0,01	2,83
Леоніт	-	-	-	-	-	1,23	0,20	0,79	0,22	-
Кізєрит	3,10	2,84	6,82	7,08	4,00	3,34	7,12	2,70	10,72	6,73
Епсоміт	0,20	0,02	0,42	-	3,50	1,36	2,77	4,51	-	2,63
Карналіт	1,59	0,76	0,17	0,43	0,20	0,07	-	-	0,11	-
Глазерит	-	-	0,21	-	-	0,42	-	-	-	-
Астраханіт	-	-	0,42	-	-	0,14	-	-	-	-
Тенардит	-	-	0,54	-	-	-	-	-	-	-
Мірабіліт	-	-	0,10	-	-	-	-	-	-	-
Ангідрит	1,20	1,73	0,34	2,14	-	0,87	0,68	0,83	1,20	0,30
Гіпс	0,02	-	0,09	-	-	0,02	-	-	-	-
Левеїт	-	-	-	-	-	0,02	-	-	-	-
Глинисті домішки	10,60	13,09	14,84	17,34	16,84	18,97	14,00	13,71	8,97	15,45

2 ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ОСНОВ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ПМР

2.1 Діаграми фазових рівноваг у хімічній технології

Теоретичною основою технології сольових виробництв є метод фізико-хімічного аналізу, особливо та його частина, яка пов'язана з вивченням діаграм фазових рівноваг і їх застосуванням для графічного відображення технологічних процесів. Аналіз фазових діаграм дає змогу порівняння можливих шляхів здійснення процесу, виявлення сутності фізико-хімічних перетворень, що при цьому протікають, вибрання раціонального способу його реалізації, виконання технологічних розрахунків.

Незважаючи на різноманіття методів розв'язання технологічних завдань за допомогою діаграм усі вони ґрунтуються на декількох загальних правилах.

Правило фаз – основний закон фізико-хімічного аналізу, що встановлює зв'язок між числом компонентів – K , числом фаз – Φ та числом ступенів свободи (варіантності) – C в рівноважній гетерогенній системі. У термодинамічній системі, на яку із зовнішніх факторів діють тільки температура і тиск, згідно із правилом фаз:

$$\Phi + C = K + 2, \quad (2.1)$$

де цифра 2 означає число зовнішніх факторів – температура T і тиск P .

Правило фаз дає змогу раціонально класифікувати термодинамічні системи на підставі визначальних його величин, установити загальні закономірності та умови, за яких дана система може перебувати в рівновазі, визначити для кожної системи варіантність (число незалежних параметрів), установити співвідношення між числом незалежних компонентів і числом співіснуючих фаз.

Кількісну характеристику системи та окремих фаз дають правило з'єднувальної прямої і правило важеля. Згідно із правилом з'єднувальної прямої фігуративна точка системи і фігуративні точки двох складових її частин (комплексів) лежать на одній прямій. Можна дати інше, еквівалентне першому формулювання цього правила: відрізок, що з'єднує на діаграмі фігуративні точки двох комплексів, є геометричним місцем усіх фігуративних точок системи, які можуть бути утворені із цих комплексів. Згідно із правилом важеля, що інакше зветься правилом центра ваги, кількості двох комплексів, що утворюють систему, оберненопропорційні довжинам відрізків, укладених між фігуративними точками комплексів і фігуративною точкою системи.

Основні процеси галургійних виробництв здійснюють найчастіше у водно-сольових розчинах і суспензіях. Для них першорядне значення мають діаграми розчинності, що є частиною загальної діаграми стану – ліквідусу системи. Область нижче солідуса використовується рідше – для аналізу твердофазних процесів. За необхідності залучаються дані за пружності пари, щільності, в'язкості та інших властивостей.

Фізико-хімічні діаграми дають змогу найбільш наочно відобразити і провести аналіз технологічних процесів. Для цього, користуючись правилом з'єднувальної прямої, на діаграму наносять промені, що відображають послідовність і характер процесів та операцій на різних стадіях перероблення сировини в товарний продукт. Типовими є промені розчинення-кристалізації, змішування-розділення, абсорбції-десорбції, випарювання, сушіння та ін. Робоча діаграма дає змогу визначити склад комплексів, що утворюють переробляему систему на кожній стадії, простежити їх зміну продовж різних шляхів процесу та вибрати оптимальний шлях. Кількісні розрахунки матеріального балансу виконують на діаграмі за допомогою правила важеля.

Запропоновано різні методи графічного подання діаграм багатоконпонентних систем з урахуванням вимог зручності їх застосування в хімічній технології.

2.2 Методи графічного відображення діаграм стану багатоконпонентних систем

Головними труднощами в процесі побудови діаграм стану багатоконпонентних систем є невідповідність між вимогами, пропонованими практикою їх застосування в хімічній технології, і можливістю наочного представлення побудов у багатомірних просторах. Дійсно, рівняння стану системи, що складається з K компонентів, включає $(K + 2)$ змінних, і має загальний вигляд:

$$F(T, P, c_1, c_2, \dots, c_i, \dots, c_k) = 0, \quad (2.2)$$

де T – температура; P – тиск, c_i – концентрації компонентів у фазах, виражені у відповідності з термодинамічним визначенням величин з розмірністю [моль/м³].

Для побудови повної діаграми стану необхідно відобразити зміну кожної з $(K + 2)$ змінних, відкладаючи їх значення на окремих осях координат. Отже, у тримірному просторі повну діаграму можна побудувати тільки для одноконпонентних систем у координатах $T - P - c$. У найпростішому випадку в області ідеального газу така діаграма описується рівнянням Менделєєва – Клапейрона:

$$P = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T = c \cdot R \cdot T. \quad (2.3)$$

Повна діаграма двоконпонентної системи вимагає вже чотиримірному простору $T - P - c_1 - c_2$, триконпонентна – п'ятимірного $T - P - c_1 - c_2 - c_3$ і т.д. Тому за значної кількості змінних діаграми спрощують, накладаючи різні умови та обмеження. Зазвичай з цією метою дійсні термодинамічні концентрації c_i (моль/м³) заміняють на відносні величини – частки (%) – молярні n_i , або масові m_i . Така заміна дає змогу знизити число змінних у рівнянні стану на одиницю, наприклад, $F(P, T, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_{k-1}) = 0$. Для визначення складу суміші тут достатньо задати довільно $(k - 1)$ відносних концентрацій; остання визначається за різницею $n_k = 100 - \sum n_i$. Мірність діаграми стану також зменшиться на одиницю. Склад системи буде відображатися тепер замкненою фігурою – одномірною (відрізок прямої) для двоконпонентної, двомірною (трикутник) – для триконпонентної, тримірною (тетраedr) – для чотириконпонентної системи і т.д.

У спрощеній системі координат діаграма одноконпонентної системи зображується на площині в осях $P - T$, оскільки відносна концентрація компонента у всіх фазах однакова і рівна $n = 100\%$; діаграма двоконпонентної системи може бути зображена в тримірному просторі в осях координат $P - T - n$, де n – відносна концентрація кожного із двох компонентів. У разі переходу до систем з більшим числом компонентів знову виникає проблема побудов у багатомірних просторах.

Багатомірні діаграми розглядають як відвернене математичне поняття. Для практичних цілей використовують їхні проекції та перетини – тримірні і частіше двомірні. Це досягається за рахунок подальшого спрощення багатомірних діаграм унаслідок послідовного проектування із просторів вищої мірності в простори меншої мірності. На кожному етапі проектування одночасно зі спрощенням діаграми в ній губляться відомості про той параметр, який прийнятий за полюс проектування. Тому до основної проекції пристроюють допоміжні, щоб заповнити втрату відомостей і зберегти наукову і практичну цінність діаграми. Нижче розглянуті специфічні особливості побудови спрощеної діаграми п'ятиконпонентної системи K^+ , Na^+ , $Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}$, Cl^- , H_2O стосовно до умов галургійного перероблення полімінеральних руд.

2.3 Діаграма розчинності п'ятиконпонентної системи K^+ , Na^+ , $Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}$, Cl^- , H_2O

Галургійне перероблення полімінеральних руд ґрунтується на даних за спільної розчинності солей у названій водно-сольовій системі K^+ , Na^+ , $Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}$, Cl^- , H_2O . Ця система утворена п'ятьма незалежними компонентами: враховуючи електронейтральність розчинів для визначення сольового складу досить задати вміст чотирьох довільно обраних йонів; п'ятим незалежним компонентом є вода.

Для побудови діаграми стану п'ятикомпонентної системи число змінних у рівнянні стану

$$F(T, P, n_1, n_2, n_3, n_4, n_{H_2O}) = 0, \quad (2.4)$$

де $n_1, n_2, n_3, n_4, n_{H_2O}$ – концентрації сольових компонентів і води, скорочують, уводячи такі нові спрощення згідно з особливостями галургійної технології перероблення руди.

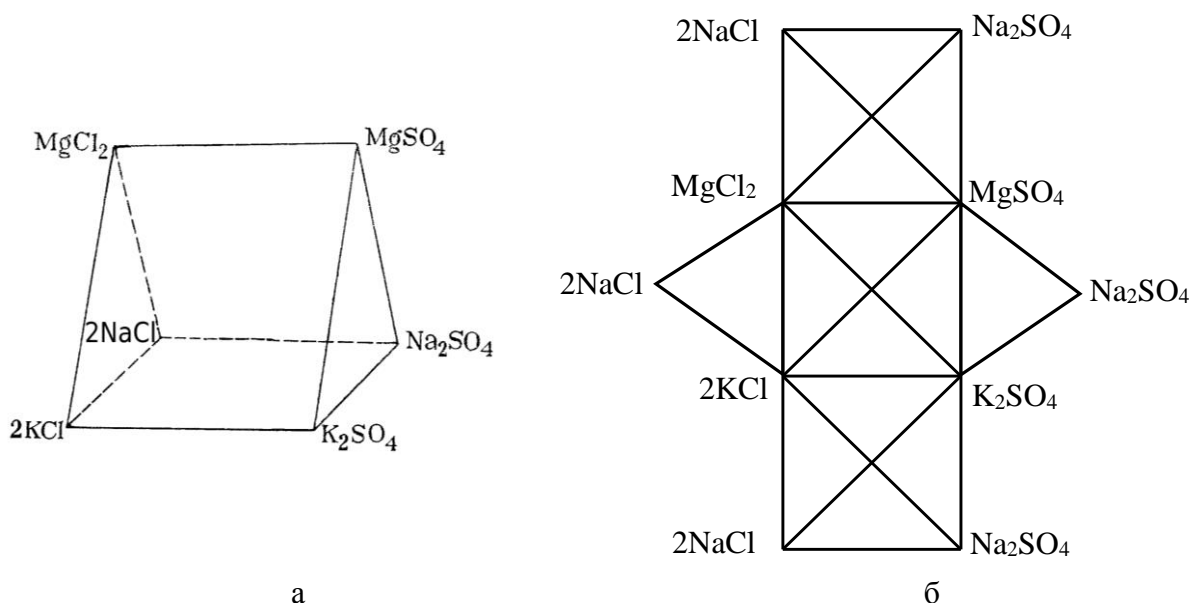
Рівновага конденсованих фаз мало залежить від тиску. Тому в процесі побудови діаграми стану впливом тиску на розчинність солей нехтують і виключають його із числа змінних.

Вміст води в системі n_{H_2O} також виключають із числа змінних і розглядають зміну лише сольового складу розчинів за допомогою геометричних фігур у тримірному просторі.

В отриманій тримірній діаграмі складів можна побудувати тепер лише ізотерму п'ятикомпонентної системи, яка фактично є ізотермічним перетином спрощеної діаграми стану.

2.3.1 Діаграма сольового складу

Безводний сольовий склад утворює чотирикомпонентну сольову суміш $K^+, Na^+, Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}, Cl^-$, яку можна представити графічно у вигляді тригранної призми (рис. 2.1). Згідно із класифікацією В.П. Радищева її слід віднести до третього класу типу 3/2 (3 катіона, 2 аніона), яка характеризується повнотою взаємодії $R = B/N = 3/6 = 0,5$, де $B = 3$ – число взаємних пар солей, $N = 6$ – загальне число простих солей. Вершини призми відповідають шести простим солям, ребра – дев'яти двокомпонентним сольовим сумішам із загальним йоном, грані – п'ятьом трикомпонентним сумішам, у тому числі – двом простим системам із загальним йоном (торці призми) і трьом взаємним парам солей (бічні грані), з них тільки дві незалежні, третя – їх похідна.



а – призма; б – розгорнення.

Рис. 2.1 – Діаграма сольового складу п'ятикомпонентної системи $K^+, Na^+, Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}, Cl^-, H_2O$

2.3.2 Ізотерми розчинності

З урахуванням води число складових часток систем збільшується: однокомпонентних – на одиницю (усього $6 + 1 = 7$), двокомпонентних – на шість (усього $9 + 6 = 15$), трикомпонентних – на дев'ять (усього $7 + 9 = 16$), чотирикомпонентних – на п'ять (усього $1 + 5 = 6$). Усі вони входять в п'ятикомпонентну водно-сольову систему $K^+, Na^+, Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}, Cl^-, H_2O$, яку іноді представляють у вигляді пентатопу. Однак це надмірно ускладнює користування

діаграмою, тому зазвичай обмежуються побудовою фрагментів ізотерми п'ятикомпонентної системи в призмі сольового складу (рис. 2.2). Для практичних цілей дану об'ємну діаграму перетворюють різними способами в площинні з урахуванням специфіки їх призначення. Так, під час розглядання багатьох питань генезису соляних родовищ широко використовується так звана "сонячна" діаграма (рис. 2.3), що дає змогу простежити послідовність осадження солей в процесі природного випарювання розсолів соляних озер і лиманів у районах з аридним кліматом.

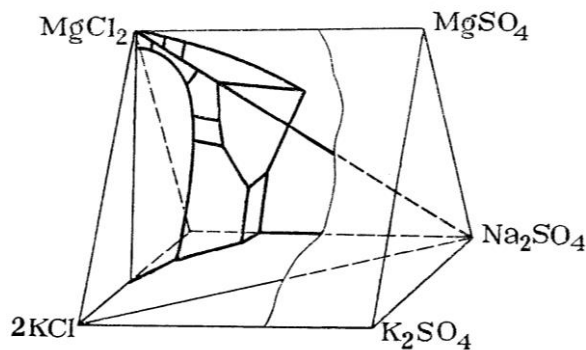


Рис. 2.2 – Кут кристалізації галіту

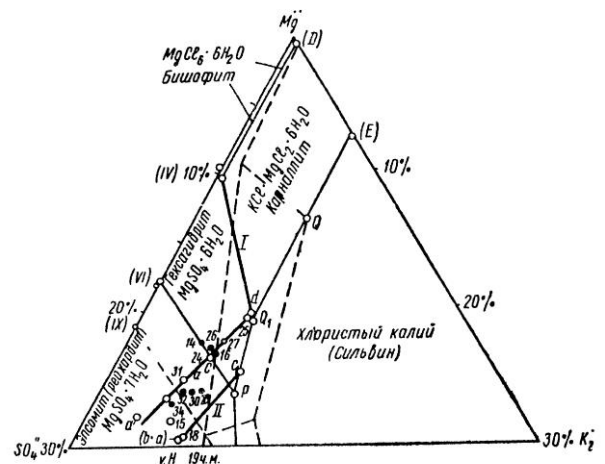


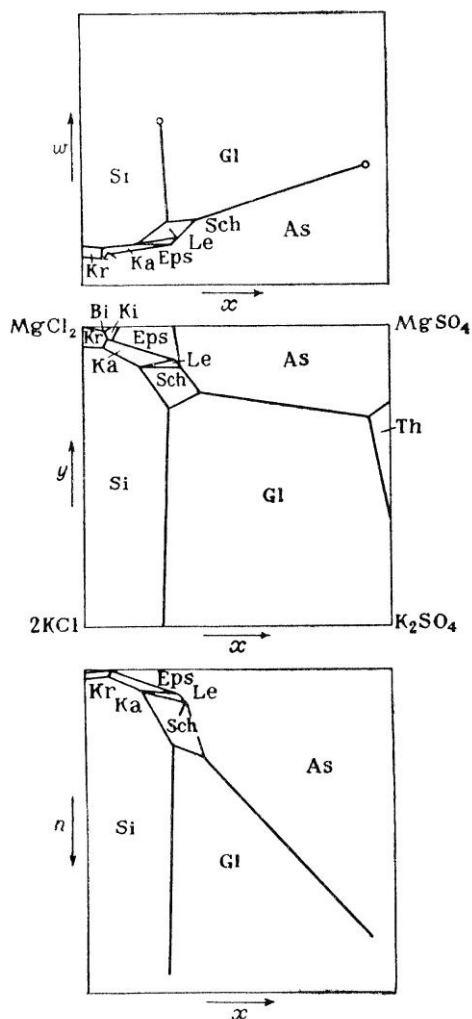
Рис. 2.3 – Сонячна діаграма

Специфіка галургійного перероблення ПМР полягає у тому, що практично всі стадії технологічного перероблення відбуваються за участю рідкої фази, насиченої за галітом. Звідси виходить, що для інших солей розчинником у цьому випадку служить не вода, а насичений розчин натрій хлориду. Це накладає додатковий зв'язок і дає змогу перейти до площинної діаграми, виключивши концентрацію NaCl із числа незалежних змінних. Геометрично її можна розглядати як сольову проекцію ізотерми з вершини NaCl (полюс проектування) на бічну грань призми KCl – MgCl₂ – MgSO₄ – K₂SO₄ (рис. 2.1.a, рис. 2.2). Оскільки внаслідок такого проектування губляться дані ще і про вміст натрій хлориду в розчинах, сольову діаграму доповнюють, пристроюючи до неї "натронну" проекцію аналогічно водної проекції. Отже, спрощена ізотерма п'ятикомпонентної системи відображається на площині нерозривною сукупністю трьох проекцій: основної – сольової і двох допоміжних – водної та натронної проекцій. На рис. 2.4 як приклад наведена поверхня ліквідусу на кожній проекції ізотерми за 20 °С. На них нанесені границі між полями твердих фаз, що співіснують у системі за цій температури.

Склад системи виражають в еквівалент-індексах, рівних відношенню числа еквівалентів даного компонента до суми еквівалентів калію і магнію, рівній одиниці (рівняння 2.5...2.10). Індекси "у" і "х" змінюються від нуля до одиниці, індекси "n" і "w" – від нуля до нескінченності.

Для попереднього аналізу різних варіантів перероблення полімінеральних руд зазвичай буває достатня тільки квадратна діаграма сольової проекції, для чого на ній указують чисельні значення індексів "w" і "n" у вузлових точках ліквідусу, узятих з водної і натрієвої проекцій. Для прикладу на рис. 2.5 наведені такі об'єднані проекції ізотерм за 25 і 80 °С п'ятикомпонентної системи.

Подібні діаграми дають змогу визначити стан системи за даної температури і її повний склад в будь-якій фігуративній точці: індекси "х" і "у" – на осях координат, індекси "w" і "n" – інтерполяцією.



Еквівалент індекси:

для йону магнію:
$$y = \frac{E_{Mg^{2+}}}{E_{K_2^+} + E_{Mg^{2+}}}; \quad (2.5)$$

для йону калію:
$$(1 - y); \quad (2.6)$$

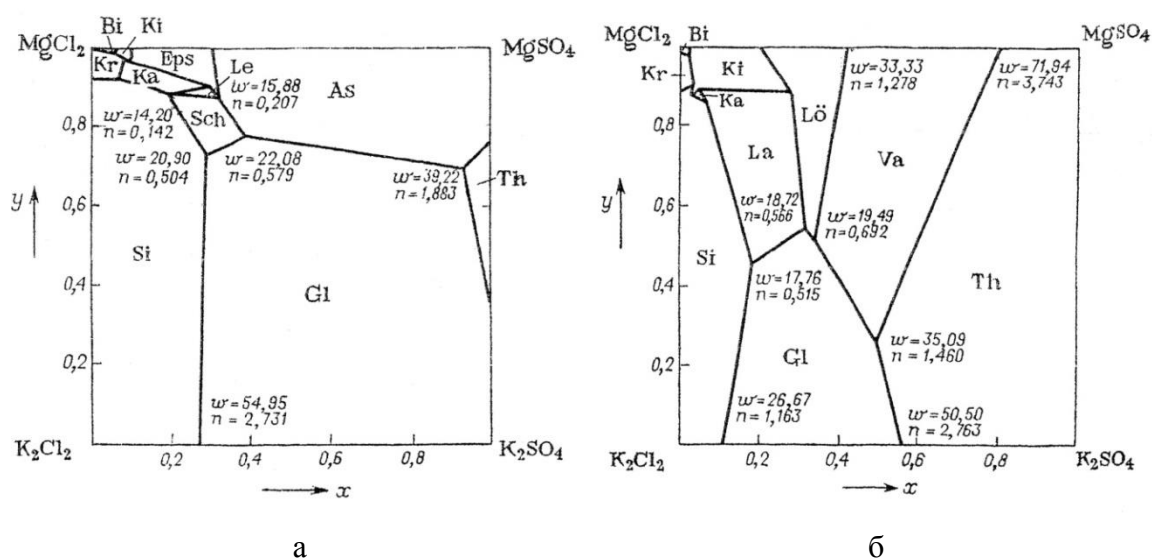
для сульфат-йону:
$$x = \frac{E_{SO_4^{2-}}}{E_{K_2^+} + E_{Mg^{2+}}}; \quad (2.7)$$

для йону хлору:
$$(1 - x); \quad (2.8)$$

для йону натрію:
$$n = \frac{E_{Na^+}}{E_{K_2^+} + E_{Mg^{2+}}}; \quad (2.9)$$

для води:
$$w = \frac{E_{H_2O}}{E_{K_2^+} + E_{Mg^{2+}}}. \quad (2.10)$$

Рис. 2.4 – Сольова, водна і натронна проекції ізотерми за 20 °С п'ятикомпонентної системи $K^+, Na^+, Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}, Cl^-, H_2O$



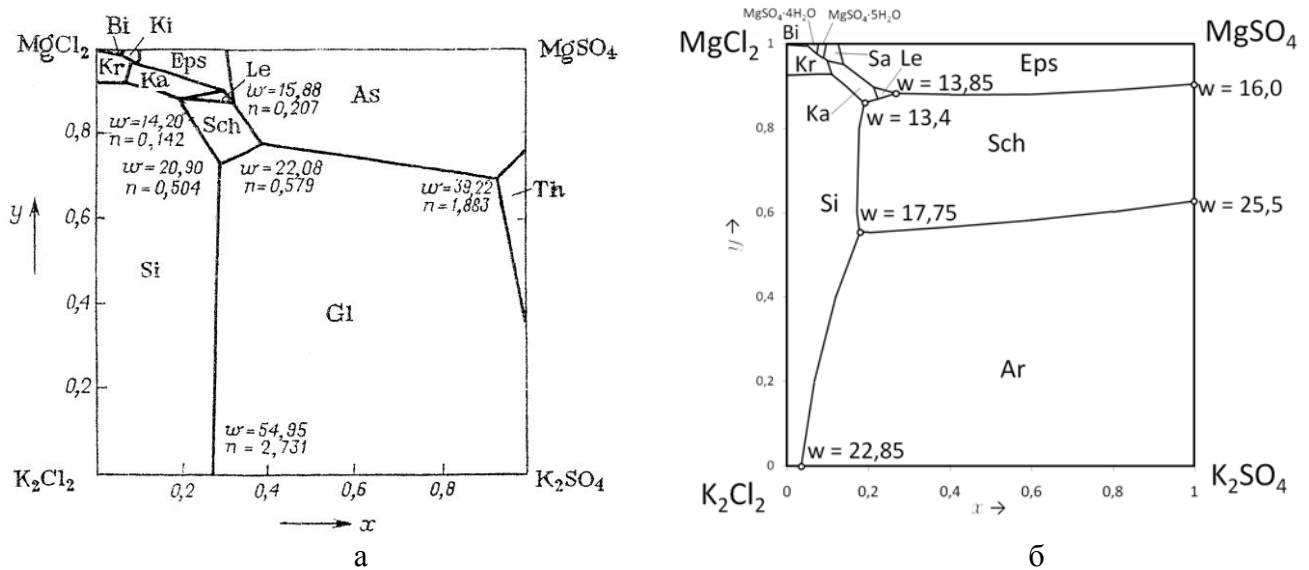
а – температура 25 °С; б – температура 80 °С.

Рис. 2.5 – З'єднані ізотерми п'ятикомпонентної системи $K^+, Na^+, Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}, Cl^-, H_2O$

2.3.3 Фізико-хімічні та технологічні особливості діаграми розчинності

Галургійний спосіб перероблення ПМР полягає в сукупності процесів вилуговування корисних компонентів з руди і наступною кристалізацією солей унаслідок випарювання або охолодження лугів. Розроблення та реалізацію виробничого циклу здійснюють на основі діаграм розчинності з урахуванням фізико-хімічних особливостей їх побудови у взаємозв'язку з технологічними особливостями прийнятих технічних рішень.

Розглянемо особливості, що пов'язані з вибором складу вилуговуючого розчину. Для цього зіставимо ізотерми за 25 °С розглянутої вище п'ятикомпонентної системи $K^+, Na^+, Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}, Cl^-, H_2O$ і часткової чотирикомпонентної системи $K^+, Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}, Cl^-, H_2O$, що входить до її складу (рис. 2.6).



а) – п'ятикомпонентна система $K^+, Na^+, Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}, Cl^-, H_2O$;
 б) – чотирикомпонентна система $K^+, Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}, Cl^-, H_2O$.
 Рис. 2.6 – Узагальнені квадратні діаграми ізотерми за 25 °С.

У кутах квадратів сольових проекцій обох ізотерм лежать однакові компоненти (водна і натронна проекції для п'яти- і водна проекція для чотирикомпонентної системи на рис. 2.6 не показані). Відмінність діаграм полягає в тому, що в першому випадку, (рис. 2.6.а), розчинником служить водний розчин, насичений за натрій хлоридом, у другому випадку (рис. 2.6.б) розчинником є вода. Цим і визначаються такі важливі для технології особливості обох діаграм. На рис. 2.6.а поля арканіту і шеніту займають велику площу, що свідчить про стійкість цих фаз у широкому діапазоні концентрацій водних розчинів. На рис. 2.6.б поле арканіту взагалі відсутнє, тому що в розчинах, насичених за натрій хлоридом, арканіт термодинамічно нестійкий; поле шеніту все-таки зберігається на невеликій ділянці в центральній частині діаграми.

Звідси виходить, що в традиційній технології перероблення руди методом хлоридного вилуговування виключена можливість відразу виділити калій сульфат з одержаних лугів. Тому виробництво калій сульфату в головному реакторному процесі ведуть унаслідок кристалізації спочатку шеніту з наступним його розкладанням водою до K_2SO_4 .

Інша важлива особливість діаграм полягає в тому, що поле бішофіту в широкому температурному діапазоні прилягає безпосередньо до вершини квадрата і займає досить невелику площу. Це свідчить про те, що дана сіль має найбільшу розчинність у системі і тому є кінцевим і досить чистим продуктом випарювання та дробової кристалізації солей у допоміжному циклі перероблення надлишкових маткових розчинів.

2.4 Аналіз основних процесів галургійної схеми перероблення руди

2.4.1 Вилуговування руди і кристалізація шеніту

Покажемо, як можна вести аналіз процесу перероблення сировини за допомогою подібних діаграм з урахуванням розглянутих особливостей їх побудови.

На рис. 2.7 показаний ймовірний склад полімінеральних руд різних типів: сильвіно-каїнітових – ділянка "а", каїніто-лангбейнітових – ділянка "б" і найбільш складних сильвіно-каїніто-лангбейнітових – заштрихована площа.

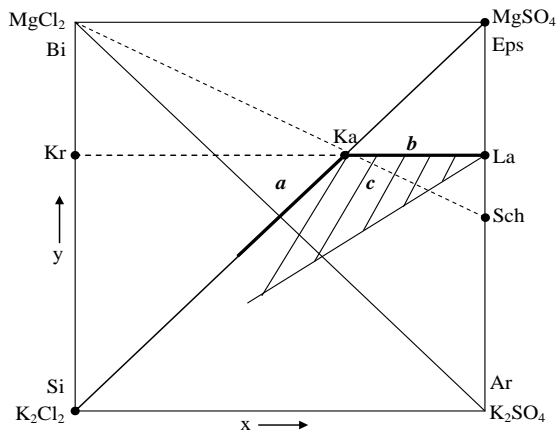


Рис. 2.7 – Области ймовірних складів полімінеральних руд

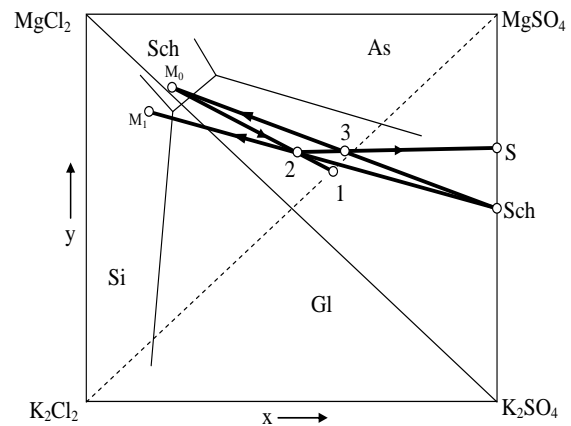


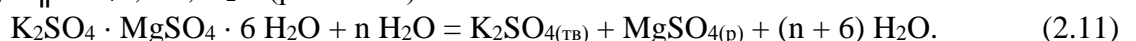
Рис. 2.8 – Перероблення сильвіно-каїнітової руди методом перекристалізації

Якщо в руді є домішки й інших мінералів, таких, як карналіт, шеніт, її склад буде зміщатися на діаграмі в напрямку фігуративних точок Kr і Sch.

На рис. 2.8 побудована схема процесу перекристалізації сильвіно-каїнітової руди, частина якої, що переробляється, зображена точкою 1. Вихідним розчином служить маточник попереднього циклу M_0 , що лежить у полі шеніту. Його нагрівають і обробляють розмелену руду. Точка 2 відповідає складу концентрованого розчину, одержаного унаслідок вилуговування руди після відділення шламу. Відповідно до правила з'єднувальної прямої точка 2 лежить на відрізку $M_0 - 1$. Тут її положення визначається за правилом важеля співвідношенням взятих кількостей руди і вихідного розчину, рівним відношенню довжин відрізків $(M_0 - 2)/(1 - 2)$. Якщо тепер освітлений гарячий розчин 2 охудити, то після кристалізації шеніту новий склад насиченого розчину M_1 не потрапить у точку M_0 . Від циклу до циклу він буде збагачуватися хлоридами, поки взагалі не вийде з поля шеніту. Для організації замкнутого циклу розчин 2 перед охолодженням необхідно поповнити сульфатами, додавши до нього сульфатний луг S з таким розрахунком, щоб склад змішаного розчину виявився в точці на промені кристалізації шеніту Sch – M_0 . Цикл замкнуто. Він показує можливість організації стабільного процесу одержання шеніту за наявності сульфатного луку, який одержують поряд із калій сульфатом унаслідок розкладання шеніту.

2.4.2 Розкладання шеніту

Оскільки вміст натрій хлориду в шеніті незначний, процес розкладання його водою за реакцією 2.11 розраховують на підставі даних за розчинністю у взаємній чотирикомпонентній системі $K^+, Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}, Cl^-, H_2O$ (рис. 3.9.б).

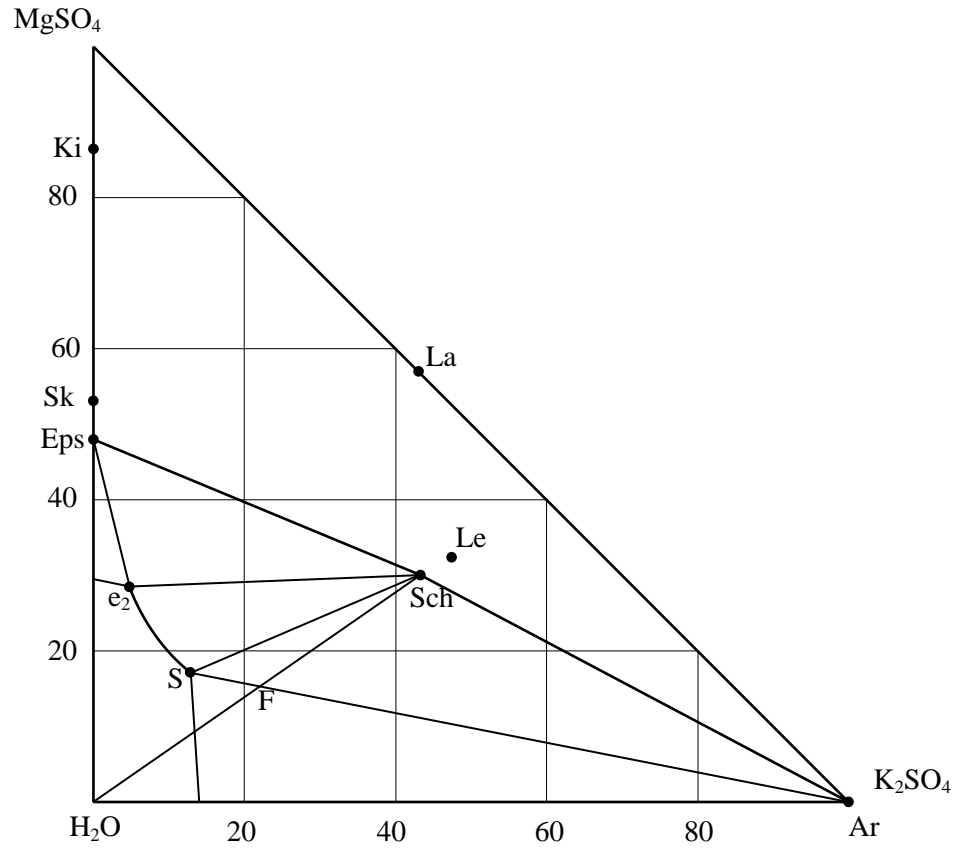


Можна взагалі знехтувати впливом хлоридів і розглядати цей процес на діаграмі часткової простої трикомпонентної системи $K^+, Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}, H_2O$ (або в іншому записі $K_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O$), що більш наочно (рис. 2.9.а).

У трикутній діаграмі нанесені фігуративні точки солей, що існують у системі за даної температури, окреслені границі між полями твердих фаз, область ненасичених розчинів, що примикає до вершини H_2O , і область твердофазного стану – заштриховані. Взаємне розташування названих елементів діаграми зрозуміло з рисунка.

З діаграми (рис. 2.9.а), видно, що евтонічна точка S лежить поза трикутником, утвореним фігуративними точками води і двох солей – шеніту та арканіту, рівноважних з евтонічним розчином S. Це є геометричною ознакою інконгруентності точки S і відповідно свідченням інконгруентного характеру розчинення шеніту, що відбувається з розкладанням за реакцією 3.11. Для повного розкладання шеніту необхідно, щоб кількість доданої води відповідала точці F, яка лежить на перетині променя розчинення Sch – H_2O з лінією розмежування полів арканіту і шеніту. Така суміш повністю розділиться на калій сульфат – цільовий продукт і евтонічний розчин S, використовуваний далі в якості сульфатного лугу для організації замкненого циклу. Кількості взятих реагентів і продуктів, що утворилися розраховують за допомогою правила важеля.

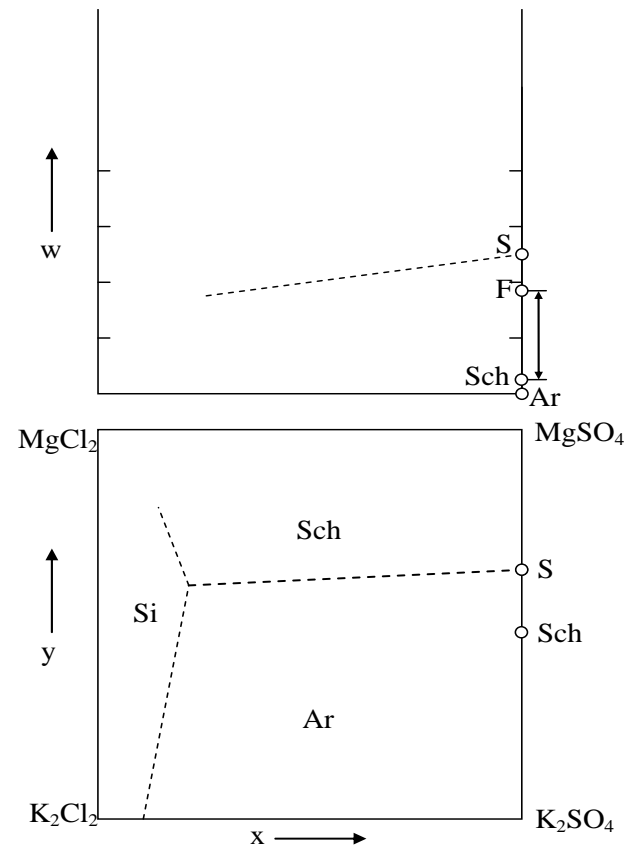
Цей же процес показаний на сольовій і водній проекціях діаграми чотирикомпонентної системи (рис. 2.9.б). На цих проекціях площина розглянутої трикутної діаграми вироджується в прямі лінії – безхлоридну сторону квадрата $K_2SO_4 - MgSO_4$ на сольовій проекції і всіх значень w – на водній проекції. Кількість води, що додається, розраховують за довжиною відрізка e – f, рівній різниці індексів водності сульфатного лугу (евтоніка S) і кристалічного шеніту Sch.



a

а) діаграма потрійної системи $K^+, Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}, H_2O$; б) діаграма чотирьох компонентної системи $K^+, Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}, Cl^-, H_2O$.

Рис. 2.9 – Водне розкладення шеніту



б

2.4.3 Залежність складу продукції від складу сировини

Стехиометричний аналіз на квадратній діаграмі дає змогу визначити, яку частку шеніту потрібно подавати на розкладання, і який буде склад одержаних продуктів залежно від складу перероблюваної частини руди. На рис. 2.10 розглянуто два крайні випадки. У першому руда представлена чистим каїнітом, фігуративна точка якого Ка лежить на одній прямій із точками Ві і Sch. Очевидно, така руда може бути повністю розкладена на шеніт і магній хлорид за реакцією:

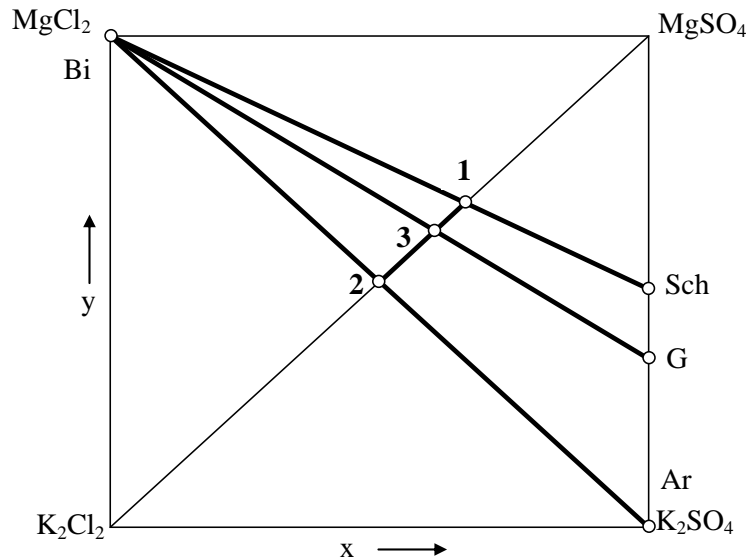
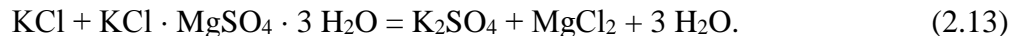


Рис. 2.10 – Графічне визначення частки шеніту, що подається на розкладання

Тобто, якщо хлориди виводять із процесу у вигляді бішофіту, другим продуктом буде тільки калімагнезія; калій сульфат одержати не вдається.

Другий крайній випадок стосується шихти, складеної з еквімолекулярної суміші каїніту і сильвіну. Її склад лежить у точці 2 на перетині діагоналей. У процесі перероблення ця вихідна руда в залишковому підсумку утворює два продукти – калій сульфат і магній хлорид, який залишається в розчині:



Отже, в іншому випадку для стабілізації процесу необхідно весь шеніт розкласти до калій сульфату і увесь сульфатний луг S повертати на змішування з насиченим лугом перед кристалізацією. Це другий граничний випадок. Коли ж склади сильвіно-каїнітових руд займають проміжні значення між точками 1 і 2 (наприклад, точка 3), то склад сульфатної продукції знаходимо в точці G на стороні $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{MgSO}_4$. За правилом важеля співвідношення калій сульфату і калімагнезії в одержуваній продукції дорівнює:

$$\frac{m_{\text{Ar}}}{m_{\text{Sch}}} = \frac{G - \text{Sch}}{G - \text{Ar}}. \quad (2.14)$$

Якщо відношення сильвіну до каїніту більше, тобто фігуративна точка руди лежить нижче точки 2 на головній діагоналі, то процес перероблення руди з одержанням тільки сульфатної продукції вже неможливий. Перероблення такої руди ускладнюється необхідністю одержання частини продукту у вигляді калій хлориду. Склади, що лежать вище точки 1, мають надлишок магній сульфату і схема їхнього перероблення ускладнюється необхідністю одержання побічної сульфатної продукції у вигляді магній сульфату чи натрій сульфату.

2.4.4 Перероблення надлишкового шенітового маточника

Як виходить з стехіометричного аналізу перероблення руди (рис. 2.10, рівняння 2.12), одержання сульфатної продукції неможливо без одночасного видалення із процесу магній хлориду. У традиційній галургійній схемі (рис. 2.8) це організовано шляхом постійного виведення з головного циклу надлишкового шенітового маточника для перероблення його в регенераційному циклі. Метою перероблення є одержання хлормагнієвої продукції і регенерація солей калію, що вертаються у виробництво. Послідовність стадій випарювання та дробової кристалізації солей у регенераційному циклі, яка схематично показана на рис. 2.11, ґрунтується на фізико-хімічних особливостях спільної розчинності солей і підтверджена виробничим досвідом. Її можна орієнтовно простежити за допомогою діаграм розчинності.

Вихідний шенітовий маточник на рисунку відповідає точці M_0 . Якщо його нагріти до кипіння, він стане ненасиченим, і в процесі випарювання осад спочатку не утворюється. Досвід показує, що насичення настає після видалення приблизно 15 % води від вмісту її у вихідному маточнику. В міру подальшого випарювання з розчину буде виділятися кристалічний натрій хлорид. Внаслідок видалення 35...40 % води основна маса галіту випаде в осад, розчин стає насиченим і за іншими солями. На цьому першу стадію випарювання припиняють, осад відокремлюють і після ретельного промивання на фільтрі одержують якісну харчову сіль. Випарений шенітовий маточник M_1 відрізняється від вихідного M_0 лише водністю та індексом за натрієм. Тому на квадратній проекції їх точки збігаються, тому що після першої стадії індекси "x" і "y" залишаються без змін.

Під час наступного концентрування розчину на другій стадії випарювання постерігається осадження калійних солей – лангбейніту (за високих температур він займає велике поле, поглинаючи поле шеніту, рис. 2.5) разом з сильвіном, що граничить із ним. В процесі охолодження лангбейніт переходить у каїніт. Отже, після другої стадії випарювання і кристалізації одержують суміш солей – каїніту та сильвіну з домішками інших солей, яку називають штучним каїнітом, точка Ka' (лежить поблизу точки Ka стехіометричного каїніту, рис. 2.11). Його відокремлюють від маточника M_2 і повертають у головний цикл. На даній стадії зазвичай закінчують цикл регенерації, тому що ступінь витягу калію із сировини внаслідок використання штучного каїніту в головному циклі перевищує 90 %.

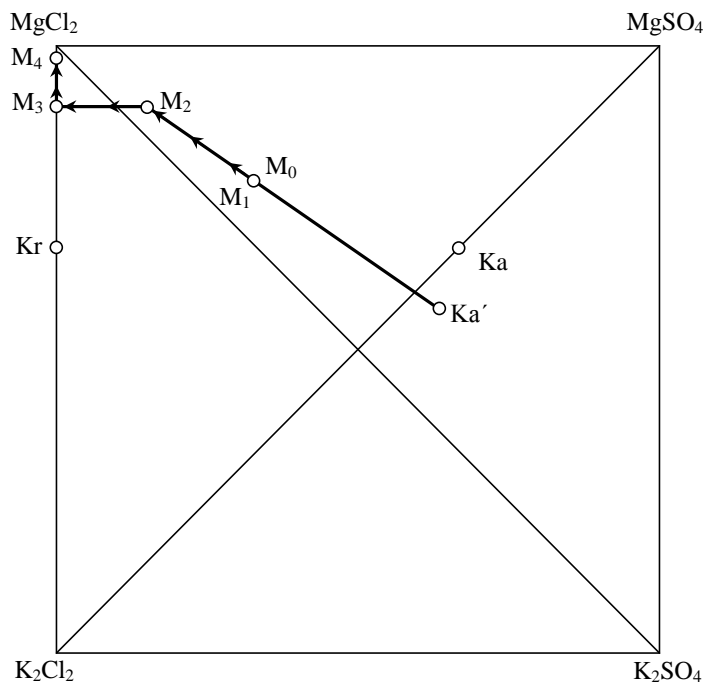


Рис. 2.11 – Послідовність стадій перероблення надлишкового маточного розчину

Якщо ж у завдання перероблення руди також входить одержання концентрованого хлормагнієвого розчину або бішофіту, наступною технологічною стадією є знесульфачення

каїнітового луґу M_2 . Для цього його змішують із розчином кальцій хлориду, і осад гіпсу, що випав, відокремлюють фільтруванням. Після промивання та сушіння гіпс використовують як побічний товарний продукт.

Унаслідок знесульфачення фігуративна точка розчину M_2 зміщується на рис. 2.11 по горизонталі і попадає в точку M_3 на лівій стороні квадрата, оскільки індекс "у" у цьому процесі не змінюється, а індекс "х" стає практично рівним нулю. Судячи з ізотерми за 25 °С (рис. 2.6), точка знесульфаченого розчину M_3 за звичайних температур розташована в полі кристалізації карналіту. Тому результатом наступної, третьої стадії випарювання і наступного охолодження луґів буде утворення осаду суміші солей, що складається переважно з карналіту з домішкою галіту – так званого штучного карналіту. Його також повертають у виробництво в цикл регенерації. Повертати штучний карналіт у головний цикл недоцільно, тому що він містить магній хлорид, який потрібно із процесу вивести.

Рідка фаза, точка M_4 , являє собою евтонічний розчин, насичений карналітом, бішофітом (і галітом). Для виділення бішофіту розчин піддають черговій, четвертій стадії випарювання і одержують концентрований розчин, що містить до 40 % магній хлориду. В процесі більш глибокого вогневого випарювання можна одержати плав бішофіту, що містить до 50 % магній хлориду.

Такі основні процеси і операції традиційної галургійної схеми перероблення полімінеральних руд. Цільовими продуктами в ній є калійні добрива і бішофіт, побічними – кухонна сіль і гіпс.

Як відзначалося вище, магній хлорид може бути виведений із процесу не тільки у вигляді бішофіту, але і у складі проміжних продуктів регенераційного циклу – каїнітового луґу, карналіту, карналітового маточнику. Це спрощує технологічну схему, але створює проблему утилізації відходів. Із цією метою запропоновано направляти названі напівпродукти в голову технологічної схеми – на стадію рудопідготовки для конверсії важкорозчинного лангбейніту в легкорозчинний каїніт.

3 МЕТОДИ ПРОМИСЛОВОГО ПЕРЕРОБЛЕННЯ КАЛІЄВМІСНОЇ СИРОВИНИ. ФЛОТАЦІЙНИЙ СПОСІБ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ПМР

У зв'язку зі складним мінеральним складом полімінеральних руд методи їхнього перероблення дуже різноманітні. Вони мають за мету розділення цієї багатокомпонентної сольової системи на окремі компоненти і додання їм товарного вигляду.

3.1 Методи промислового перероблення калієвмісної сировини

3.1.1 Теплові і нетеплові методи

Найпоширенішим є галургійний тепловий спосіб, який ґрунтується на різних ступеню і швидкості розчинення мінералів. Руду розчиняють (вилуговують) водою, або сольовими розчинами різного складу. Одержані розчини переробляють з'єднуючи процеси випарювання та охолодження для роздільної кристалізації солей. Один із варіантів галургійного способу, що реалізовано на Калуському калійному заводі більш детально розглянутий. Метод дає змогу проводити глибоке перероблення вихідної сировини та одержувати досить чисті продукти. Недоліком є висока енергоємність і багатостадійність процесу.

До нетеплових способів відносяться флотаційний, електростатичний, гравітаційний і деякі інші методи перероблення ПМР. Флотаційний метод, що ґрунтується на різній змочуємості калійних і некалійних мінералів, вимагає дорогих і дефіцитних флотореагентів, у тому числі жирних кислот. Метод досить чутливий до вмісту в руді дрібнодисперсних глинистих домішок, що мають велику адсорбційну ємність. Це приводить до підвищеної витрати флотореагентів і погіршує ефективність флотації. Жирні кислоти та інші флотореагенти не тільки втрачаються безповоротно, але і забруднюють кінцеві продукти. Це

унеможливує використання натрій хлориду в харчовій промисловості, а, отже, неможливе і комплексне, безвідходне перероблення руди. Тому флотаційний метод, прийнятий як основне технічне рішення для Стебницького заводу і допоміжне – для галургійно-флотаційної схеми Калуського заводу не виправдав себе, головним чином через надзвичайно великий вміст пісково-мулистої фракції в Прикарпатській руді. До того ж калійні мінерали мають різні поверхневі властивості і їх важко виділяти одночасно. Тому коефіцієнт витягу сульфатних мінералів не перевищує 50 %. Більш вдало флотація працює в Італії в процесі розділення менш складної природної солі, що складається в основному з каїніту та галіту із середнім вмістом глини 0,5 %. Тут витяг калію в концентрат досягає 95 %. Для Стебницького заводу після його зупинки в 1983 році на реконструкцію, була розроблена технологія перероблення руди галургійним методом з попередньою її гідратацією (шенітизацією) з метою поліпшення розчинності і підвищення коефіцієнта витягу калію до 70...80 %. Однак проектні показники не були підтверджені, оскільки реконструкція так і не була здійснена.

Гравітаційний метод флотації руди ґрунтується на розходженні в щільності окремих мінералів. Розмелену руду поміщають у важку рідину (суспензію) із проміжним значенням щільності, де більш легкі частки спливають, важкі опускаються. Розділення можна прискорити в гідроциклонах. Для готування важких суспензій використовують тонкоздрібнені суспензії мінералів з високою щільністю – магнетит ($4,9...5,2 \text{ г/см}^3$), барит ($4,3...4,6 \text{ г/см}^3$), пірит ($4,9...5,2 \text{ г/см}^3$) у насиченому розчині солей, що розділяють. Метод знаходить обмежене застосування через малу різницю в щільності солей і може використатися, наприклад, лише для попереднього збагачення бідних сильвінітових руд унаслідок відділення сильвіну ($1,98 \text{ г/см}^3$) від галіту ($2,11 \text{ г/см}^3$).

Електростатичний метод ґрунтується на здатності часток різних мінералів накопичувати в процесі тертя різний за знаком і величиною електричний заряд. Під час падіння суміші мінералів в електростатичному полі відбувається їх розділення. Попередньо здійснюють термічне оброблення розмеленої руди за температури $100...130 \text{ }^\circ\text{C}$ для видалення з поверхні часток адсорбованої вологи, що знижує електричний опір і перешкоджає утриманню зарядів. Часто термооброблення поєднують із хімічним обробленням поверхнево-активними речовинами, що підвищує селективність електризації і ефективність розділення. Цей метод не енергоємний, не вимагає використання води, у ньому відсутні громіздкі стадії розчинення, випарювання, кристалізації, сушіння. Електростатична сепарація з успіхом використовується в Німеччині для розділення порівняно простих за складом калійних руд, що відрізняються до того ж низьким вмістом глинистих домішок. Для багатоконпонентних сумішей він менш ефективний через відсутність чіткої межі між поверхневими властивостями мінералів і високої чутливості до глинистих домішок. Тому розділення полімінеральних руд Прикарпаття методом електросепарації є непридатним.

Розділення сильвіну і галіту можна здійснити простим розсіюванням. Для цього сильвінітову руду попередньо прожарюють за $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Під тиском пари і газів, що виділяються із внутрішніх мікрочлених, кристали розтріскуються і руйнуються. Причому галіт розсипається на більш дрібні частки і може бути відсіяний від часток сильвіну, розмір яких майже не змінюється. Метод дає змогу зробити грубе розділення таких простих мінералів, як сильвініт. Для складних полімінеральних руд цікавим може бути інший високотемпературний спосіб, суть якого полягає в такому. У складі калійних добрив крім основного елемента часто бажана присутність магнію, кальцію, сульфуру, мікроелементів. Всі вони є в природних рудах Прикарпаття. Завдання полягає у видаленні надлишку небажаного хлору. Із цією метою запропоновано вести знехлорення руди за допомогою амоній сульфату. Шихту прожарюють за $400...500 \text{ }^\circ\text{C}$ і летучий продукт конверсії – амоній хлорид відганяється із суміші в газову фазу. Унаслідок поряд із цільовим продуктом – безхлоридним добривом одержують велику кількість побічного амоній хлориду, що знаходить лише обмежене застосування та вимагає утилізації.

В іншому термічному способі калійні руди прожарюють із природними фосфатами в присутності відновника (коксу, вугілля, природного газу). Спосіб дає змогу одержувати

комплексні фосфатно-калійні добрива з високим вмістом поживних речовин – до 55 %. Недолік – виділення шкідливих газів, що вимагають утилізації.

3.1.2 Застосування мінеральних кислот

Мінеральні кислоти є більш активними розчинниками порівняно з водою. Застосування кислот дає змогу досягти більш швидкого і повного розчинення всіх мінералів, у тому числі важкорозчинних і нерозчинних.

На підставі нітратнокислотного розкладання розроблені способи перероблення важкорозчинних полігалітових руд на азотно-калійно-магнієві добрива. Для повного витягу калію необхідно брати деякий надлишок нітратної кислоти, оскільки вона частково витрачається на взаємодію з піськово-глинистою фракцією руди. Доцільно попередньо зробити вилуговування легкорозчинних мінералів та знешламлювання руди, і на кислотне розкладання подавати лише залишок, що не розчинився. Так, хлоридну кислоту запропоновано використовувати для перероблення лангбейнітового концентрату в шеніт.

Застосування фосфатної кислоти дає змогу вводити до складу добрив фосфор, активність її в порівнянні з іншими кислотами нижча. Її використовують для перероблення полігаліту, що попередньо прожарюють. Продукти розкладання можуть бути перероблені на складні добрива.

Кислотні методи поки не знайшли застосування в промисловості через дорожнечу і необхідність апаратного оформлення у кислотостійкому виконанні.

3.1.3 Застосування органічних розчинників

На відміну від кислотних методів, що дають змогу здійснити повне розчинення руди, дія органічних розчинників ґрунтується на їх виборчій екстрагуючій дії щодо різних мінералів. Так, у змішаних ацетоно-водних розчинниках хлориди лужних і лужноземельних елементів розчинні набагато краще порівняно з сульфатами. Це дає змогу розділяти хлориди і сульфати та одержувати безхлоридні калійні добрива. Ефективними органічними екстрагентами є моно- і діетаноламін. Введення їх у водяні розчини сприяє висолюванню калійних солей, а натрій та магній хлориди залишаються в розчині. Для подальшого розвитку цих робіт запропоновано використовувати солі моно- і діетаноламіну, установлена послідовність висолюючої дії моноетаноламіну.

Органічні розчинники поки не знаходять застосування в багатотоннажних сольових виробництвах через значні їх витрати, ускладнення технологічного процесу, неминучість часткової втрати розчинників і підвищення ступеня екологічної небезпеки виробництва.

Короткий огляд відомих способів перероблення полімінеральних руд свідчить про постійну увагу дослідників і різноманітність підходів до рішення цієї складної проблеми. Зіставляючи відомі способи, видається, що найбільше доцільною основою комплексного, безвідхідного перероблення полімінеральних руд залишається галургійний спосіб в комбінації з іншими. Незважаючи на порівняно високу енергоємність і багатостадійність процесу це дає змогу проводити глибоке комплексне перероблення руди та одержувати цінні продукти. У зв'язку із цим необхідно більш докладно розглянути промисловий спосіб його реалізації та напрями удосконалення.

3.1.4 Комбінований спосіб перероблення полімінеральної руди

В цей час використовуються три основних методи перероблення полімінеральних руд.

1. Галургійний спосіб ґрунтується на різному ступені розчинності окремих мінералів за 65...70 і 85...90 °С з наступною кристалізацією продуктів з насичених розчинів випаровуванням. Недолік – високі енерговитрати, складна схема.

2. Флотаційний спосіб заснований на селективній флотації різних мінералів. Переваги: ведення процесу за звичайних температур, низькі енерговитрати, проста схема.

3. Комбінований спосіб – використовуються одночасно галургійний і флотаційний методи.

В комбінованому способі перероблення полімінеральної руди, основним технологічним рішенням прийнято галургійний спосіб спільно з допоміжним – флотаційним. Комбінований спосіб представляється найбільш раціональним, оскільки в принципі дає змогу проводити більш повне перероблення полімінеральних руд і витягати корисні компоненти не тільки в процесі вилуговування, але також з галіто-лангбейнітового залишку (ГЛЗ) в процесі флотації.

На рис. 3.1 дана блок-схема комбінованого способу, що заради наочності гранично узагальнена і спрощена. На ній відображені лише ключові етапи перероблення руди.

Галургійна частина зображена на схемі суцільними лініями та включає два основних етапи:

- власне розчинення (вилуговування) руди;
- перероблення одержаних лугів в цільові продукти.

Головний реакторний процес – розчинення руди здійснюється за традиційною схемою "хлоридного" вилуговування. Завданням розчинення є переведення в рідку фазу калієвмісних мінералів, тому процес потрібно вести вибірково, щоб залишити основну масу галіту в залишку, що не розчинився, та вивести його з системи в голові процесу. З цієї метою вилуговування руди ведуть розчинами насиченими за натрій хлоридом за температури 65...80 °С протягом 40 хв. В цих умовах ступінь витягу корисних компонентів із руди в луги зазвичай не перевищує 50...60 %. Тобто значна частина калію залишається у вигляді важкорозчинних лангбейніту і полігаліту разом з галітом у відвалі галіто-лангбейнітового залишку (ГЛЗ). Передбачена в комбінованому способі флотація відвалу (рис. 2.1, пунктир) призначена для витягу калієвмісних компонентів з відвалу та повернення їх на перероблення в галургійну частину.

Далі з одержаних лугів виділяють цільові продукти. Головний цільовий продукт – шеніт виділяють унаслідок охолодження гарячих освітлених лугів від 90 °С послідовно у вакуум-кристалізаційній установці і потім у каскаді поверхневих кристалізаторах відповідно до 30...32 і 20...22 °С. Основну частину шенітового маточника (оборотний розчин) направляють у голову процесу на вилуговування нових порцій руди оборотним маточним розчином вкупі з так званою міцною промводою. Остання утворюється в процесі промивання шламів розчином із хвостосховища.

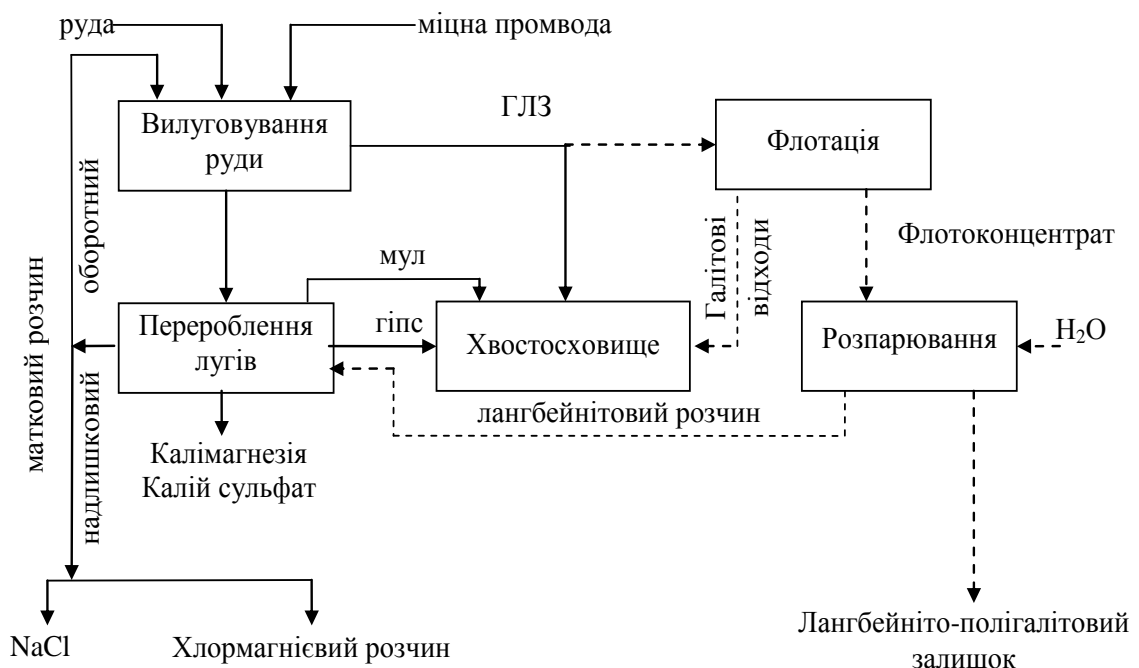


Рис. 3.1 – Блок-схема комбінованого способу

Оскільки після кристалізації шеніту маточник збагачений хлоридами, певний його надлишок необхідно виводити з головного циклу; в противному разі неможливо підтримувати стабільний технологічний режим. Надлишковий маточник переробляють у процесі багатоступінчастого випарювання та кристалізації різних солей. На першому ступені виділяється досить чистий натрій хлорид, який можна використовувати в якості харчової солі. На другому ступені випарювання виділяється суміш солей, яка близька за складом до каїніту – штучний каїніт. Його повертають у виробничий цикл, що підвищує ступінь витягу калію, або використовують безпосередньо в якості калійних добрив. Далі каїнітовий маточник попередньо знесульфатчують за допомогою кальцій хлориду і після освітлення розчин знову випаровують. На цій, третій, стадії утворюється штучний карналіт (вигрібні солі) і одержують електролітичний розчин магній хлориду для виробництва металевого магнію та хлору. Деяку кількість розчину $MgCl_2$ випарюють (четверта стадія) і одержують кристалічний бішофіт. Така послідовність перероблення лугів і виділення з них цільових продуктів визначається властивостями діаграми розчинності водно-сольової системи $K^+, Na^+, Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}, Cl^-, H_2O$ і обґрунтована далі.

Розглянута галургійно-флотаційна схема перероблення руди, що була закладена в проект та реалізована на Калуському заводі, на практиці виявилася неефективною головним чином із-за несумісності флотації з галургійними циклами та низьких техніко-економічних показників. Унаслідок цього флотаційна частина була зупинена і виробництво калімагнезії розпочали за галургійною схемою. Виключення стадії флотації привело до нагромадження сотень тисяч тон галіто-лангбейнітових відходів (на 1 т переробленої руди 0,5...0,8 т відходів). Причому через недостатньо високий коефіцієнт витягу в галургійному процесі, склад галіто-лангбейнітового залишку (ГЛЗ) за вмістом корисних компонентів лише незначно відрізняється від вихідної полімінеральної руди. Накопичення величезної кількості відходів приводить не тільки до втрати цінної сировини, відчуження родючих сільськогосподарських земель, але і потенційно небезпечно з екологічної точки зору. Тому потрібне впровадження нових технологічних рішень, які дали б змогу здійснювати повне, безвідходне перероблення свіжої руди і утилізувати накопиченні відходи.

3.2 Фізико-хімічні основи флотації

Ґрунтуючись на зовнішніх ознаках, процес флотації можна було б визначити як спосіб розділення, при якому один мінерал спливає на поверхню пульпи і плаває на цій поверхні, а інший тоне і залишається всередині пульпи. Однак таке визначення виходить тільки з зовнішньої сторони процесу і не відображає суті явищ, що відбуваються при флотації. Крім того, відомі такі флотаційні процеси, при яких ніякого спливання або плавання часток немає. Тим часом вони обумовлені тими ж причинами, що і звичайна флотація. Тому їх абсолютно правильно відносять до групи флотаційних процесів. Оскільки в будь-якому випадку процес пов'язаний з наявністю поверхонь розділу фаз, то найбільш правильним буде таке визначення поняття «флотація»: «Флотація – метод збагачення, що полягає в розділенні мінералів подрібненої руди на основі різної їх здатності утримуватися на межі розділу фаз в рідкому середовищі». Розрізняють три основних види флотації – плівкову, олійну і пінну.

При плівковій флотації, поділ мінералів відбувається на плоскій поверхні розділу фаз вода-повітря. При цьому подрібнена руда, що підлягає поділу, насипається з невеликої висоти на поверхню води. Незмочувані частинки залишаються на поверхні і виділяються під флотаційний продукт, змочувані – переходять у водну фазу. Через низьку продуктивності цей процес не отримав широкого застосування. Однак ефект плівкової флотації використовується при флотогравітаційному способі отримання крупнозернистого хлористого калію. Масляна флотація полягає у вибірковому змочуванні частинок мінералу диспергованого у воді рідкими оліями. Утворені при цьому агрегати частинок, укладені у жирові оболонки, спливають на поверхню пульпи. Внаслідок незначної підйомної сили краплі олії можуть нести лише невеликий вантаж частинок, а витрати жиру при цьому дуже великі. Тому олійна флотація не

отримала промислового поширення. При пінній флотації пульпа насичується бульбашками газу, зазвичай повітря. Гідрофобні частки закріплюються на бульбашках і виносяться ними на поверхні пульпи, утворюючи шар мінералізованої піни. Гідрофільні частинки залишаються в пульпі. Залежно від здатності насичення пульпи бульбашками газу пінна флотація розділяється на звичайну пінну флотацію, вакуум-флотацію, хімічну флотацію, флотацію кип'ятіння та ін. При звичайній пінній флотації як газ використовується повітря, причому аерація пульпи забезпечується або засмоктуванням повітря з атмосфери і диспергуванням його в пульпі спеціальними механічними аераторами, або ж вдмухуванням в пульпу стисненого повітря. Аерація пульпи при вакуум-флотації здійснюється за рахунок виділення повітря з розчину (відповідно до закону Генрі). При хімічній або газовій флотації бульбашки газу утворюються в результаті хімічної взаємодії.

У калійній промисловості, як правило, використовується звичайна пінна флотація. Перша особливість флотації полягає в тому, що на відміну від інших методів збагачення, не існує принципових обмежень її використання для поділу будь-яких мінералів. Якщо гравітаційними процесами не можна розділяти мінерали з однаковими або близькими питомими вагами, а магнітною сепарацією не можна збагачувати руди, в яких мінерали мають однакову або близьку магнітну сприйнятливості, то флотація принципово застосовна для збагачення будь-яких корисних копалин. А універсальність флотаційного процесу пояснюється двома причинами:

- питома поверхнева енергія мінералів залежить як від їх хімічного складу, так і від будови решітки мінералів. Оскільки різні мінерали обов'язково відрізняються один від іншого або складом, або будовою решітки, то вони повинні відрізнятися і за величиною поверхневої енергії на межах розділу мінерал – газ і мінерал – рідина;

- якщо відмінності в питомих поверхневих енергіях недостатньо для хорошого поділу мінералів, то його можна збільшити нанесенням на поверхню мінералів найтонших покриттів за допомогою реагентів. Наприклад, покриття поверхні сульфідних частинок плівкою ксантогенату густиною 15...30 % від суцільного мономолекулярного шару різко змінює їх поверхневу енергію. Практика підтверджує принципову можливість застосування флотації для розділення будь-яких мінералів.

Друга особливість флотаційного способу – можливість застосування його тільки для розділення дрібних частинок, у яких потенціальна енергія значно менше поверхневої. Звичайною пінною флотацією корисні мінерали з густиною більше 5 г/см^3 практично не флотуються при розмірах зерен, що перевищує 0,2-0,3 мм. Мінерали з малою густиною (кам'яне вугілля, сірка) при пінній флотації можуть флотуватися при розмірах до 0,6 мм. У спеціальних флотаційних процесах розміри матеріалу, що піддається флотації, можуть бути значно підвищені. Так, при збагаченні калійних сильвінітових руд розміри частинок концентрату знаходиться в межах від 0,3 до 0,8 мм. Оскільки продукт збагачення сильвінітових руд – хлорид калію є кінцевим продуктом процесу і не піддається наступним перетворенням, то основною вимогою на стадії подрібнення є рівномірність зерен. Це завдання краще може бути вирішене при подрібненні в стержневих млинах. Всяка поверхня двох фаз прагне до мимовільного скорочення і зовні це проявляється так, як ніби на поверхні розділу фаз існує пружна розтягнута плівка, яка прагне скоротитися. Звідси виникли поняття «поверхневий натяг» і «сила поверхневого натягу». Поверхневий натяг водних розчинів $\text{KCl} - \text{NaCl}$ у присутності флотореагентів зменшується. Причому, чим вища концентрація флотореагентів, тим нижчий поверхневий натяг розчину. Поверхневий натяг на межі рідина – газ залежить також від складу газу. Закріплення покритих колектором частинок на поверхні бульбашки пояснюється зменшенням поверхневої енергії, так як в цьому випадку поверхня розділу повітря - вода, що володіє великою питомою поверхневою енергією, як би замінюється поверхнею розділу повітря – вуглеводень з низькою поверхневою енергією. Тому елементарний акт флотації розглядається як адсорбція іонних молекул і на нього поширюються закономірності, встановлені для процесу адсорбції. Основні вихідні її передумови не цілком точні. Адсорбційну гіпотезу можна розглядати як окремий випадок гіпотези змочування.

Процес флотації відбувається за участю реагентів, які умовно поділяються на чотири класи:

- а) збирачі;
- б) депресори;
- в) активатори;
- г) регулятори середовища.

Збирачі – це реагенти, які утворюють на поверхні мінералу гідрофобну плівку і роблять поверхню не змочувану. До збирачів відносяться органічні сполуки – природні жири, олеїнову та інші кислоти, ксантогенат калію або натрію. Для флотації сильвінітових руд застосовують аміни. Деякі мінерали флотуються тільки після того, як на їх поверхні утворилася активна плівка. Цю плівку утворюють реагенти активатори. Активатори також здатні нейтралізувати дію депресорів. Найбільш поширеними є мідний купорос, сірчана кислота і сірчистий натрій. Для покращення факторів, що сприяють флотації, застосовуються реагенти – регулятори процесу. Регулятори вводяться в пульпу, змінюючи середовище, роблячи його лужним або кислим, що сприяє ефективнішому впливу активаторів або депресорів на поверхні мінералів.

3.3 Флотаційний спосіб перероблення ПМР

Розроблена флотаційна технологія перероблення полімінеральних калійних руд з одержанням калійно-магнієвого концентрату (17,5...19,5 % K_2O , до 20 % Cl^-), була впроваджена на Стебницькому калійному заводі. Та через високий вміст глини в руді не було досягнуто проектних показників виробництва в процесі освоєння технології. Причиною низького витягу цінних компонентів при флотації є значно вищий вміст глини в руді та продуктах флотації, ніж в рудах, які переробляють в інших країнах, де флотаційне збагачення характеризується більш високими показниками. Наприклад, в Італії подрібнену каїнітову руду, в якій вміст глини не перевищував 1,5 %, спеціально перед флотацією знешламлювали, відділяючи близько 70 % глини, тому що остання, внаслідок великої питомої поверхні, адсорбує значну кількість реагентів і погіршує селективність флотації. В 1988 р. флотофабрику Стебницького калійного заводу закрили на реконструкцію. Для реконструкції виробництва була розроблена технологія перероблення руди з попередньою гідратацією і одержанням мінерального добрива – Калімаг-40 – аналог калімагнезії. За такою технологією витяг K^+ в продукт становив 78,2 %, Mg^{2+} – 68,8 %. Та реконструкція виробництва за цією технологією не була здійснена через відсутність коштів і значну енергоємність. Флотаційний спосіб, порівняно з галургійним, має деякі переваги: простота, здійснення за звичайних температур, що зменшує корозію апаратів і поліпшує умови праці; одержання продукту нижчої собівартості; менші капітальні витрати. Проте цей спосіб забезпечує одержання продукту лише низької якості – вміст K_2O у флотоконцентраті не перевищує 18,5 % K_2O , ступінь вилучення калію у концентрат не перевищує 48...50 %. Крім того, високий вміст важкорозчинних лангбейніту, кізериту, а також глинистих домішок у прикарпатських рудах зумовлював різке зростання витрат флотореагентів, а отже, собівартість одержаного флотоконцентрату була вищою, ніж калімагнезії, одержаної за галургійним способом.

3.4 Флотаційне розділення галіто-лангбейнітного залишку, що утворюється під час галургійного перероблення ПМР

Галіто-лангбейнітовим залишком (ГЛЗ) називається частина породи, що не розчинилася в процесі вилуговування легкорозчинних калійно-магнієвих мінералів у головному циклі перероблення.

Середній мінералогічний склад цього залишку такий:

- галіт ($NaCl$) – 53...55 %;
- лангбейніт ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$) – 15...20 %;
- каїніт ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$) – 2...4 %;

кізерит ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) – 6...7 %;
полігаліт ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – 9...10 %;
глина – 6...7 %;
ангідрит (CaSO_4) – 2...3 %.

Метою перероблення залишку методом флотації є витяг з нього калійно-магнієвих мінералів, що не розчинилися і повернення їх у головний цикл.

Залишок, після третього розчинника головного циклу, відфільтрований на план-фільтрі 1, транспортується оборотним флотаційним розчином у стрижневий млин 2, де відбувається здрібнювання залишку до класу 0,5 мм із метою розкриття зерен мінералів (рис. 3.2). Суспензія зі стрижневого млина перетікає в мішалку 3, у яку подається флотаційний розчин для регулювання $P : T$, і 2 % розчин силікатної кислоти в кількості 1...1,3 кг/т руди. Розчин силікатної кислоти застосовується як депресор глин. Силікатна кислота зменшує адсорбцію збирача на поверхні глинистих часточок і цим запобігає їхню флотацію. Суспензія з мішалки 3 насосом перекачується в гідроциклон 5 для класифікації за класом 0,5 мм. Піски гідроциклону, клас + 0,5 мм, повертаються в стрижневий млин на доздрібнювання. Отже, гідроциклон працює в замкнутому циклі зі стрижневим млином. Злив гідроциклону надходить у контактний чан 6 для перемішування з реагентами.

Разом із суспензією в контактний чан подаються жирні кислоти і 0,25 % розчин поліакриламід у для коагуляції і часткової депресії глинистих часток. Після оброблення реагентами суспензія з контактного чана перетікає в першу камеру 12-камерної флотомашини 7 для основної флотації. В флотомашині гідрофобізовані частки калійно-магнієвих мінералів прилипають до пухирців повітря, засмоктуюваного інжектором, і спливають у вигляді піни, що видаляється з машини за допомогою піногонів.

З метою більш ефективної флотації подачу жирних кислот здійснюють вроздріб. У контактний чан подається 60 %, у третю камеру – 20 %, у п'яту і сьому камери – по 10 %. Загальна витрата жирних кислот становить 300...400 г/т руди.

Нефлотуємі гідрофільні частки галіту разом з основною масою глинистих часток осідають у камерах флотомашини, під дією потоку розчину переміщуються по дну камери і наприкінці машини виводяться як остаточні хвости флотації в гідроциклон 15. Піски гідроциклону з $P : T = 0,7...0,9$ надходять у пульпорозділювач 10, потім самопливом – у барабанний вакуум-фільтр 11 із внутрішньою поверхнею фільтрації. У випадку великого вмісту в пісках великих часток (більш 50 % класу + 0,5 мм) піски направляються в стрижневий млин на доздрібнювання. Злив з гідроциклону 15 самопливом надходить у згущувач 16 для освітлювання оборотного флотаційного розчину і згущення дрібних часток галітових відходів. Сюди ж подається розчин поліакриламід у в кількості 0,02...0,03 кг/т солей. Згущені хвости флотації з $P : T = 1,0...1,3$ зі згущувача надходять у мішалку 17 і насосом подаються в пульповідділювач 10, відкіля разом з пісками гідроциклону 15 направляються на фільтрацію у вакуум-фільтр 11. Фільтрат надходить у барометричний бак 12, відкіля насосом перекачується в згущувач для освітлювання. Осад після фільтра за вологості 11...13 % скидається в гідрожолоб, куди подається розсіл із хвостосховища.

Суспензія з гідрожолобу перетікає в мішалку 4 для галітових відходів. Розведена до $P : T = 4...5$ суспензія насосом перекачується в хвостосховище.

Пінний продукт із чотирьох перших камер флотомашини 7 основної флотації збирається окремо і приєднується до остаточного флотоконцентрату. Пінний продукт – чорновий концентрат з восьми останніх камер основної флотації з $P : T = 2...2,5$, надходить у жолоб. Розведена суспензія чорнового концентрату самопливом направляється під імперлер першої камери 6-камерної флотомашини 8 на перше перечищення концентрату, а також промпродукт із другого перечищення концентрату. Пінний продукт після флотомашин першого перечищення збирається в пінному жолобі, в який подається фільтрат флотоконцентрату з бака 23 для транспортування і розведення пінного продукту до $P : T = 4,5...5,5$. Камерний продукт – промпродукт-1 – з машини першого перечищення направляється на початок процесу флотації в мішалку 3.

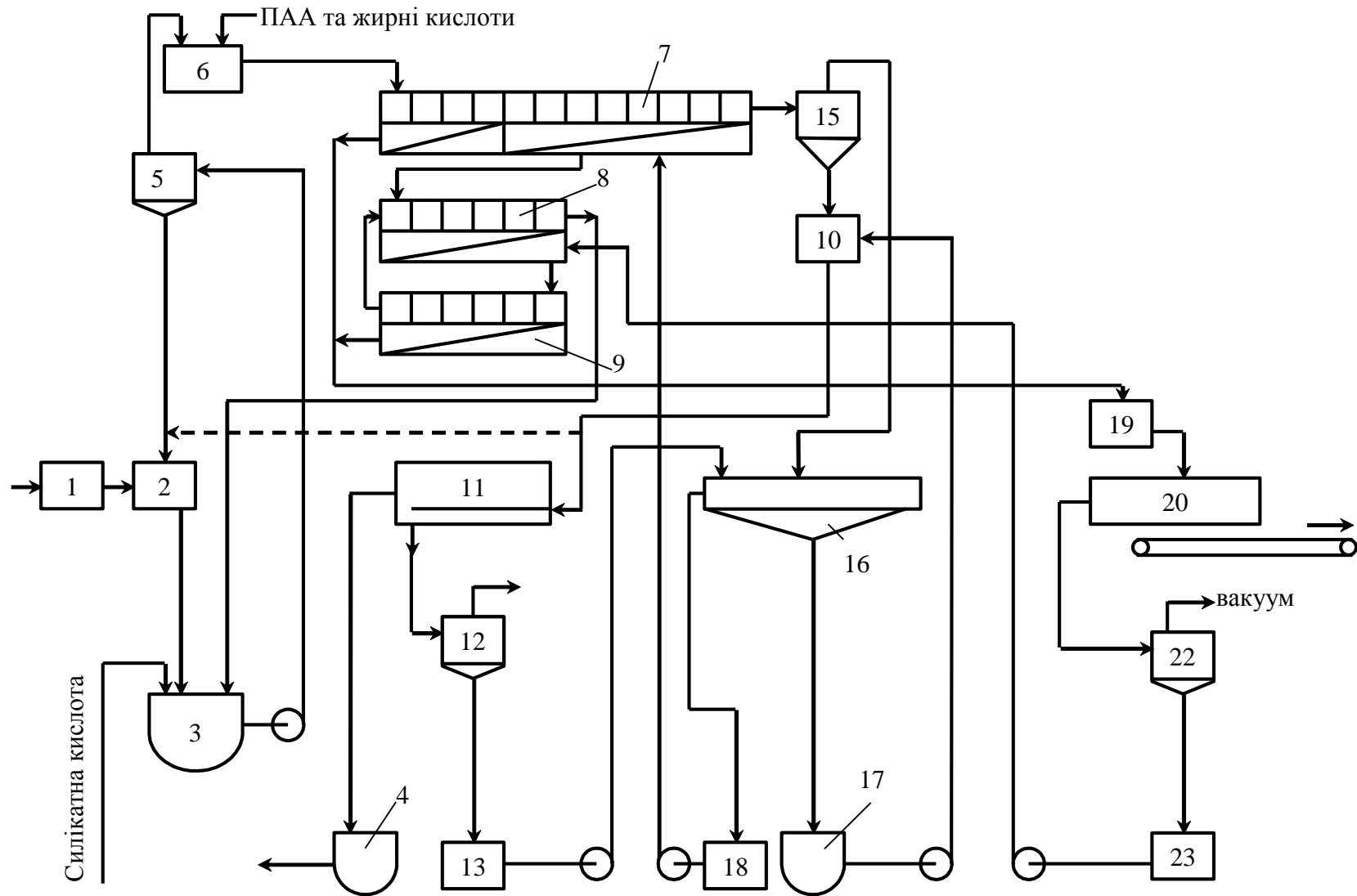


Рис. 3.1 – Схема флотації галіто-лангбейнітового залишку

Розведений перший продукт після першого перечищення надходить на друге перечищення в 6-камерну флотомашину 9. Тут одержують остаточний концентрат, що знімається пінофонами в пінний жолоб. Остаточний концентрат після другого перечищення поєднується з концентратом перших чотирьох камер основної флотації, і ця суміш направляється в пульпорозділювач 19, потім у дисковий вакуум-фільтр 20 для фільтрації. Відфільтрований на дисковому вакуум-фільтрі концентрат знімається на конвеєр 21, яким транспортується у відділення розчинення флотоконцентрату. Фільтрат після дискового вакуум-фільтра збирається в бак 23. Камерний продукт після другого перечищення – промпродукт-2 – повертається на перше перечищення.

В процесі флотації в пінний продукт (флотоконцентрат) переходять переважно калійно-магнієві мінерали: лангбейніт, кізерит, полігаліт і каїніт. Галіт є камерним продуктом і віддаляється в хвостосховище. Частина глини віддаляється з галітом, частина – з пінним продуктом.

4 ГАЛУРГІЙНИЙ СПОСІБ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ПМР

Розглянемо особливості окремих технологічних вузлів технологічної схеми.

4.1 Розчинення полімінеральної руди

Розчинення руди є однією з основних технологічних операцій, від проведення якої багато в чому залежить успіх всього подальшого перероблення. Складність мінералогічного складу і коливання вмісту основних мінералів (каїніту, лангбейніту і сильвіну) у рудах, а також наявність значних домішок глинистих речовин і склад розчинника, що змінюється, дуже ускладнюють процес розчинення і створюють умови для існування нестабільних рівноваг у системі.

Завданням розчинення руди є переведення у рідку фазу калієвмісних мінералів. Тому процес необхідно провести вибірково, залишивши основну масу галіту в залишку, що не розчинився. Щоб надавати розчинність галіту, процес розчинення ведуть у шенітовому матковому лузі, насиченому за натрій хлоридом.

Після вилуговування руди утворюється насичений розчин і залишок, що не розчинився, який складається з глинистого шламу і сольового шламу. Сольовий шлам включає галіт, а також важкорозчинні та нерозчинні калієвмісні мінерали – полігаліт, частково лангбейніт і інші мінерали. Причому, частина солей виділяється в процесі вилуговування з розчину унаслідок ефекту висолування.

Розчинення руди здійснюється в каскаді шнекових розчинників з ковшовими елеваторами. Шнек призначений для перемішування і транспортування пульпи з зони завантаження до ковшів елеватора. Елеватор призначений для відділення розчину від осаду і передання осаду на наступний ступінь розчинення. Необхідну температуру встановлюють унаслідок тепла, внесеного розчинюючим лугом і гострою парою, що подається в дюзи корпусу розчинника.

Розчинники працюють послідовно за протитечійно-прямотечійної схеми (рис. 4.1). У цій схемі потік розчину спрямований проти руху руди, а кожний розчинник працює за прямотечією.

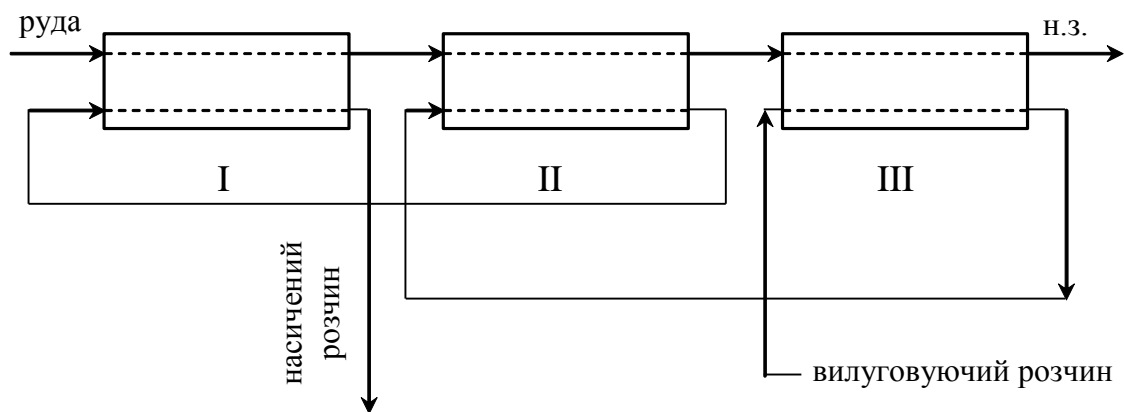


Рис. 4.1 – Схема розташування розчинників

Схема відділення розчинення наведена на рис. 4.2. Руда надходить у перший розчинник, а гарячий розчинюючий розчин – у третій розчинник. Нерозчинений залишок з першого розчинника вивантажується ковшовим елеватором у другий розчинник. Ківш має проріз для стоку розчину. Нерозчинений залишок із другого розчинника вивантажується елеватором у третій розчинник. Нерозчинений галіто-лангбейнітовий залишок (відвал) із третього розчинника вивантажується в план-фільтр. Після план-фільтру віджатий нерозчинений залишок передається у відділення флотації для виділення лангбейніту.

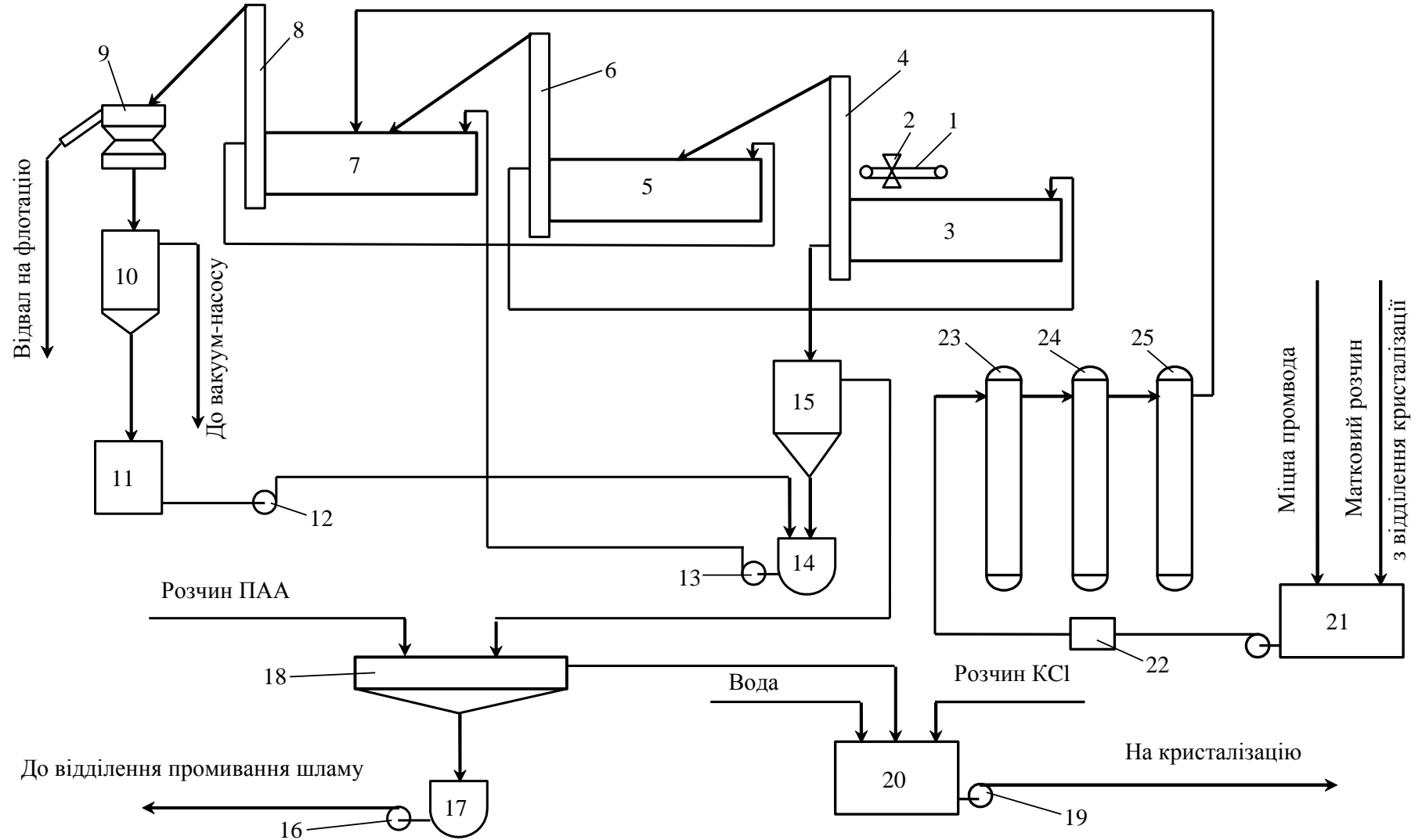
Розчинюючий розчин, підігрітий до температури 105...110 °С надходить у третій розчинник. Розчин із третього розчинника самопливом перетікає в другий розчинник, а з другого – також самопливом у перший. З першого розчинника насичений розчин разом із глинясто-сольовим шламом перетікає в відстійник – солевідділювач. Згущений сольовий шлам з відстійника через мембрану перекачується насосом у третій розчинник. Злив з відстійника надходить в освітлювач, куди одночасно подається 0,25 % розчин поліакриламід. Частки глини коагулюють і осаджуються. Згущений глинясто-сольовий шлам з освітлювача подається в мішалку, де розбавляється промивними водами з відділення протитечійного промивання глинясто-сольового шламу до $P : T = 2$ і перекачується у відділення протитечійного промивання глинясто-сольового шламу.

Освітлений насичений розчин з освітлювача перетікає в збірник, куди також подається вода чи розчин калій хлориду і прямує у відділення кристалізації шеніту.

Вода чи розчин калій хлориду подаються в насичений розчин з метою компенсації води, що випарилася, у вакуум-кристалізаторах і запобігання кристалізації калій хлориду разом із шенітом. Розчин калій хлориду вводиться в тому випадку, якщо в руді міститься мало сильвіну.

На план-фільтрі відбувається фільтрація і промивання відвала. Фільтрат і промивні води стікають через барометричний бак і бак-гідрозатор, і насосом подаються в мішалку. Відфільтрований і промитий відвал подається на флотацію.

Глинисті домішки в процесі розчинення руди утворюють дрібнодисперсну завись і разом з насиченим розчином виносяться з розчинника. З насиченим розчином захоплюється і сольовий шлам. Глинясто-сольовий шлам з першого розчинника виводиться з насиченим розчином у відстійник, де осаджується 70...80 % сольового шламу, а інша кількість солей разом із глинистими домішками несеться з розчином в освітлювач. Тут глинясто-сольовий шлам цілком осаджується, і освітлений насичений розчин надходить з освітлювача на стадію кристалізації шеніту.



1 – стрічковий конвеєр; 2 – ваги; 3, 5, 7 – розчинники; 4, 6, 8 – ковшові елеватори; 9 – план-фільтр, 10 – барометричний бак; 11 – бак-гідрозатор; 12, 13, 16, 19 – насоси; 14, 17 – мішалки; 15 – відстійник – солевідділювач; 18 – освітлювач; 20, 21 – збірні баки; 22 – дозатор; 23, 24, 25 – трубчасті підігрівники.

Рис.4.2 – Схема відділення розчинення руди

4.2 Освітлення насиченого розчину і протитечійне промивання глинясто-сольового шламу

Якщо сольові частки, що мають кристалічну структуру, осаджуються відносно легко, то глинисті частки невеликих розмірів осаджуються дуже повільно. Для прискорення осадження і вводяться коагулянти.

Глинясто-сольовий шлам відокремлюють від гарячого насиченого розчину відстоюванням у два прийоми. Спочатку в відстійниках-солевідділювачах осаджується сольовий шлам. Потім, після введення в суспензію коагулянту у відстійниках осаджуються глинистий шлам і дрібні сольові частки, що залишилися в завислому стані. У згущеній суспензії глинясто-сольового шламу міститься значна кількість насиченого розчину і солей калію і магнію у вигляді твердих сольових часточок, унаслідок цього з процесу розчинення виводиться велика кількість корисних компонентів, які необхідно повернути у виробничий процес. На практиці це здійснюється в спосіб протитечійного промивання шламу.

Насичений розчин після першого розчинника, забруднений сольовими і глинистими шламами, перетікає в відстійник-солевідділювач 1 (рис. 4.3). Основна маса сольового шламу осаджується у відстійнику, згущується і перетікає з конуса відстійника в мішалку 2, потім насосом з мішалки перекачується в третій розчинник для повернення розчину, що просочує, у процес і для відведення із системи сольового шламу разом з відвалом. Із сольовим шламом захоплюється і деяка кількість глинистих речовин.

Злив з відстійника перетікає в освітлювач 3, куди водночас подається 0,25 % розчин поліакриламід. Під дією поліакриламід частки глини коагулюють і осаджуються. Згущений глинясто-сольовий шлам з конуса освітлювача вивантажується в мішалку 13, куди також надходить промивна вода зі згущувача 5.

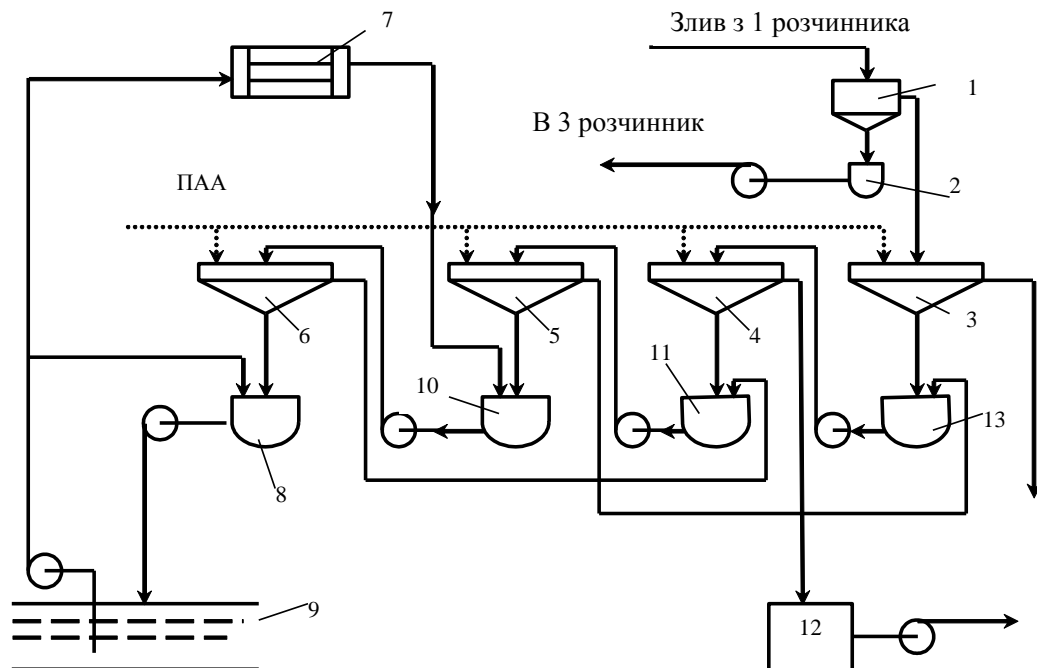


Рис. 4.3 – Схема відділення освітлення насиченого розчину і протитечійного промивання глинясто-сольового шламу

Протитечійне промивання глинясто-сольового шламу здійснюється на триступеневій установці, четвертим ступенем є хвостосховище. Перший ступінь промивання здійснюється в мішалці 13 під освітлювачем. Промитий на першому ступені шлам перекачується в згущувач 4, куди також подається розчин поліакриламід. Злив згущувача, називаний міцною промивною

водою, стікає в збірний бак 12 і потім використовується для розчинення руди. Згущений шлам зі згущувача 4 перетікає в мішалку 11, сюди ж надходить злив згущувача 6.

Промитий шлам з мішалки 11, тобто з другого ступеня, перекачується насосом у згущувач 5, де, як і в згущувачі 4 відбувається розділення твердих часточок від промивної води. Згущений шлам з конуса згущувача 5 надходить у мішалку 10, куди подається розсіл із хвостосховища, нагрітий попередньо в підігрівнику 7. Промитий шлам з мішалки 10, тобто з третього ступеня промивання, перекачується для згущення в згущувач 6. Згущений шлам з конуса згущувача 6 перетікає в мішалку 8, куди подається розсіл із хвостосховища 9 для розведення згущеного шламу і транспортування його в хвостосховище. У згущувачі 5 і 6 також подається розчин поліакриламід.

У даній схемі використовуються відстійники-солевідділювачі діаметром 5 м і згущувачі діаметром 24 м.

4.3 Охолодження насиченого розчину і кристалізація шеніту

У виробничих умовах процес кристалізації складається з таких операцій: власне кристалізації, відділення кристалів від маткових розчинів, промивання і сушіння кристалів.

Кристалізацію шеніту ведуть з гарячого насиченого розчину, одержаного в процесі розчинення руди і попередньо очищеного від завислих домішок. Розчин, що надходить на кристалізацію шеніту, насичений також за натрій хлориду за температури 65...70 °С. З метою кристалізації шеніту, що практично не містить натрій хлориду, розчин перед охолодженням розбавляють сульфатними розчинами, що містять мінімум натрій хлориду. Зняття пересичення за натрій хлоридом водночас дає змогу значно збільшити поле кристалізації шеніту.

Установлено, що в процесі охолодженні до 35...40 °С відбувається кристалізація леоніту. Оскільки він є дрібнокристалічний продукт який погано фільтрується, охолодження ведуть до більш низьких температурах (20...22 °С) з метою кристалізації шеніту, що є стабільною твердою фазою за температури менше 30 °С. Тому охолодження насиченого розчину, який одержують після розчинення руди, здійснюється в дві стадії. Перша здійснюється в дев'ястиступневій вакуум-кристалізаційній установці (ВКУ) за температури 35...32 °С, друга – у каскаді поверхневих трубчастих кристалізаторах за температури 20...22 °С, охолоджуваних водою й останні – аміаком.

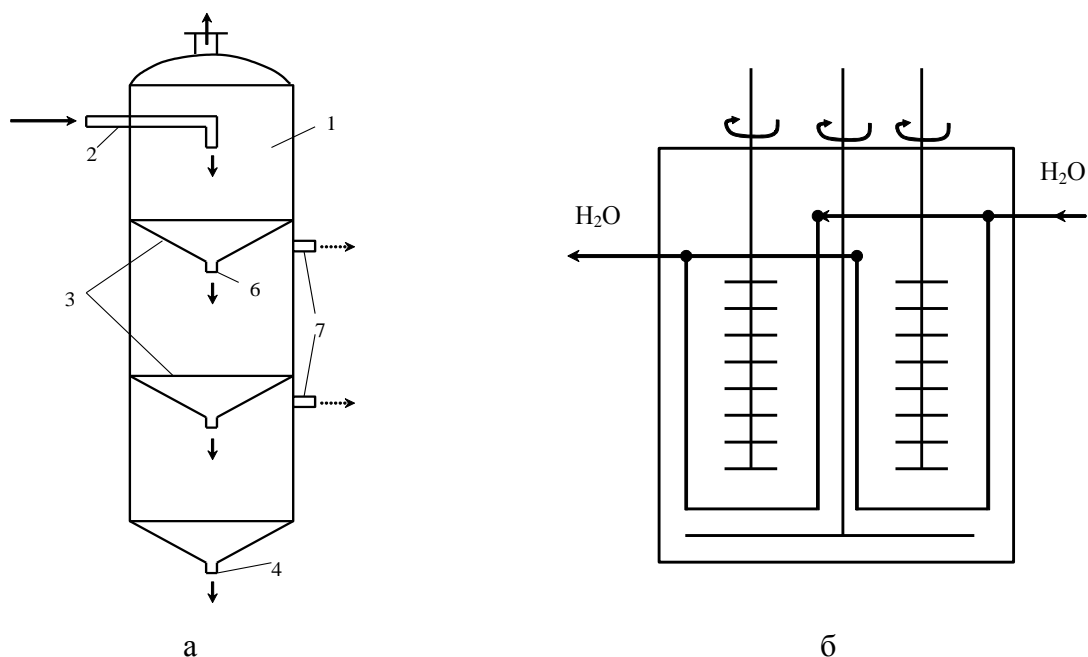
Вакуум-кристалізаційний апарат (рис. 4.4.а) складається з циліндричного корпусу, розділеного на три ступеня конічними перегородками, труби 2 для введення і штуцера 4 для відведення розчину. У нижній частині перегородок мають перетечійні патрубки, через які розчин перетікає зі ступеня в ступінь. Штуцерами 7 кожний ступінь з'єднується з конденсаторами.

Поверхневий кристалізатор (рис. 4.4.б) – циліндрична ємність обсягом 250 м³, у яку опущені 4 комплекти теплообмінних труб. Трубкама подається охолоджуючий розчин (на перших п'ятьох апаратах – вода, на шостому – аміак). В апаратах здійснюється перемішування унаслідок центральної мішалки (у горизонтальній площині в нижній частині апарата) і по вертикалі усередині кожного комплекту теплообмінних труб.

Утворення кристалів шеніту відбувається як в об'ємі апарата, так і на поверхні трубчатки, що приводить до погіршення теплопередачі. Компоненти теплообмінних труб виконані (у плані) у вигляді квадрата, на кожній стороні якого встановлений шкребок. За допомогою системи тяг і ланцюгів шкребки рухаються нагору і вниз трубчаткою, здираючи кристали, що наростили. Розвантаження здійснюється за допомогою труб перетиснення, що дають змогу ліквідувати скупчення кристалів у нижній частині апаратів.

Освітлений насичений розчин подається в першу ступінь вакуум-апарата (рис. 4.5). В апараті розчин кипить унаслідок зниження тиску від ступеня до ступеня. Частково охолоджений розчин з першого апарата подається через бак-гідрозатвор у четвертий ступінь другого апарата. Додатково охолоджений розчин подається в третій апарат, відтіля надходить у водяні кристалізатори 5, 6, 7. Під час виходу розчину з дев'ятого ступеня випаровування за

32...35 °С в ньому з'являються зародки кристалів шеніту, що продовжують свій ріст у водяних кристалізаторах.



а – вакуум-кристалізаційний апарат; б – поверхневий кристалізатор.

Рис. 4.4 – Основні апарати стадії кристалізації шеніту

Після охолодження у вакуум-кристалізаційних апаратах розчин проходить послідовно каскад трьох водяних поверхневих кристалізаторів 5, 6, 7 і аміачного кристалізатора 8. Остаточно охолоджена суспензія шеніту (до 20...22 °С) після останнього кристалізатора подається для розділення у відстійник 9, у якому осаджується основна кількість одержаного шеніту. Злив, що містить більш дрібні фракції шеніту, з відстійника перетікає в згущувач 10. Шенітова суспензія з відстійника і згущувача перетікає в мішалку 11, з якої перекачується на фільтрацію і сушіння, або іншим насосом подається на розкладання шеніту, де попередньо фільтрується і промивається на барабанному вакуум-фільтрі.

Злив згущувача (шенітовий матковий розчин) надходить у буферний бак 12, з якого частина розчину подається в поверхневі конденсатори для використання тепла вторинної пари, а потім у відділення розчинення руди. Інша частина шенітового маткового розчину подається на регенерацію солей.

4.4 Водне розкладання шеніту з утворенням калій сульфату

В процесі перероблення полімінеральних руд асортимент калійної продукції визначається складом сировини. Одержання безхлоридного калійного продукту неможливо без часткового або повного розкладання шеніту.

Шеніт з досить великою швидкістю розчиняється у воді. Він відноситься до класу інконгруентно розчинних подвійних солей, тобто розчинення йде з розкладанням кристалогідрату, при цьому у твердій фазі залишається калій сульфат (рис. 2.9).

З метою збільшення виходу калій сульфату необхідно створити такі умови, за яких відношення $K_2SO_4 : MgSO_4$ у розчині було б мінімальним, що відповідає максимально можливому переходу калій сульфату у тверду фазу. Евтонічний розчин, що відповідає цій умові, одержують за температури 47,5 °С. Практично, процес ведуть за 48...50 °С.

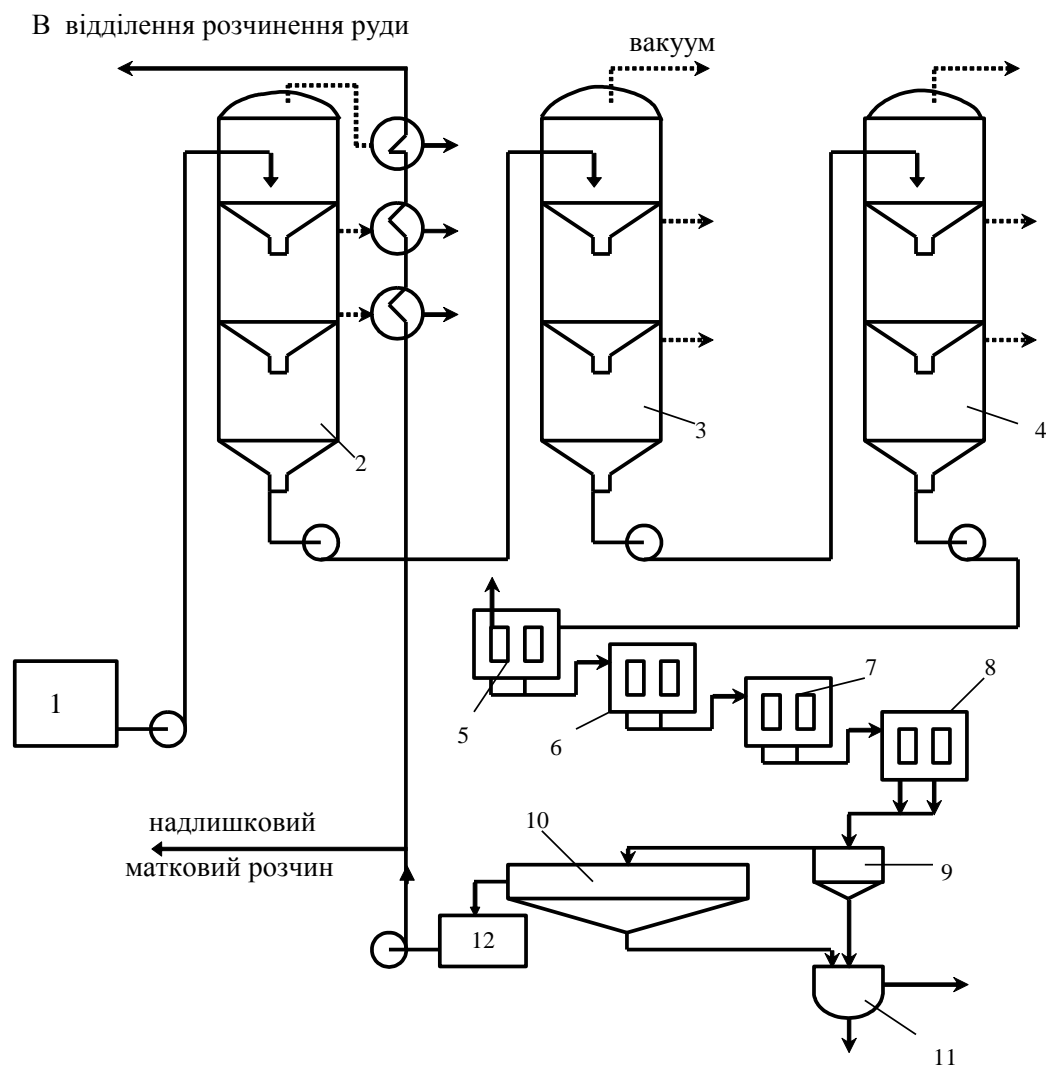
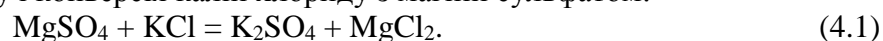


Рис. 4.5 – Схема відділення охолодження насиченого розчину та кристалізації шеніту

Технологічно доцільним є введення в процес розкладання шеніту калій хлориду у вигляді розчину, для готування якого використовується вода. У цьому випадку водночас відбувається розкладання шеніту і конверсія калій хлориду з магній сульфатом:



У виробничих умовах розкладання шеніту можна здійснювати в одну чи дві стадії. Сутність двохстадійного розкладання полягає в частковому розчиненні шеніту до одержання розчину, насиченого за калій та магній сульфатами (сульфатного розчину) і дорозкладання іншої частини шеніту з виділенням у тверду фазу калій сульфату на другій стадії. В процесі розкладання шеніту в одну стадію кількісні показники аналогічні двохстадійному розкладанню, але сульфатний розчин, що надходить на конверсію, не насичений магній сульфатом.

В процесі розкладання в одну чи в дві стадії час розкладання становить 40...50 хвилин.

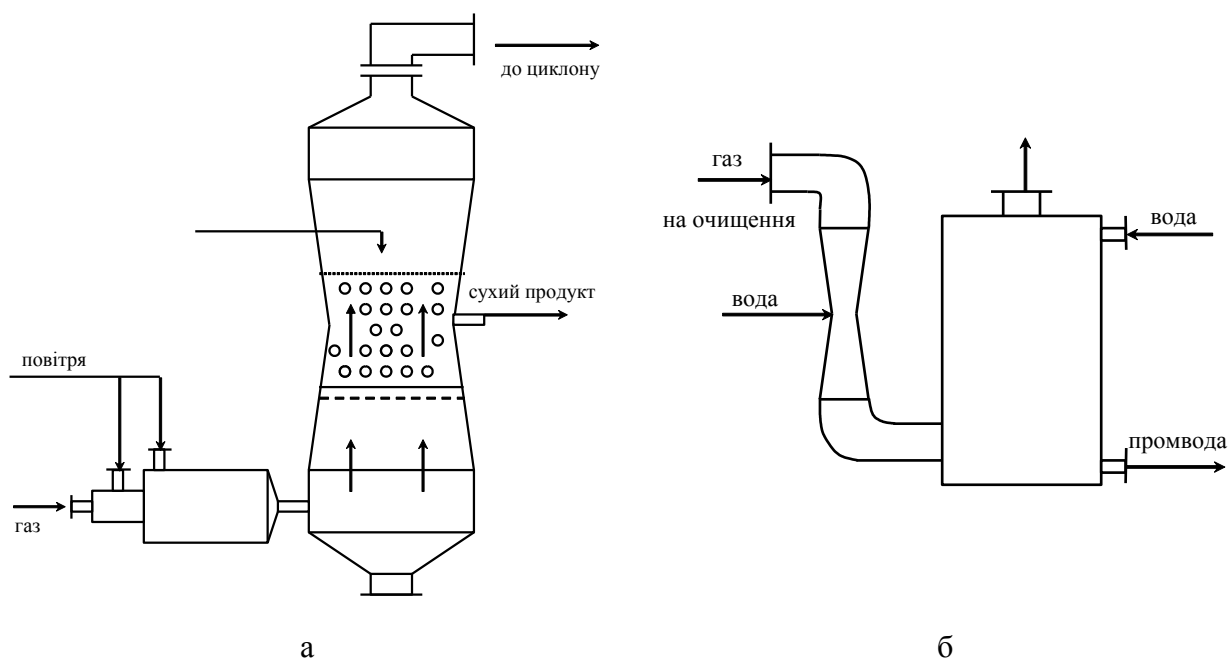
У випадку двохстадійного процесу розкладання згущена суспензія шеніту, яка одержана в процесі охолодження і кристалізації солей з насиченого розчину, фільтрується і промивається в барабанному вакуум-фільтрі 1, після чого подається в реактор першої стадії розкладання 3 (рис. 4.6).

Сушіння проводиться топковими газами, що мають температуру 500...550 °С. Гази утворюються в процесі спалювання природного газу в топці сушарки з киплячим шаром (рис. 4.7.а). Для спалювання газу подається первинне повітря. Топкові газы надходять у камеру змішання, куди вводиться вторинне повітря для зниження температури топкових газів з 1200 до 500 °С. Топкові газы, проходячи газорозподільні колосникові щільні решітки, віддають тепло для випаровування води продукту і віддаляються із сушарки з температурою 150...160 °С. Швидкість потоку газу в киплячому становить шарі 2...2,5 м/с. Висушений матеріал (готовий продукт) вивантажується за допомогою регульованого вивантажувача (шлюзового затвора) і надходить на сховище.

Висота киплячого шару в камері сушарки підтримується сталою.

Газы, що відходять, захоплюють значну кількість продукту у вигляді пилу. У сепараційній зоні, яка розширюється, частина пилу, що виноситься, випадає з потоку і повертається в шар. Суху сіль вивантажують на рівні решіток за допомогою вивантажуючого пристрою. Газы, що відходять, з пилоподібним продуктом надходять на очищення в систему циклонів, а потім на мокре очищення в турбулентний промивник (рис.4.7.б) і скруббер.

Вода вводиться в горловину труби Вентурі промивника і тонко розпорошується потоком газу, що рухається з великою швидкістю (60...70 м/с).



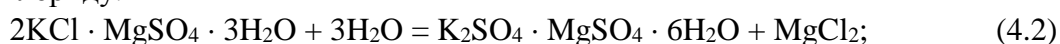
а) сушарка КШ з виносною точкою; б) турбулентний промивник.

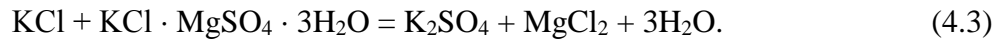
Рис. 4.7 – Основні апарати стадії фільтрації і сушіння продуктів

У розширеній частині труби швидкість знижується, краплі рідини зіштовхуються з частками пилу, укрупнюються і відокремлюються від газового потоку в скруббері, зрошуваному водою. Розчин зі скрубера повертається в технологічний цикл. Очищені газы викидаються в атмосферу.

4.6 Регенерація солей з надлишкового маткового розчину

В процесі перероблення каїніто-лангбейнітової руди на калімагнезію чи калій сульфат відбувається конверсія калій хлориду, що міститься в сировині, із магній сульфатом з утворенням магній хлориду:





Шеніт і калій сульфат виводяться з процесу, магній хлорид залишається в шенітовому матковому лузі. Для того, щоб запобігти уповільнення процесу розчинення руди в оборотних лугах унаслідок нагромадження в них магній хлориду, частину шенітового лугу необхідно постійно виводити з головного циклу. Виведена частина маткового розчину називається надлишковим матковим розчином. Цей надлишковий розчин піддають додатковому переробленню з метою регенерації солей калію й одержання хлор-магнієвої продукції. Це перероблення полягає в дробовому випаровуванні і кристалізації, що дає змогу витягти натрій хлорид (поварену сіль), калійно-магнієві солі (штучні каїніт і карналіт), гіпс і бішофіт.

Таке перероблення здійснюють у регенераційному циклі.

Фізико-хімічні основи перероблення надлишкового розчину на всіх технологічних стадіях розглянуто у розділі 2.4.4.

Технологічний процес регенерації солей калію, натрію і магнію з надлишкового маткового розчину складається таких основних стадій випаровування і розділення суспензій:

1. Випаровування маткового розчину з одержанням готового продукту – повареної солі (харчової чи технічної).

2. Подальше випарювання розчину після відділення з нього повареної солі. На цій стадії утворюється так називаний штучний каїніт, що становить собою суміш солей калію і магнію з домішкою галіту. Після відділення солей одержують рідку фазу, яку називають каїнітовим маточником.

3. Проміжна стадія – знесульфачення каїнітового маточника розчином кальцій хлориду.

4. Випаровування знесульфаченого розчину. У тверду фазу випадає суміш солей, яку називають штучним карналітом. Рідка фаза – хлор-магнієвий розчин, що містить 23...26 % магній хлориду, направляється на виробництво металевого магнію.

5. Випаровування хлор-магнієвого розчину за високих температур (140...145 °С). Тут утворюється бішофіт, що використовують у виробництві лікувальних препаратів (сіль для ванн, морська сіль).

4.6.1 Перша стадія випаровування з одержанням повареної солі

На першій стадії випаровується до 30 % води від маси вихідного розчину і випадає в осад до 40 % натрій хлориду від його вмісту в розчині.

Випаровування проводиться в трикорпусній вакуум-кристалізаційній установці. Температура в першому апараті 108...110 °С, у другому – 75...85 °С, у третьому – 55...60 °С; відповідний залишковий тиск у першому апараті – 99,7 Па, у другому – 39,3 Па, у третьому – 0,127 Па. Необхідне розрядження створюється унаслідок конденсації пару у барометричному конденсаторі. Вакуум-насос призначений для запуску установки і для підтримки вакууму в системі, тобто для ліквідації підсмоктування повітря через нещільності і видалення розчиненого повітря, що виділяється з лугів.

Кожен корпус являє собою випарний апарат із вимушеною циркуляцією і гріючою виносною камерою. Апарати виконано з титана, циркуляційний насос – з нержавіючої сталі.

Розділення суспензії здійснюють на центрифугі фільтруючої дії з безупинним вивантаженням осаду.

4.6.2 Друга стадія випаровування з одержанням штучного каїніту

Друга стадія є основною для регенерації солей калію і магнію у вигляді сульфатів і хлоридів. На цій стадії виділяється суміш калійно-магнієвих хлоридно-сульфатних солей разом із натрій хлоридом. Для підвищення повноти виділення солей хлоридно-сульфатної форми передбачено охолодження каїнітової суспензії до 20...30 °С. Ця суміш, яку називають штучним каїнітом, повертається в головний цикл виробництва на стадію кристалізації шеніту.

Штучний каїніт, що повертається в головний цикл, повинний містити мінімальну кількість натрій хлориду. У протилежному випадку, уведення його в стадію охолодження насиченого розчину погіршує якість шеніту. Це унеможлиблює одержання кондиційного калій сульфату в процесі розкладання шеніту водою.

Труднощі забезпечення цієї вимоги полягають в тому, що границя закінчення виділення чистої повареної солі з лугів і початку осадження калійних солей є нечіткої. Тому в перших двох корпусах другої стадії випаровування виділяється в основному натрій хлорид, забруднений сульфатами. Його відокремлюють і направляють у виробництво повареної солі. У наступних двох корпусах осаджуються переважно сульфатні форми калійно-магнієвих солей. Суспензія з останнього четвертого корпуса розділяється у відстійнику. Освітлений упарений розчин охолоджується до 25...30 °С в вакуум-кристалізаторі. При цьому в осад випадає калій хлорид, який після відділення від охолодженого розчину поєднують із солями з відстійника і направляють у головний цикл на стадію кристалізації шеніту. Злив каїнітового відстійника – каїнітовий луг надходить на знесульфачення.

4.6.3 Знесульфачення каїнітового розчину

Якщо кінцевий хлор-магнієвий розчин є сировиною для виробництва металевого магнію і хлору, знесульфаченню додається дуже велике значення. Граничний вміст сульфат-іона в кінцевому хлор-магнієвому лузі не повинний перевищувати 0,02 %, у противному випадку це істотно позначається в процесі електролізу: різко зростає вихід за струмом, швидко зношуються графітові електроди тощо.

Знесульфачення проводиться 25 % розчином кальцій хлориду за 90 °С. При цьому відбувається утворення важкорозчинного кальцій сульфату за реакцією:



Для повноти осадження кальцій хлорид беруть у 20 % надлишку. За 90 °С утворюється напівводний гідрат. Передбачено гідратацію гіпсової суспензії і перехід напівводного в безводний сульфат, що не викликає гіпсування апаратури. Одержану суспензію розділяють у відстійниках і потім на фільтрі. Осад після фільтра репульпують розсолем хвостосховища і скидають у хвостосховище.

Знесульфачений освітлений каїнітовий розчин подається на третю стадію випаровування.

4.6.4 Третя і четверта стадії випаровування

Третя стадія випарювання знесульфаченого розчину призначена для підвищення концентрації йону магнію і додаткового очищення розчину від розчиненого і завислого гіпсу. У процесі випаровування за 80...100 °С в осад випадає суміш натрій хлориду із солями калію і магнію у вигляді карналіту, водночас з цими солями осаджується гіпс. Суміш солей, що випала, називається штучним карналітом. Упарений розчин охолоджують до 35...40 °С. Охолоджена суспензія розділяється у відстійнику. Карналіт, забруднений гіпсом, скидається в хвостосховище. Злив відстійника – хлор-магнієвий або карналітовий розчин – направляється на виробництво металевого магнію і частково (до 20 %) надходить на четверту стадію випаровування для виробництва лускатого бішофіту.

Четверта стадія випаровування здійснюється в апаратах заглибного горіння (рис. 4.8). Карналітовий розчин нагрівається і випаровується в ньому за 140...145 °С унаслідок згорання природного газу. Упарений розчин перетікає в обертовий кристалізатор. Охолоджений розчин застигає на поверхні у вигляді кірки, потім зрізується ножем, подрібнюється і завантажується в мішки. Гази, що відходять, з випарного апарата віддаляються в атмосферу через відцентрову пастку і димар.

Випарний апарат складається зі сталевого резервуара, у який опущений газовий пальник з вогнетривкою футеровкою.

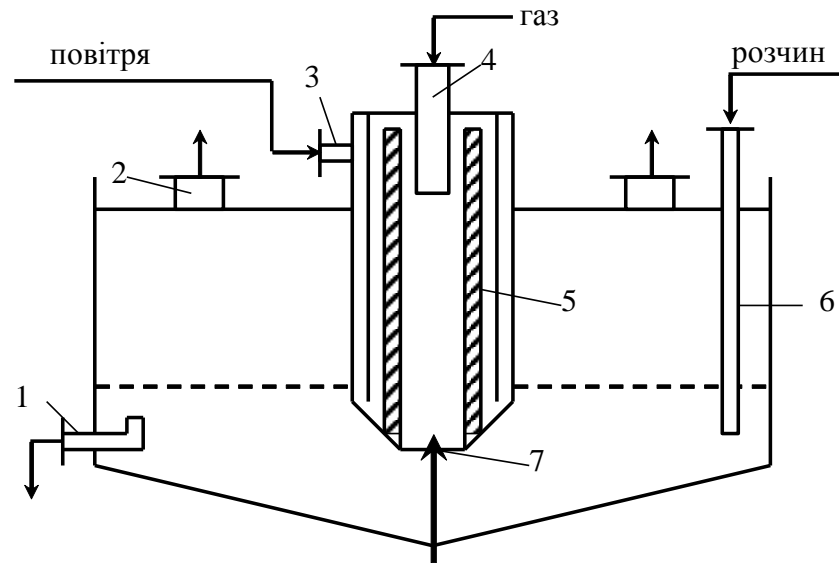


Рис. 4.8 – Випарний апарат заглибного горіння

Розчин надходить через трубу 6 і випливає через затвор 1. Повітря для спалювання газу подається через штуцер 3, проходить зовнішню сорочку, потім внутрішню, де підігрівається, і підводиться до пальника. Газ подається в пальник через штуцер 5. Кінець камери згорання опущений у розчин. Пальні гази барботують безпосередньо через розчин, що забезпечує високу інтенсивність процесу. Для розсікання факелу полум'я встановлений конус. Парі води і газу віддаляються через штуцер 2.

4.7 Перероблення хлормагнієвого луку

Карналітовий луг, що містить практично лише магній хлорид (еквівалент-індекс за йоном магнію $u = 0,97 \dots 0,99$) надходить спочатку в буферні ємності, де зберігається кілька діб для осідання часток гіпсу, а потім подається на перероблення в цикл синтетичного карналіту.

Основні операції перероблення хлор-магнієвого луку в карналітовому і в магнієвому комплексах наведено на рис. 4.9.

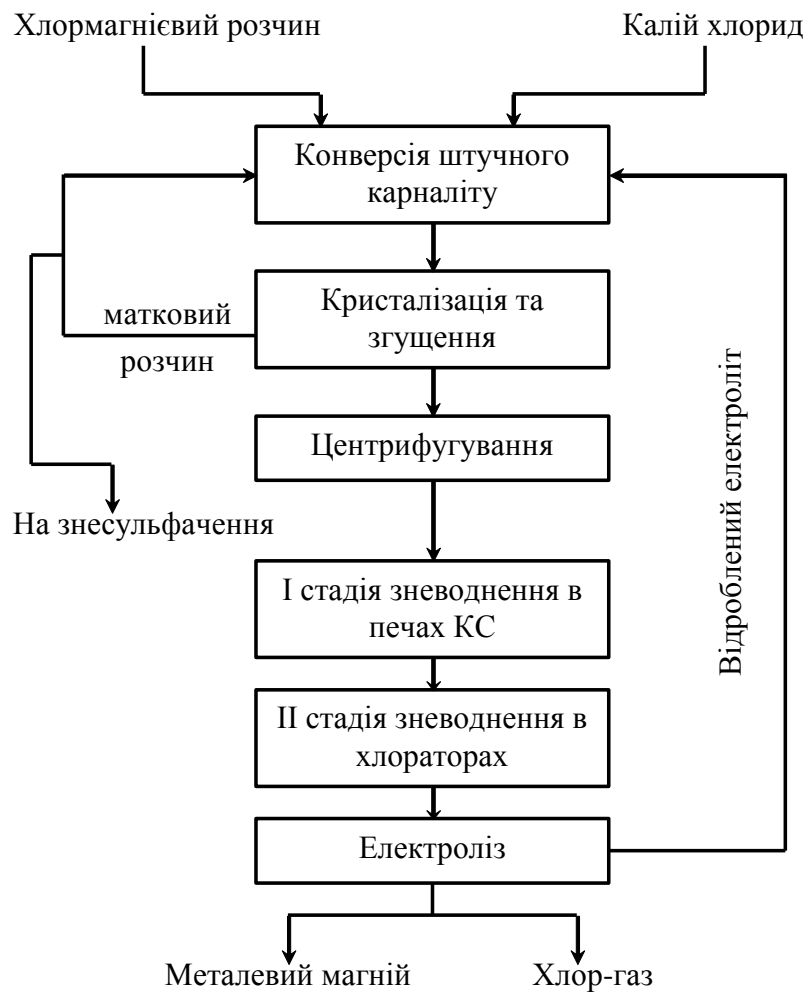


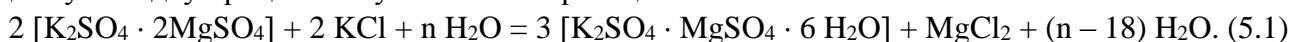
Рис. 4.9 – Блок-схема перероблення хлор-магнієвого луѓу

5 КОМБІНОВАНИЙ СПОСІБ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ПМР КАЛУСЬКОГО РОДОВИЩА

Комбінований спосіб перероблення полімінеральної руди включає чотири стадії (рис. 5.1):

1. Головний цикл виробництва – сульфатний – включає такі основні процеси:
 - розчинення подрібненої руди в оборотних маткових розчинах;
 - освітлення насиченого розчину і протитечійне промивання глинясто-сольового шламу;
 - кристалізація шеніту, його зневоднення і сушіння;
 - розкладання шеніту водою або розчином калій хлориду з одержанням калій сульфату;
 - сушіння продуктів, що виходять.

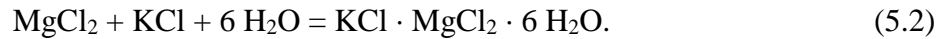
2. Флотаційне збагачення галіто-лангбейнітового залишку. Нерозчинений у головному циклі сольовий залишок подрібнюють і збагачують в флотаційний спосіб. Одержаний лангбейнітовий концентрат розчиняється гарячою водою. Лангбейнітовий розчин освітлюють і направляють у головний цикл на стадію кристалізації і згущення шеніту. З метою більш повного використання сульфат-іону, в лангбейнітовий розчин доцільно додавати калій хлорид. У цьому випадку процес описується такою реакцією:



Відходом флотаційного збагачення є галітовий залишок, що скидається в хвостосховище.

3. Випаровування надлишкового маткового розчину – регенерація солей. Виведений з головного циклу надлишковий матковий розчин піддається багаторазовому випаровуванню, охолодженню, кристалізації, згущенню та очищенню від сульфатів. Основним продуктом цієї стадії є очищений хлор-магнієвий розчин, придатний для одержання синтетичного карналіту. Попутно виходять: поварена сіль, штучний каїніт, штучний карналіт, забруднений гіпсом, гіпс. Унаслідок вогневого випаровування хлормагнієвого розчину на цій стадії можна одержати твердий магній хлорид – бішофіт.

4. Виробництво синтетичного карналіту. Хлормагнієвий розчин зі стадії регенерації солей нагрівають, випаровують і конвертують із калій хлоридом. В процесі охолодження і кристалізації утворюється суспензія синтетичного карналіту. На цій стадії відбувається така основна реакція:



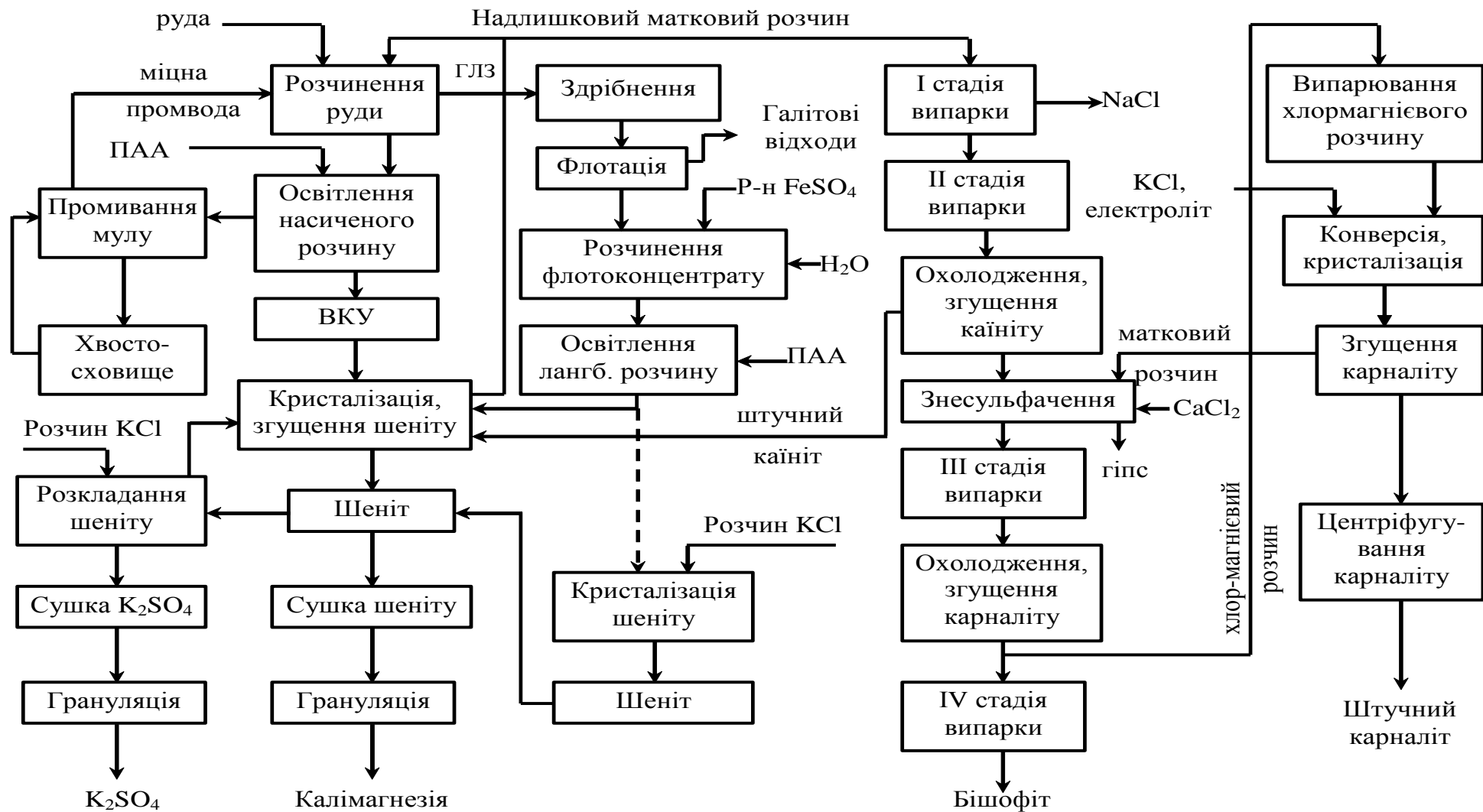
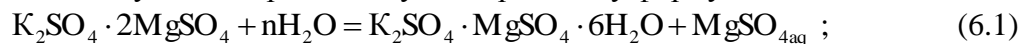


Рис. 5.1 – Блок-схема комбінованого способу перероблення полімінеральної руди

6 УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ПМР

6.1 Шенітизація лангбейніту

Одним з технологічних прийомів підвищення ступені витягу калію з полімінеральної руди є попередня шенітизація лангбейніту. Процес ґрунтується на тому, що важкорозчинний мінерал лангбейніт під час змочування переходить у легкокорозчинну форму:



Шенітизація лангбейніту досить тривалий процес (25...30 діб) та вимагає організації великого комплексу робіт з рудопідготовки. Для одержання зручної для складування в териконах зволоженої маси руди надлишок поданої води не повинен перевищувати 15 % від стехіометрії за реакцією 9.1. Унаслідок перебігу процесів перекристалізації зволожена руда комкується і схоплюється. Тому воду подають поступово рівними частинами за три заходи через 2 доби, руду протягом перших 7 діб періодично перемішують. Унаслідок шенітизації лангбейніту одержують конвертовану руду, що містить до 90 % калію в розчинній формі. Це суттєво спрощує надалі основний цикл перероблення руди та забезпечує підвищення ступеня витягу калію із сировини до 80...85 %. Випуск безхлоридних калійних добрив зростає в 1,6 рази. Маса нерозчиненого залишку зменшується в 1,5 рази.

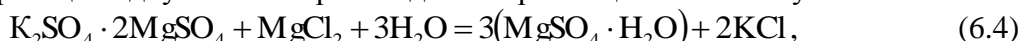
Для ще більш повного використання сировини спочатку розчиняють всі легкокорозчинні мінерали, а шенітизації піддають тільки залишок після розчинення. Завдяки значно меншому об'єму матеріалу, що переробляється, шенітизацію можна вести не в териконах, а в кульових млинах під час мокрого дроблення залишку, що прискорює процес у сотні разів.

6.2 Каїнітизація лангбейніту

У процесі галургійного перероблення ПМР на безхлоридні калійні добрива утворюється побічний продукт – розчини магнію хлориду в кількості, еквівалентній калію хлориду, що перейшов у сульфат. За відсутності споживача такі розчини є фактично відходом виробництва, що створює проблему організації їх зберігання і утилізації. В зв'язку з цим інтерес представляє спосіб перероблення ПМР без утворення хлормагнієвих відходів. Він ґрунтується на конверсії лангбейніту в каїніт за сумарною реакцією:



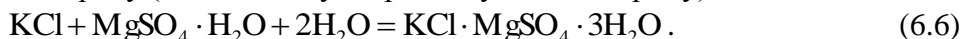
В дійсності ця реакція відбувається через стадію кізерітизації лангбейніту:



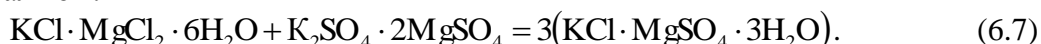
а потім утворюється каїніт:



В складній водно-сольовій системі морського типу синтез каїніту відбувається і безпосередньо з силвіну та кізериту (або епсоміту чи розчину калій хлориду):



За визначених умов конверсія лангбейніту в каїніт може також відбуватися в процесі взаємодії його з карналітом:



Унаслідок всіх цих реакцій важкорозчинну лангбейнітову руду можна конвертувати у легкокорозчинну каїнітову. Конверсію здійснюють карналітом та карналітовим розчином з стадії регенерації надлишкового маточного розчину.

Порівняно з шенітизацією такий процес має такі переваги. В процесі шенітизації утворюються кристалогідрати, які кристалізуються на поверхні часток та зв'язують їх в монолітну масу, що вимагає періодичного перемішування. Кристали каїніту не наростають на поверхні, а випадають в об'ємі розчину. Тому немає необхідності в перемішуванні руди, а

можна одразу формувати терикони. Каїнітизована руда практично не злежується, залишається пористою і сухою.

За другим варіантом каїнітизації обробляють не всю руду, а тільки залишок після розчинення легкорозчинних мінералів. В ньому майже в двічі зменшується кількість реакційної суміші та поліпшуються умови конверсії. Але цей варіант складніший для реалізації в промислових умовах, так як процес конверсії, який є достатньо тривалим (10...20 діб) знаходиться в середині технологічної схеми.

6.3 Методи "повного розчинення"

Методи шенітизації та каїнітизації руди, що мають своєю метою переведення важкорозчинного лангбейніту в легкорозчинні мінерали, дають змогу збільшити ступінь витягу калію за наступного вилуговування руди.

Як уже відзначалося, це вимагає організації великого комплексу робіт у процесі рудопідготовки, що суттєво ускладнює технологічну схему і підвищує собівартість цільового продукту – водорозчинних калійних добрив. Між тим сам лангбейніт після виділення з руди та внесення до ґрунту міг би служити не менш цінним калійним добривом пролонгованої дії.

В зв'язку з цим, інтерес представляють так звані схеми "повного" розчинення руди. Назва умовна, оскільки в розчин переходить не вся руда, а лише легкорозчинні мінерали, в тому числі галіт. Лангбейніто-полігалітовий залишок, що не розчинився разом з домішкою глини після сушіння може служити повільнодіючим калійним добривом.

6.3.1 Швидкісне відмивання галіту водою з ГЛЗ

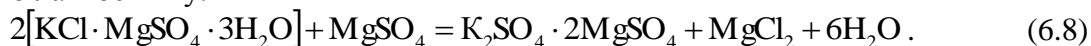
В традиційній галургійній схемі "повне" розчинення здійснюють в два ступеня: спочатку руду вилуговують розчином, насиченим за натрій хлоридом, потім роблять швидкісне відмивання ГЛЗ від галіту холодною водою. Одержаний унаслідок відмивання лангбейнітовий концентрат повертають до основного циклу для перероблення спільно з насиченим розчином з першої стадії, або використовують для безпосереднього внесення до ґрунту.

Таке двократне перероблення руди, з врахуванням багатотоннажності виробництва, нерациональне і використовується за необхідністю, оскільки передбачений проектом флотаційний метод розділення ГЛЗ не виправдав себе під час експлуатації цеху. Крім того, залишається проблема утилізації неконцентрованих розчинів, що утворились в процесі відмивання галіто-лангбейнітового залишку.

6.3.2 "Повне" розчинення руди водою

В НДІ галургії (м. Калуш) запропоновано безвідходний спосіб перероблення руди методом "повного" вилуговування. Розчинником в ньому беруть воду за масового співвідношення Т : Р = 1 : 1,04; температура процесу 70 °С, тривалість 30 хв. За цих умов в розчин переходять всі легкорозчинні мінерали, в тому числі галіт. Лангбейніто-полігалітовий концентрат, що залишився після сушіння можна використовувати як калійно-магнієве добриво пролонгованої дії.

Оригінальним є запропонований спосіб перероблення одержаного сольового розчину. С цією метою його змішують з штучним каїнітом із стадії регенерації калійно-магнієвих солей і одержану суспензію нагрівають за 90...110 °С. За цих умов йде процес конверсії з одержанням дрібнодисперсного лангбейніту:



Водночас унаслідок розчинення каїніту і частково калій хлориду із розчину висолюється натрій хлорид, який має значно більший розмір кристалів порівняно з кристалами лангбейніту. Це дає змогу розділяти полідисперсну суспензію відстоюванням та декантацією. Осад можна

використовувати в якості технічної солі, або після очищення від сульфатів одержувати харчову сіль. Злив з осаду – дрібнодисперсну суспензію лангбейніту – охолоджують для конверсії у шеніт. В процесі конверсії відбувається розчинення однієї твердої фази та кристалізація іншої:



Не зважаючи на те, що запропонований спосіб розділення суспензії не дає змогу одразу одержати чисті продукти (натрій хлорид забруднений сульфатами, а шеніт – хлоридами), він дає принципову змогу здійснити безвідходне перероблення розчину, одержаного в процесі "повного" вилуговування руди.

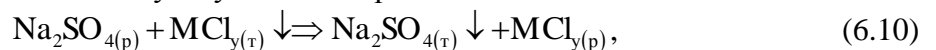
Цій же спосіб придатний і для перероблення високомінералізованих сольових розчинів, що накопичилися в відкритому (Домбровському) кар'єрі, які сформувалися внаслідок контакту атмосферних опадів з соляними породами. Зазвичай в цьому випадку відсутня стадія вилуговування руди і, як слідство, відсутнє калійно-магнієве добриво пролонгованої дії, одержане за попередньою схемою.

6.3.3 Сульфатне вилуговування руди

Однією із головних труднощів галургійного перероблення ПМР є високий вміст пісково-мулистої фракції, що надзвичайно ускладнює технологічний процес.

Вдале рішення цієї проблеми знайдене авторами [8], які запропонували так званий сульфатний спосіб вилуговування руди. В ньому оброблення руди здійснюють розчинами, насиченими за натрій сульфатом, замість розчинів натрій хлориду, що застосовуються в традиційній технології.

Сутність методу сульфатного вилуговування автори пояснюють такою схемою:



де $\text{M} - \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}$.

Стосовно цієї схеми (рис. 6.1) в процесі сульфатного вилуговування відбувається процес конверсії – в розчин переходять мінерали, що містять хлор (в тому числі галіт) з одночасним виділенням в осад натрій сульфату. Оскільки центрами кристалізації є глинисті та мулисті частки, вони захоплюються кристалами натрій сульфату, що ростуть. Така суспензія легко розділяється на фільтри, що дає змогу інтенсифікувати процес і виключити громіздкі відстійні апарати. Одержаний сольовий розсіл цілковито прозорий. Для пуску технологічної схеми необхідний насичений розчин натрій сульфату. Потім після досягнення стаціонарного режиму утворюється оборотний сульфатний розчин більш складного складу – в ньому присутні всі компоненти, що знаходяться в руді, причому вміст сульфат-іону встановлюється на рівні, еквівалентному кількості хлор-іону в сировині. Завдяки цьому в процесі сульфатного вилуговування в розчин разом з іншими легкорозчинними мінералами переходять всі хлориди, в тому числі галіт; сульфати, що випали в осад за реакцією 6.10, приєднуються до полігаліто-лангбейнітового залишку, що не розчинився, і потім разом з ним відфільтровуються. Далі залишок відмивають водою, і регенований сульфатний розчин знову надають на вилуговування руди.

Даний спосіб також відноситься до способів "повного" розчинення: його продуктами є хлоридно-сульфатний розсіл, призначений для перероблення на високоякісні калійні добрива, кухонну сіль та бішофіт, і безхлоридний пісково-мулистий калійно-магнієвий (полігаліт + лангбейніт) залишок, який може бути використаний для безпосереднього внесення до ґрунту в якості повільнодіючого калійного добрива.

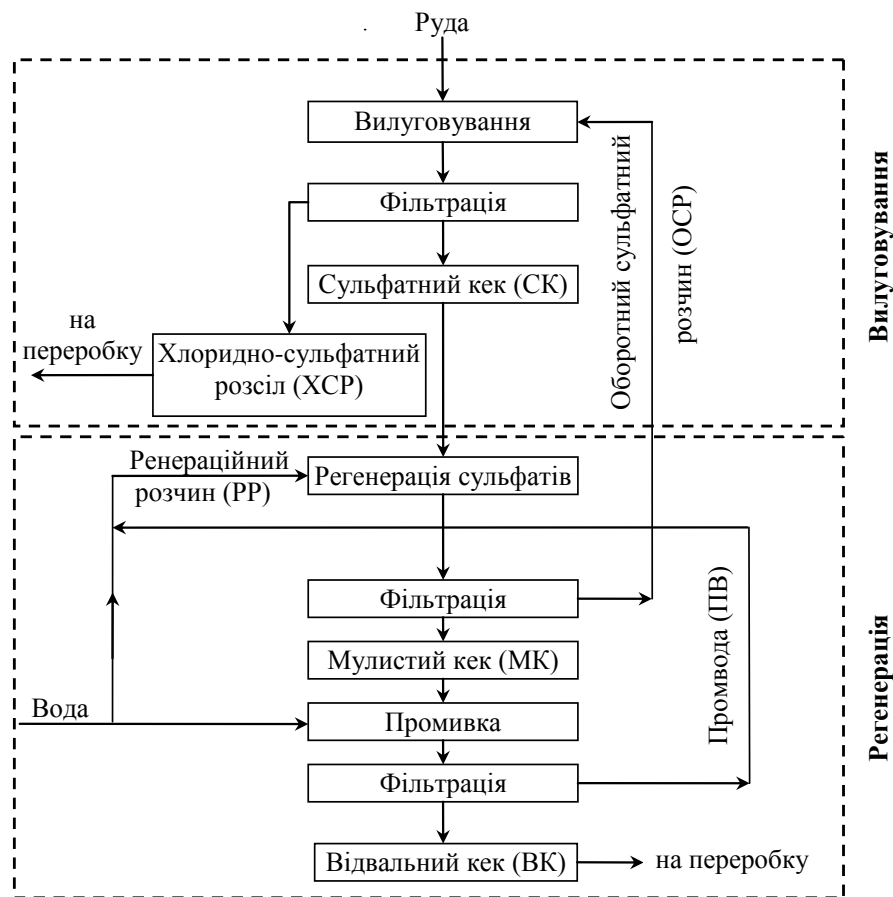


Рис. 6.1 – Принципова схема сульфатного вилуговування

Отже, найбільш перспективними способами перероблення ПМР є способи "повного" розчинення. Вони є безвідхідними та дають змогу повністю використовувати всі компоненти руди для одержання корисних продуктів.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Охарактеризувати йонний та мінералогічний склад основних родовищ Прикарпатського соленосного басейну.
2. Класифікувати мінерали ПМР за розчинністю.
3. Описати теорії розчинення мінералів.
4. Навести закономірності кінетики розчинення мінералів.
5. Навести правило фаз, правило з'єднувальної прямої і правило важеля для діаграм багатокомпонентних водно-солевих систем в технології мінеральних добрив.
6. Дати характеристику основних методів перероблення ПМР і видів продукції, що одержують.
7. Описати принцип побудови сольової, водної та натронної проекцій системи K^+ , Na^+ , $Mg^{2+} // Cl^-, SO_4^{2-}, H_2O$. Дати визначення еквівалент-індексам компонентів.
8. Охарактеризувати різні родовища ПМР. Навести відображення каїнітових, сільвіно-каїнітових та лангбейніто-каїнітових руд на сольовій діаграмі. Вказати особливості їх перероблення.
9. Пояснити принцип флотаційного розподілення ПМР. Вказати призначення реагентів. Описати основну апаратуру.
10. Пояснити сутність гравітаційного методу флотації руди.
11. Вказати переваги та недоліки метода електростатичної сепарації.

12. Проаналізувати перероблення каїніто-лангбейнітових руд за схемами Ленгауера, гідротермічним методом та в спосіб "холодного розкладання".
13. Пояснити сутність способу перероблення руди методом "повного вилуговування" водою.
14. Проаналізувати фізико-хімічні основи галургійного способу перероблення ПМР. Охарактеризувати основні стадії процесу; навести їхнє графічне відображення на діаграмі.
15. Охарактеризувати відділення розчинення ПМР. Навести технологічну схему, описати основну апаратуру.
16. Охарактеризувати відділення освітлення насиченого розчину та протитокове промивання глинисто-сольового шламу. Навести технологічну схему, описати основну апаратуру
17. Охарактеризувати відділення кристалізації шеніту: технологічна схема, основна апаратура. Навести технологічну схему, описати основну апаратуру
18. Охарактеризувати відділення водного розкладання шеніту з утворенням калію сульфату: Навести технологічну схему, описати основну апаратуру апаратура.
19. Описати галургійно-флотаційний спосіб перероблення ПМР Калуського родовища, флотаційне збагачення галіто-лангбейнітового залишку та перероблення флотоконцентрату.
20. Охарактеризувати процес регенерації солей з надлишкового маткового розчину: відображення й аналіз основних етапів процесу на діаграмі.
21. Описати першу стадію випарювання надлишкового маткового розчину з одержанням повареної солі.
22. Описати другу стадію випарювання надлишкового маткового розчину з одержанням штучного каїніту.
23. Охарактеризувати процес знесульфачення каїнітового розчину.
24. Охарактеризувати процес випаровування хлормагнієвого розчину. Виробництво бішофіту.
25. Охарактеризувати процес перероблення хлормагнієвого лугу в карналітовому і магнієвому комплексах.
26. Описати процес сушіння калімагnezії та калію сульфату в сушарці КШ із виносною топкою. Навести методи очищення відхідних газів.
27. Навести блок-схему головного циклу виробництва в комбінованому способі перероблення ПМР.
28. Навести блок-схему флотаційного збагачення галіто-лангбейнітового залишку.
29. Навести блок-схему регенерації солей з надлишкового маткового розчину в комбінованому способі перероблення ПМР.
30. Навести блок-схему виробництва синтетичного карналіту в комбінованому способі перероблення ПМР.
31. Пояснити сутність повного розчинення руди в процесі комплексного перероблення ПМР.
32. Описати перероблення ПМР і ГЛЗ методом сульфатного вилуговування.
33. Навести технологічну схему флотації ГЛЗ.
34. Охарактеризувати процес шенітизації руди. Які перспективи переходу на галургійний метод перероблення ПМР.
35. Описати гранулювання калійних добрив пресуванням.
36. Проаналізувати екологічні аспекти стану довкілля в містах добування та перероблення сировини, зберігання техногенних відходів виробництва.
37. Навести переваги та сутність попередньої шенітизації та каїнітизації лангбейніту під час зберігання руди у териконах.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Лунькова Ю.Н. Производство концентрированных калийных удобрений из полиминеральных руд / Ю.Н. Лунькова, Н.В. Хабер. – К.: Техника, 1980. – 158 с.
2. Конспект лекцій з дисципліни "Спецкурс мінеральних добрив та солей" для студентів спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія, спеціалізації – Хімічні технології неорганічних речовин / Л.М. Ерайзер, Л.В. Іванченко. – Одеса: ОНПУ, 2017. – 47 с. (КЛ08980 від 22.11.2017; № 5323 – РС – 2017).
3. Ерайзер Л. М. Перероблення полімінеральних руд Прикарпаття в калійні добрива методом сульфатного вилуговування : [монографія] / Л. М. Ерайзер, Л. В. Іванченко. – Одеса : Екологія, 2015. – 136 с. (90 екз.). Режим доступу: <http://dspace.opu.ua/jspui/handle/123456789/9689>
4. Галургия. Теория и практика. / под ред. И.Д. Соколова. – Л.: Химия, 1983. – 368с.
5. Кашкаров О.Д. Технология калийных удобрений/ О.Д. Кашкаров, М.Д. Соколов – Л.: Химия, 1978. – 248 с.
6. Грабовенко В.А. Производство бесхлорных калийных удобрений / В.А. Грабовенко – Л.: Химия, 1980. – 256 с.
7. Здановский А.Б. Галургия / А.Б. Здановский – Л.: Химия, 1972. – 408 с.
8. А.с. 608762 СССР, МКл С 01 D 5/06. Способ растворения полиминеральной хлоридно-сульфатной калийной руды / О.Д. Лях, Л.В. Писарев, А.П. Рубель. (СССР). – № 2033803/23 – 26; заявл. 17.06.74; опубл. 30.05.78, Бюл. № 20.
9. Іванченко Л.В. Технологія комплексного перероблення полімінеральних руд Прикарпаття методом сульфатного вилуговування: дисертація на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.01 "Технологія неорганічних речовин" / Л.В. Іванченко. – Дніпропетровськ, 2013. – 172 с.
10. Позин М.Е. Технология минеральных солей. Ч. 1 / М.Е. Позин – Л.: Химия, 1974. – 191 с.
11. Технология калийных удобрений / под ред. Печковского В.В. – Минск: Высшая школа, 1978. – 304 с.
12. Географія мінеральних ресурсів України : монографія / Мирослав Сивий, Ігор Паранько, Євген Іванов. – Львів: Простір М, 2013. – 684 с. Режим доступу: <https://geography.lnu.edu.ua/wp-content/uploads/2017/10/42320198.pdf>
13. Прикладна хімія: навч. посіб. / І.В. Косогіна, І.М. Астрелін – К.: НТУУ «КПІ», 2015. – 282 с. Режим доступу: https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/36980/1/Prykladna-khimiia_KhTF_NavchPos.pdf
14. Волошин М. Д. Технологія неорганічних речовин. Частина 3. Мінеральні добрива : навчальний посібник / М. Д. Волошин, Я. М. Черненко, А. В. Іванченко, М. А. Олійник. – Дніпродзержинськ : ДДТУ, 2016. – 354 с. Режим доступу: <http://www.dstu.dp.ua/Portal/Data/5/7/z2-7-b6.pdf>