

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Одеський національний політехнічний університет

Л. М. Ерайзер, Л. В. Іванченко

**ПЕРЕРОБЛЕННЯ ПОЛІМІНЕРАЛЬНИХ РУД
ПРИКАРПАТТЯ В КАЛІЙНІ ДОБРИВА
МЕТОДОМ СУЛЬФАТНОГО ВИЛУГОВУВАННЯ**

ОДЕСА

"Екологія"

2015

УДК 678.029-032.4(477.86):631.83:66.061.34
ББК 24.46-4
Е69

Автори:

доктор технічних наук, професор *Леонід Миколайович Ерайзер*;
кандидат технічних наук *Лілія Василівна Іванченко*

Рецензенти:

доктор технічних наук, професор *Володимир Якович Кожухар*;
доктор хімічних наук, професор *Віктор Федосійович Зінченко*

Рекомендовано до друку вченою радою ОНПУ
Протокол № 7 від 28 квітня 2015 р.

Спонсор видання Одеський припортовий завод



Ерайзер Л. М.

Е69 Перероблення полімінеральних руд Прикарпаття в калійні добрива методом сульфатного вилуговування : [монографія] / Л. М. Ерайзер, Л. В. Іванченко. – Одеса : Екологія, 2015. – 136 с.

ISBN 978–617–7046–19–5

В роботі виконано комплекс теоретичних і експериментальних досліджень, присвячених створенню безвідходної технології перероблення полімінеральних руд методом сульфатного вилуговування на калійні добрива. Впровадження методу дасть змогу не тільки поліпшити техніко-економічні показники виробництва, але і вирішити екологічні проблеми галургійного перероблення полімінеральних руд.

Монографія призначена для наукових і інженерно-технічних працівників промисловості, а також для студентів навчальних закладів відповідних спеціальностей.

УДК 678.029-032.4(477.86):631.83:66.061.34
ББК 24.46-4

ISBN 978–617–7046–19–5

© Ерайзер Л. М., Іванченко Л. В., 2015

ЗМІСТ

Вступ.....	4
1. Аналітичний огляд	
1.1. Роль калійних добрив і завдання поновлення їх виробництва.....	5
1.2. Характеристика сировинної бази і товарної продукції.....	6
1.3. Методи промислового перероблення калієвмісної сировини.....	9
1.4. Комбінований спосіб перероблення полімінеральної руди.....	12
1.5. Шляхи удосконалення технології перероблення ПМР.....	14
2. Фізико-хімічний аналіз галургійного способу перероблення ПМР	
2.1. Діаграми фазових рівноваг у хімічній технології.....	20
2.2. Методи графічного відображення діаграм стану багатокомпонентних систем.....	21
2.3. Діаграма розчинності п'ятикомпонентної системи.....	22
$K^+, Na^+, Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}, Cl^-, H_2O$	22
2.4. Аналіз основних процесів галургійної схеми перероблення руди.....	27
2.5. Нові технічні рішення в процесі підготовки руди.....	34
3. Фізико-хімічні дослідження сульфатного методу вилуговування полімінеральних руд	
3.1. Фізико-хімічні особливості метода.....	40
3.2. Кінетичні особливості методу сульфатного вилуговування.....	42
3.3. Дослідження кінетики розчинення мінералів методом обертового диску.....	44
3.4. Сульфатне вилуговування в реакторі з мішалкою.....	54
4. Розроблення технології сульфатного вилуговування ПМР у безперервному режимі	
4.1. Порядок проведення експерименту.....	68
4.2. Експериментальна частина.....	70
4.3. Визначення швидкості фільтрації.....	82
4.4. Розроблення принципової схеми перероблення полімінеральних руд і вибір метода сульфатного вилуговування.....	85
4.5. Операторна схема.....	89
4.6. Технологічна схема.....	89
Висновки.....	94
Список літератури.....	97
Додатки	
Додаток А. Розчинність у системі $Na^+, K^+, Mg^{2+} // Cl^-, SO_4^{2-}, H_2O$	108
Додаток Б. Рентгенограми лангбейніту.....	117
Додаток В. Хімічний та мінералогічний склад сировини.....	118
Додаток Д. Експериментальні дані сульфатного вилуговування.....	121
Додаток Е. Приклад розрахунку еквівалент-індексів точки.....	126
Додаток Ж. Експериментальні дані шенітового вилуговування.....	127
Додаток З. Еквівалент-індекси продуктів шенітового вилуговування.....	132
Додаток И. Експериментальні і розрахункові дані фільтрації хлоридного та сульфатного кеків.....	133

ВСТУП

Провідна роль у підвищення врожайності сільськогосподарських культур належить широкому застосуванню мінеральних добрив. Серед них важливе місце належить калійним солям, які разом з азотними і фосфатними добривами є джерелом одного з трьох безальтернативних поживних елементів.

Україна володіє унікальним Прикарпатським родовищем полімінеральних руд (ПМР), що є сировиною для виробництва високоякісних сульфатних безхлоридних форм калійних добрив. Тим часом, потреба сільського господарства країни, яка оцінювана в 1,5 млн. т діючої речовини (K_2O) в рік, задовольняється лише в незначній мірі. Це пояснюється не тільки відомими економічними труднощами і падінням виробництва в 90-і роки, але і недосконалістю діючої галургійної технології перероблення ПМР, яка ґрунтується на вилуговуванні руди розчинами, насиченими за натрій хлоридом. За цією технологією ступінь витягу калію і переходу його в продукт невеликий через наявність у сировині важкорозчинних калійних мінералів – лангбейніту, полігаліту та ін. Близько 60 % калію залишається у вигляді цих мінералів в осаді, які утворюють разом з натрій хлоридом і піськово-глинистою фракцією так званий галіто-лангбейнітовий залишок (ГЛЗ). За час роботи калійного підприємства він скидався в хвостосховища, відчужуючи все нові родючі сільськогосподарські землі. До того ж це створило відомі екологічні проблеми аж до екологічних катастроф, таких як в 1983 році унаслідок прориву греблі на Стебницькому заводі і скиданні хвостосховища в річку Дністер.

Тим часом, кожен компонент ГЛЗ окремо міг би з успіхом бути використаний в народному господарстві: галіт – для виробництва кухонної солі харчових сортів, або у виробництві кальцинованої соди; лангбейніт і полігаліт – для виробництва калійно-магнієвих добрив пролонгованої дії. Нарешті, глинистий мул є цінним джерелом мікроелементів. Все це свідчить про те, що розроблення безвідходного способу перероблення ПМР, який тим самим дав би змогу усунути головний недолік існуючої технології, є важливим і актуальним завданням. Передумови для створення такого перероблення дає так званий спосіб сульфатного вилуговування (а.с. № 608762. Спосіб розтворення полимінеральної хлоридно-сульфатної калійної руди), запропонований і апробований під час виконання науково-дослідних робіт в Одеському національному політехнічному університеті. Саме цей спосіб прийнятий до детального розроблення та подальшого розвитку в цій роботі.

1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД

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 – нітрогену, 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 й Білорусії [1, 2]. Масштаб імпорту зовсім не виправданий, оскільки в Прикарпатті є власна сировинна база і накопичено промисловий досвід (Калуш, Стебник) виробництва більш цінних з агрохімічної точки зору, 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 [2].

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 є 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 [1, 2]. Отже, Україна має величезну сировинну базу для виробництва сполук калію і може цілком забезпечити не тільки власні потреби у калійних добривах, але і експортувати їх.

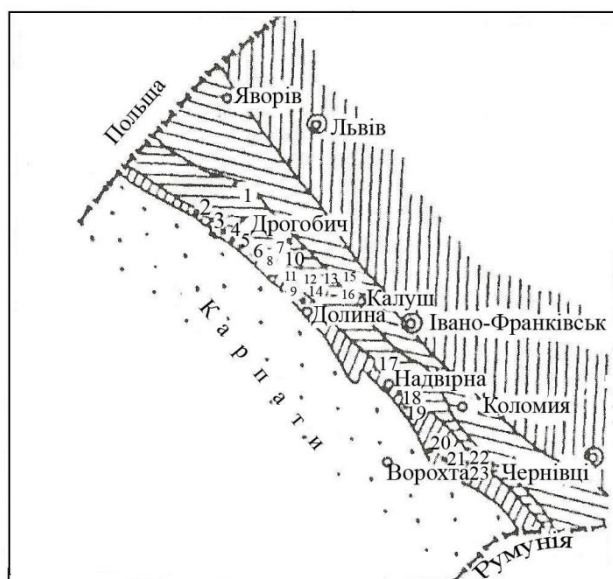


Рис. 1.1 – Схема розміщення калійних родовищ Прикарпаття [2]

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, порівняно 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.

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

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

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 [2, 3]: 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 укрплень 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 [3], воно виникло в результаті евопаризації древніх морів. Сумарний вміст основного компонента – калію, що входить до складу різних мінералів звичайно 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 піщово-мулистий фракції – усі ці фактори суттєво ускладнюють технологію перероблення руди.

Таблиця 1.2 – Мінералогічний склад (мас. %) полімінеральних руд Прикарпаття [4]

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	-
Кізерит	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

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

1. Калій сульфат. Вміст основної речовини – 46...48 % K_2O ; йону Cl^- – не більше 3 %. Застосовується як добриво під тютюн, виноград, цитрусові та інші хлорофобні культури.

2. Калімагнезія ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4$) застосовується в сільському господарстві як добриво, переважно в гранульованому вигляді. У перерахуванні на суху речовину вміст K_2O 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 %, магнію – не більше 0,5 %, н.з. – не більше 1 %.

4. Магній хлорид рідкий (карналітовий розчин) – прозорий або слабкомутний розчин, використовується для одержання металевого магнію 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.

1.3. Методи промислового перероблення калієвмісної сировини

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.

1.3.1. Теплові та нетеплові методи

Найпоширенішим є галургійний тепловий спосіб, який ґрунтується на різних ступені 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 нижче (розділ 1.4). 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 [5 – 14], 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 [15, 16]. Жирні кислоти та інші флотореагенти не тільки втрачаються безповоротно, але і забруднюють кінцеві продукти. Це унеможливило 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 % [9]. Для Стебницького заводу після його зупинки в 1983 році на реконструкцію, була розроблена технологія перероблення руди галургійним методом з попередньою її гідратацією (шенітизацією, див. розділ 1.5.1) з метою поліпшення розчинності і підвищення коефіцієнта витягу калію до 70...80 %. Однак проектні показники не були підтвержені, оскільки реконструкція так і не була здійснена [16].

Гравітаційний метод флотації руди [9, 11] 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 сільвінітових руд унаслідок відділення сільвіну ($1,98 \text{ г/см}^3$) від галіту ($2,11 \text{ г/см}^3$) [8].

Електростатичний метод [7, 17] 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 [8]. 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 [7]. Для багатокомпонентних 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 сільвіну і галіту можна здійснити простим розсіюванням. Для цього сільвінітову руду попередньо прожарюють за 400 °С. Під тиском пари і газів, що виділяються із внутрішніх мікрровключень, кристали розтріскуються і руйнуються. Причому галіт розсипається на більш дрібні частки і може бути відсіяний від часток сільвіну, розмір яких майже не змінюється. Метод дає змогу зробити грубе розділення таких простих мінералів, як сільвініт. Для складних полімінеральних руд цікавим може бути інший високотемпературний спосіб, суть якого полягає в такому. У складі калійних добрив крім основного елементу часто бажана присутність магнію, кальцію, сульфур, мікроелементів. Всі вони є в природних рудах Прикарпаття. Завдання полягає у видаленні надлишку небажаного хлору. Із цією метою запропоновано [18 – 21] вести знехлорення руди за допомогою амоній сульфату. Шихту прожарюють за 400...500 °С і летучий продукт конверсії – амоній хлорид відганяється із суміші в газову фазу. У результаті 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) [22]. Спосіб дає змогу одержувати комплексні фосфатно-калійні добрива з високим вмістом поживних речовин – до 55 %. Недолік – виділення шкідливих газів, що вимагають утилізації.

1.3.2. 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 [23 – 30]. 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 [31 – 38].

Застосування фосфатної кислоти [39 – 40] дає змогу вводити до складу добрив фосфор, активність її порівняно з іншими кислотами нижча. Її використовують для перероблення полігаліту [41, 42], що попередньо прожарюють. Продукти розкладання можуть бути перероблені на складні добрива.

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

1.3.3. Застосування органічних розчинників

На відміну від кислотних методів, що дають змогу здійснити повне розчинення руди, дія органічних розчинників [4, 43 – 62] ґрунтується на їх виборчій екстрагуючій дії щодо різних мінералів. Так, у змішаних ацетон-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 [43 – 48]. Ефективними органічними екстрагентами є моно- і діетаноламін [54, 55]. 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 [4, 56], встановлена 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.

1.4. Комбінований спосіб перероблення полімінеральної руди

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. 1.2 наведена блок-схема комбінованого способу [63], що заради наочності гранично узагальнена і спрощена. На ній відображені лише ключові етапи перероблення руди.

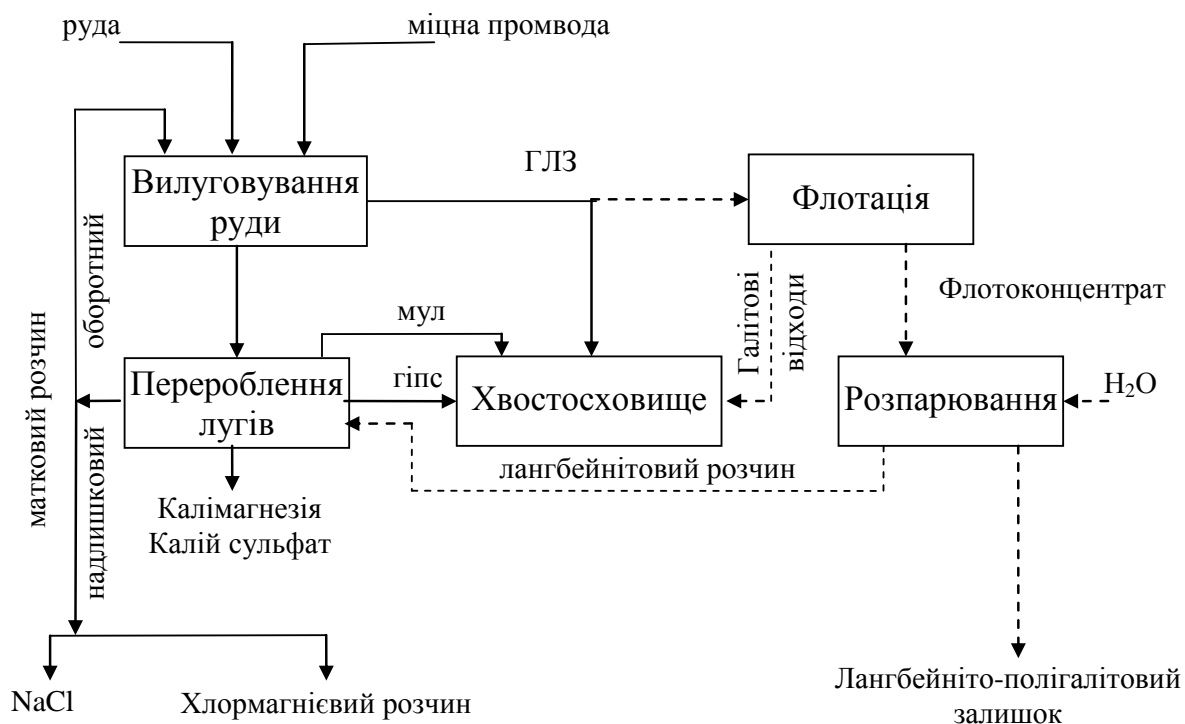


Рис. 1.2 – Блок-схема комбінованого способу

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 цією метою вилуговування руди ведуть розчинами насиченими за натрій хлоридом за температури 65...80 °С протягом 40 хв. [63]. В цих умовах ступінь витягу корисних компонентів із руди в луги звичайно не перевищує 50...60 % [16, 64]. Тобто значна частина калію залишається у вигляді важкорозчинних лангбейніту і полігаліту разом з галітом у відвалі ГЛЗ. Передбачена в комбінованому способі флотація відвалу (рис. 1.2, 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.

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 (див. розділ 2).

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. В результаті 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 [16]). 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 небезпечне з екологічного погляду. Тому потрібне впровадження нових технологічних рішень, які дали б змогу здійснювати повне, безвідходне перероблення свіжої руди і утилізувати накопиченні відходи.

1.5. Шляхи удосконалення технології перероблення ПМР

1.5.1. Шенітизація лангбейніту

Одним з технологічних прийомів підвищення ступеня витягу калію з полімінеральної руди є попередня шенітизація лангбейніту. Процес ґрунтується на тому, що важкорозчинний мінерал лангбейніт під час змочування переходить у легкорозчинну форму [65 – 69]:



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 1.1. Через 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. Внаслідок 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 % [68]. Випуск безхлоридних калійних добрив зростає в 1,6 рази. Маса нерозчиненого залишку зменшується в 1,5 рази.

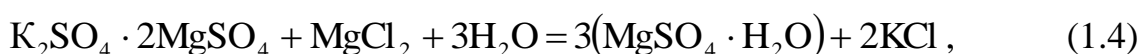
Для ще більш повного використання сировини спочатку розчиняють всі легкорозчинні мінерали, а шенітизації піддають тільки залишок після розчинення. Завдяки значно меншому об'єму матеріалу, що переробляється, шенітизацію можна вести не в териконах, а в кульових млинах за мокрого дроблення залишку, що прискорює процес у сотні разів [65].

1.5.2. Каїнітизація лангбейніту

У процесі галургійного перероблення ПМР на безхлоридні калійні добрива утворюється побічний продукт – розчини магній хлориду в кількості, еквівалентній калій хлориду, що перейшов у сульфат (див. рис. 1.2). 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 [70 – 76]. 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 сильвіну 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 легкорозчинну каїнітову. Конверсію здійснюють карналітом та карналітовим розчином з стадії регенерації надлишкового маточного розчину (див. вище розділ 1.4).

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.

1.5.3. Методи "повного розчинення"

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

1.5.3.1. Швидкісне відмивання галіту водою з ГЛЗ

В традиційній галургійній схемі [8 – 14] "повне" розчинення здійснюють в два ступеня: спочатку руду вилуговують розчином, насиченим за натрій хлоридом, потім роблять швидкісне відмивання ГЛЗ від галіту холодною водою. Одержаний в результаті 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, нераціональне 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.

1.5.3.2. "Повне" розчинення руди водою

Авторами робіт [77, 78] запропоновано безвідходний спосіб перероблення руди методом "повного" вилуговування. Розчинником в ньому беруть воду за масового співвідношення $t : p = 1 : 1,04$; температура процесу $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, 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 авторами спосіб перероблення одержаного сольового розчину. С цією метою його змішують з штучним каїнітом із стадії регенерації калійно-магнієвих солей і одержану суспензію нагрівають за $90\text{...}110\text{ }^{\circ}\text{C}$. За цих умов йде процес конверсії з одержанням дрібнодисперсного лангбейніту:



Водночас внаслідок розчинення каїніту і частково калій хлориду із розчину висолюється натрій хлорид, який має значно більший розмір кристалів в порівнянні 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.

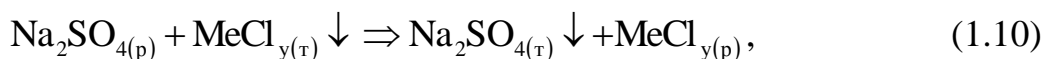
Цій же спосіб придатний і для перероблення високомінералізованих сольових розчинів, що накопичилися в відкритому (Домбровському) кар'єрі, які сформувалися внаслідок контакту атмосферних опадів з соляними породами. Зазвичай в цьому випадку відсутня стадія вилуговування руди і, як слідство, відсутнє калійно-магнієве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

1.5.3.3. 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 [79], 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 (див. розділ 1.4).

Сутність методу сульфатного вилуговування автори пояснюють такою схемою:



де Me – Na⁺, K⁺, Mg²⁺.

Стосовно цієї схеми в процесі сульфатного вилуговування відбувається процес конверсії – в розчин переходять мінерали, що містять хлор (в тому числі галіт) с 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 фільтрі, 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 1.10, 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.

Цей 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 піщово-мулистий калійно-магнієвий (полігаліт + лангбейніт) залишок, який може бути використаний для безпосереднього внесення до ґрунту в якості повільнодіючого калійного добрива.

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.

Висновки

1. Потреба сільськогосподарського землеробства та екологічна ситуація, що сталася, диктують необхідність найшвидшого поновлення виробництва калійних добрив на базі полімінеральних руд Прикарпаття.

2. Наявність багатой і різноманітної сировинної бази дає змогу одержувати широкий асортимент товарних продуктів, в тому числі – високоякісних калійних добрив у сульфатній формі.

3. Промислове перероблення руди ускладнюється строкатістю мінерального складу, порівняно невисоким вмістом калію за обмеженої розчинності калієвмісних мінералів, дуже значним вмістом піщово-мулистої фракції.

4. Флотаційна і комбінована технологічні схеми, що розроблені в 50...60-х роках минулого століття не виправдали себе, головним чином із-за неефективності флотації. Зупинка виробництва флотоконцентрату в Стебнику і виведення із технологічного процесу стадії флотаційного витягу лангбейніту в Калуші привело до накопичення великої кількості твердих та рідких відходів виробництва.

5. Організація безвідхідного перероблення вимагає залучення нових технічних рішень, що дають змогу використовувати всі компоненти. До них відносяться способи "повного" розчинення руди.

Серед них спосіб сульфатного вилуговування має важливі технологічні переваги [80 – 101]. В ньому утворюються суспензії, що легко фільтруються, після розділення яких одержують чисті технологічні розчини, що суттєво полегшує їх наступне перероблення на стадіях випарювання, кристалізації та ін. [85]. Сульфатний метод придатний також для перероблення багатотоннажних відходів (ГЛЗ), що накопичилися в період роботи промислового виробництва [80, 83, 87, 90 – 92, 100].

Саме цей спосіб прийнятий нами до подальшого розроблення. Оскільки стадії випарювання і кристалізації відпрацьовані у виробничих умовах та вивчені у других роботах, у цій роботі їх не вивчали. Основна увага приділена дослідженням специфічних особливостей головного процесу – сульфатного вилуговування.

2. ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ГАЛУРГІЙНОГО СПОСОБУ 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 відбуваються, вибрання раціонального способу його реалізації, виконання технологічних розрахунків [8 – 13].

Незважаючи на різноманіття методів розв'язання технологічних завдань за допомогою діаграм [8 – 13, 102 – 107] усі вони засновані 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, обернено пропорційні довжинам відрізків, укладених між фігуративними точками комплексів і фігуративною точкою системи.

Основні процеси галургійних виробництв здійснюються 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 двокомпонентної системи вимагає вже чотиримірного простору $T - P - c_1 - c_2$, трикомпонентна – 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, розглянуті, наприклад, у роботі [108]. Зазвичай с 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 двокомпонентної, двомірною (трикутник) – для трикомпонентної, тримірною (тетраедр) – для чотирикомпонентної системи і т.д.

У спрощеній системі координат діаграма однокомпонентної системи зображується на площині в осях $P - T$, оскільки відносна концентрація компонента у всіх фазах однакова і рівна $n = 100\%$; діаграма двокомпонентної 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'ятикомпонентної системи $K^+, Na^+, Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}, Cl^-, H_2O$ стосовно до умов галургійного перероблення полімінеральних руд.

2.3. Діаграма розчинності п'ятикомпонентної 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 іонів; 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 наступні нові спрощення згідно з особливостями галургійної технології перероблення руди.

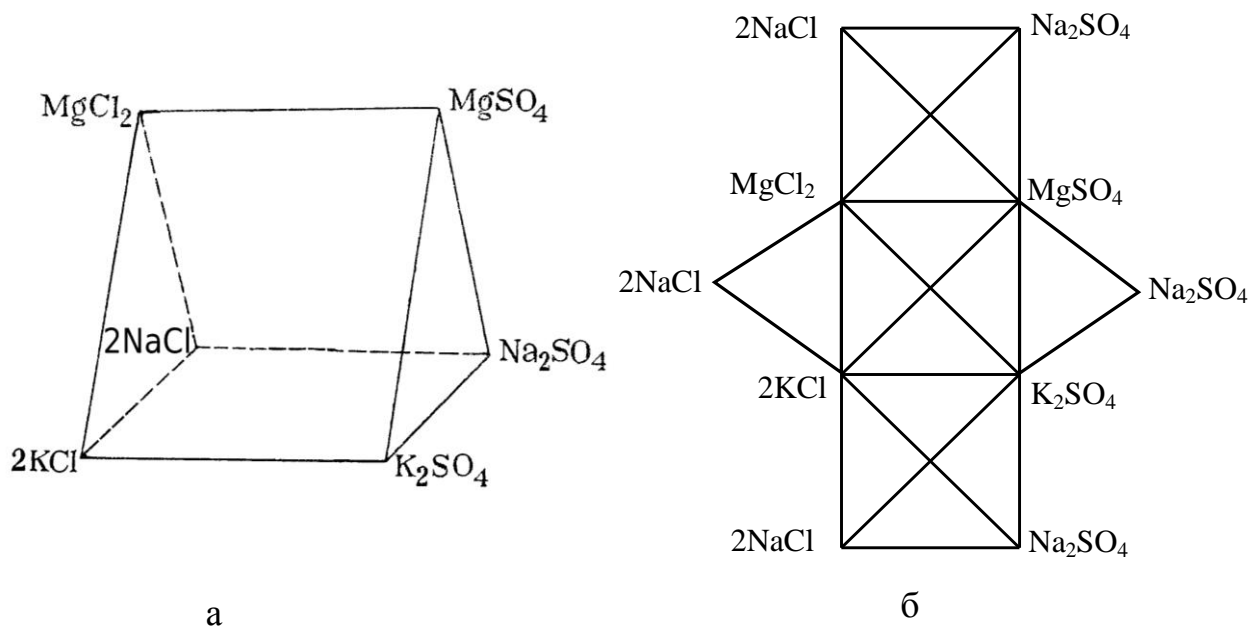
Рівновага конденсованих фаз мало залежить від тиску. Тому в процесі побудови діаграми стану впливом тиску на розчинність солей нехтують і виключають його із числа змінних.

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 $R = V/N = 3/6 = 0,5$, де $V = 3$ – 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 [102, 103]. 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 [13, 108].

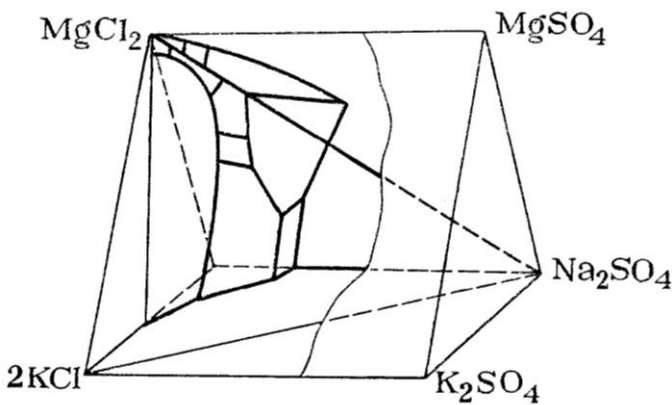


Рис. 2.2 – Кут кристалізації галіту

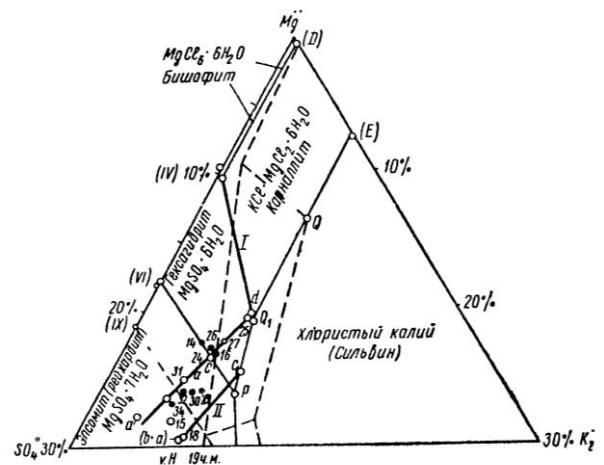


Рис. 2.3 – Сонячна діаграма

Специфіка галургійного перероблення ПМР (див. розділ 1.4) полягає у тому, що практично всі стадії технологічного перероблення відбуваються за участю рідкої фази, насиченої за галітом. Звідси випливає, 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 $KCl - MgCl_2 - MgSO_4 - K_2SO_4$ (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 ліквідус на кожній проекції ізотерми за 20 °С. На них нанесені границі між полями твердих фаз, що співіснують у системі за цій температури [9].

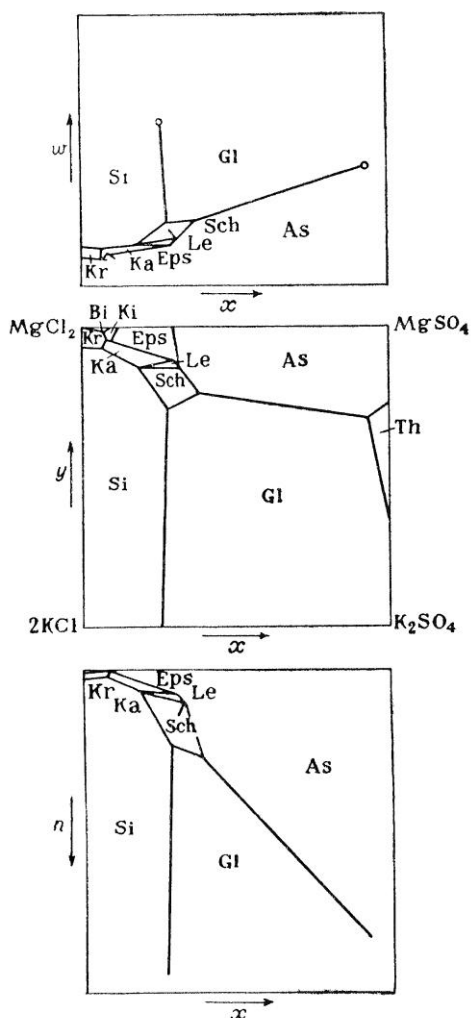


Рис. 2.4 – Сольова, водна і натронна проекції ізотерми за 20 °С п'ятикомпонентної системи K^+ , Na^+ , Mg^{2+} || SO_4^{2-} , Cl^- , H_2O

Склад системи виражають в еквівалент-індексах, рівних відношенню числа еквівалентів даного компонента до суми еквівалентів калію і магнію, рівній одиниці (див. рівняння 2.5...2.10). Індеси "y" і "x" змінюються від нуля до одиниці, індеси "n" і "w" – від нуля до нескінченності.

Еквівалент індеси:

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

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

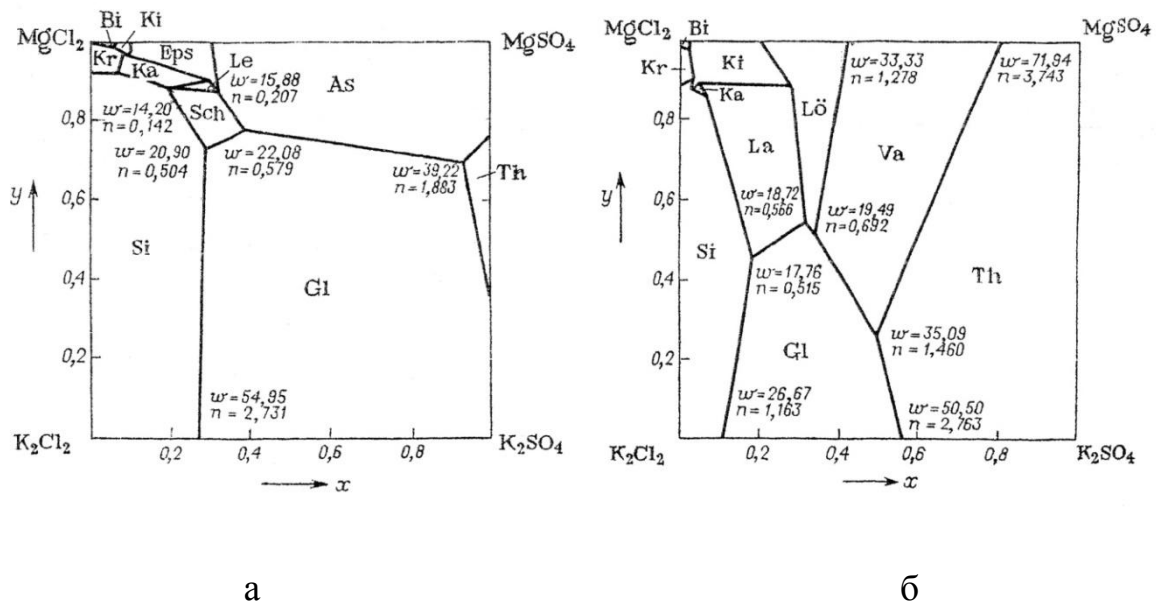
$$\text{для сульфат-йону: } x = \frac{E_{SO_4^{2-}}}{E_{K_2^+} + E_{Mg^{2+}}}; \quad (2.7)$$

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

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

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

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



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

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

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

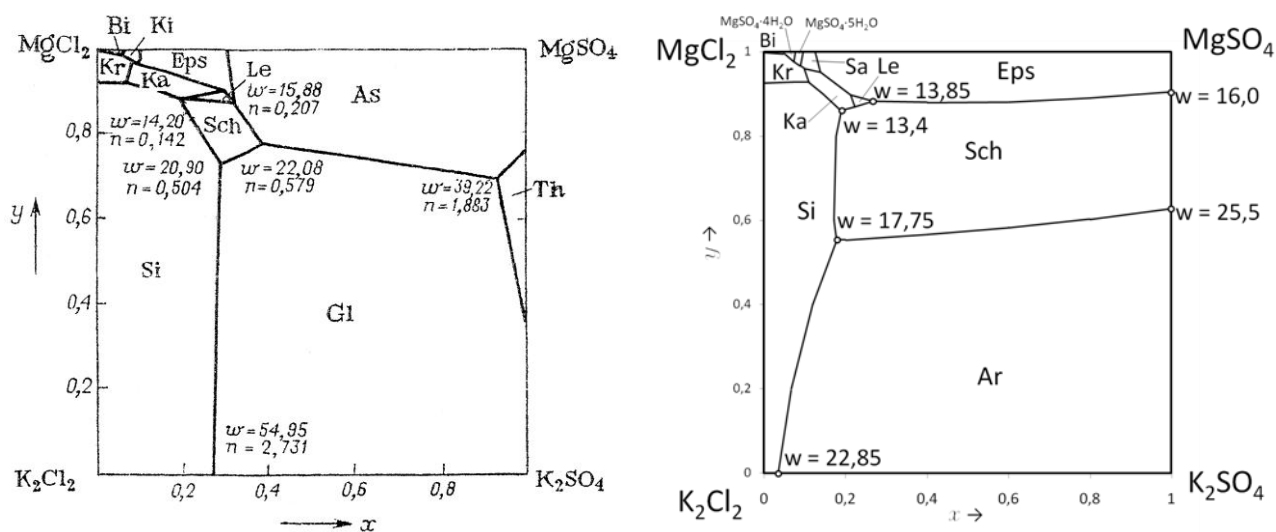
2.3.3. Фізико-хімічні та технологічні особливості діаграми розчинності

Галургійний спосіб перероблення ПМР (див. розділ 1.4) 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 підставі 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).

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 є водний розчин, насичений за натрій хлоридом, у другому випадку (рис. 2.6.б) розчинником є вода. Цим і визначаються наступні 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.



а) – п'ятикомпонентна система K^+ , Na^+ , $Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}$, Cl^- , H_2O ;

б) – чотирьохкомпонентна система K^+ , $Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}$, Cl^- , H_2O .

Рис. 2.6 – Узагальнені квадратні діаграми ізотерми за 25 °С.

Звідси випливає, 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 внаслідок кристалізації спочатку шеніту з наступним його розкладанням водою до K_2SO_4 (див. розділ 1.4).

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 ця 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 (див. розділ 1.4). В остаточному підсумку це свідчить про можливість перероблення розчинної частини руди за реакціями 2.2 і 2.3.

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 "b" і найбільш складних сильвіно-каїніто-лангбейнітових – заштрихована площа.

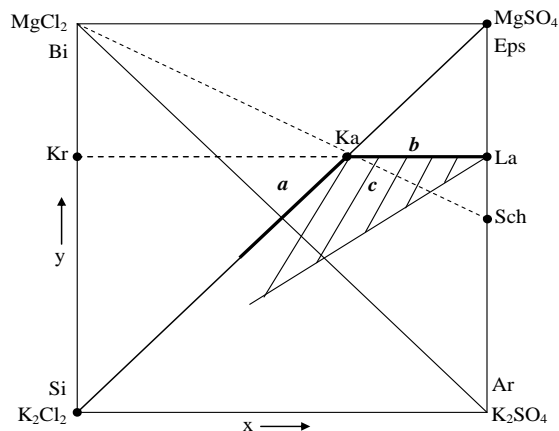


Рис. 2.7 – Области ймовірних складів полімінеральних руд

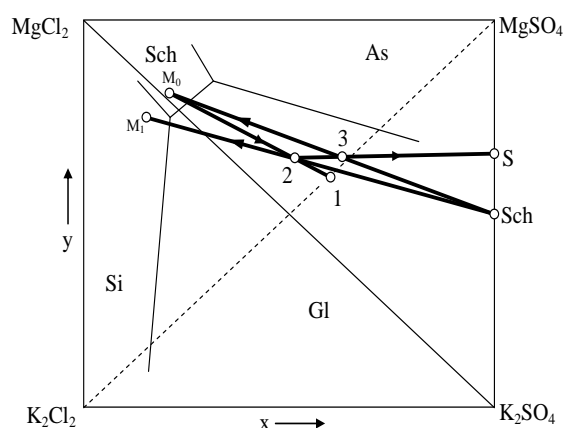


Рис. 2.8 – Перероблення сильвіно-каїнітової руди методом перекристалізації

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 є маточник попереднього циклу M_0 , що лежить у полі шеніту. Його нагрівають і обробляють розмелену руду. Точка 2 відповідає складу концентрованого розчину, одержаного у результаті 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 узятих кількостей руди і вихідного розчину, рівним відношенню довжин відрізків $(M_0 - 2)/(1 - 2)$. Якщо тепер висвітлений гарячий розчин 2 остудити, 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 2.1 розраховують на підставі даних за розчинністю у взаємній чотирикомпонентній системі $K^+, Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}, Cl^-, H_2O$ (рис. 2.9.б).

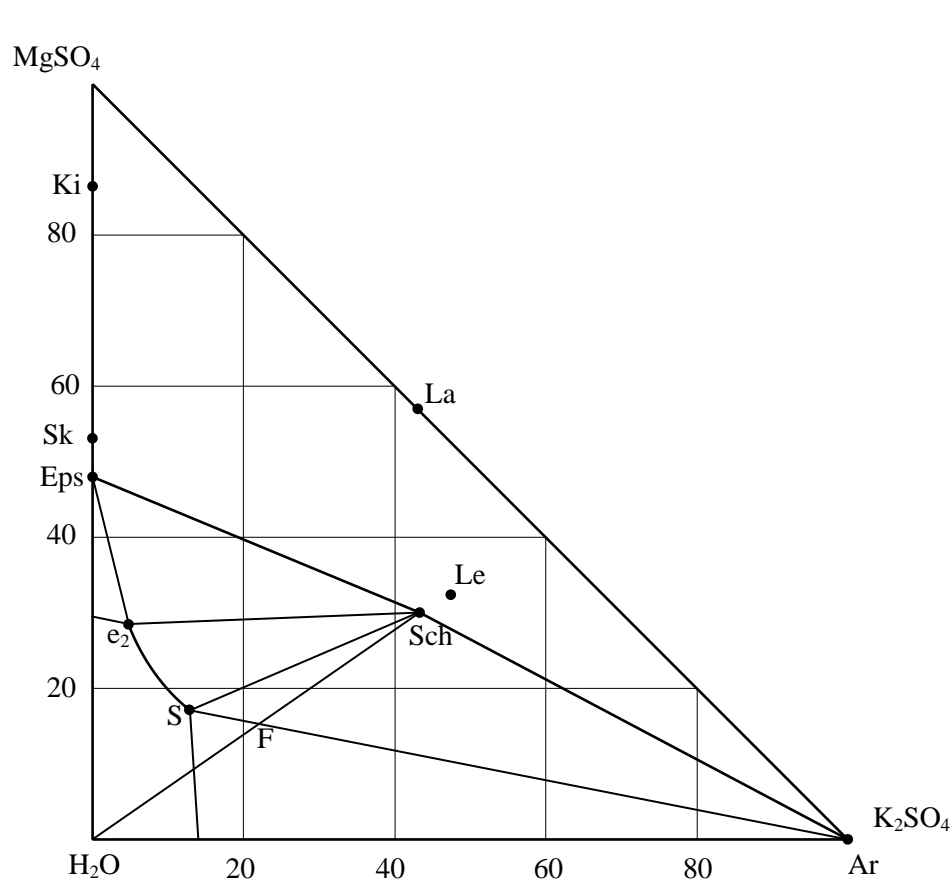


Можна взагалі знехтувати впливом хлоридів і розглядати цей процес на діаграмі часткової простої трикомпонентної системи $K^+, Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}, H_2O$ (або в іншому записі $K_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O$), що більш наочно (рис. 2.9.а).

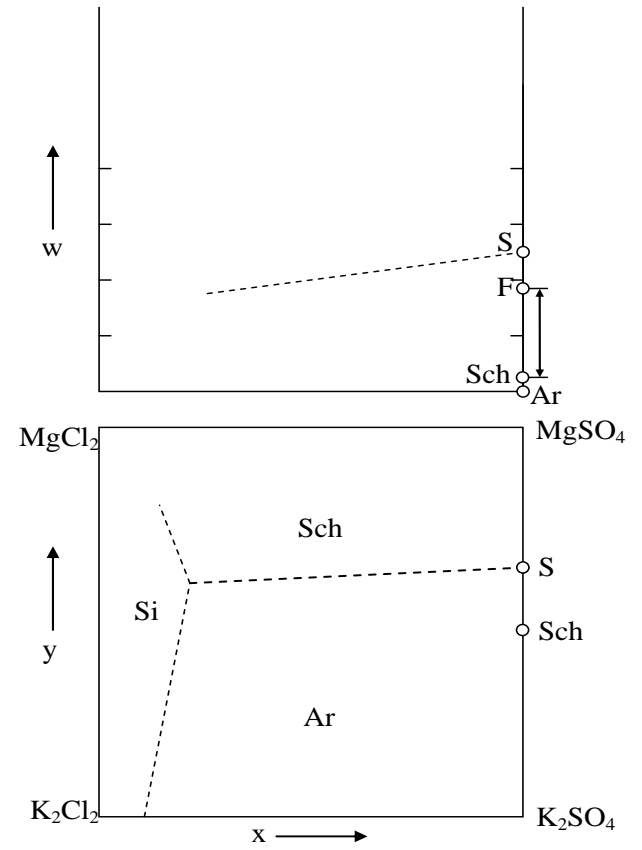
У трикутній діаграмі нанесені фігуративні точки солей, що існують у системі за даної температури, окреслені границі між полями твердих фаз, область ненасичених розчинів, що примикає до вершини H_2O , і область твердофазного стану – заштриховані. Взаємне розташування названих елементів діаграми зрозуміло 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 2.1. 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 (див. розд. 2.4.1) для організації замкнутого 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



б

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

Рис. 2.9 – Водне розкладання шеніту

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 Ви і Sch.

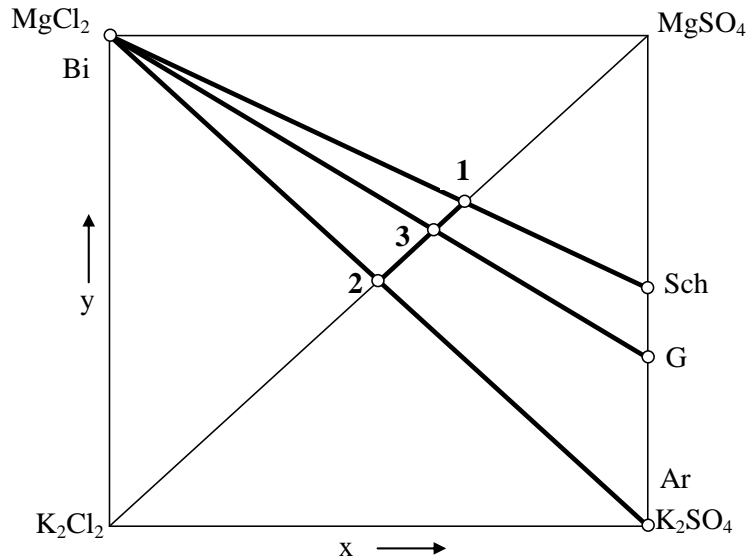


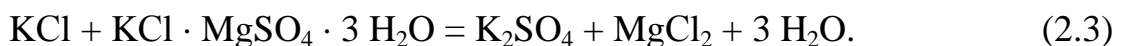
Рис. 2.10 – Графічне визначення частки шеніту, що подається на розкладання

Очевидно, така руда може бути повністю розкладена на шеніт і магній хлорид за реакцією:



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 розкладати 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 $K_2SO_4 - MgSO_4$. За правилом важеля співвідношення калій сульфату і калімагнезії в одержуваній продукції дорівнює $m_{Ar}/m_{Sch} = (G - Sch) / (G - Ar)$.

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 впливає з стехіометричного аналізу перероблення руди (рис. 2.10, рівняння 2.2), 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 хлормагнеєвої 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 [10, 63]. 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 [10], що насичення настає після видалення приблизно 15 % води від вмісту її у вихідному маточнику. По мірі 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 їхні точки збігаються, тому що після першої стадії індекси "x" і "y" залишаються без змін.

В процесі 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 %.

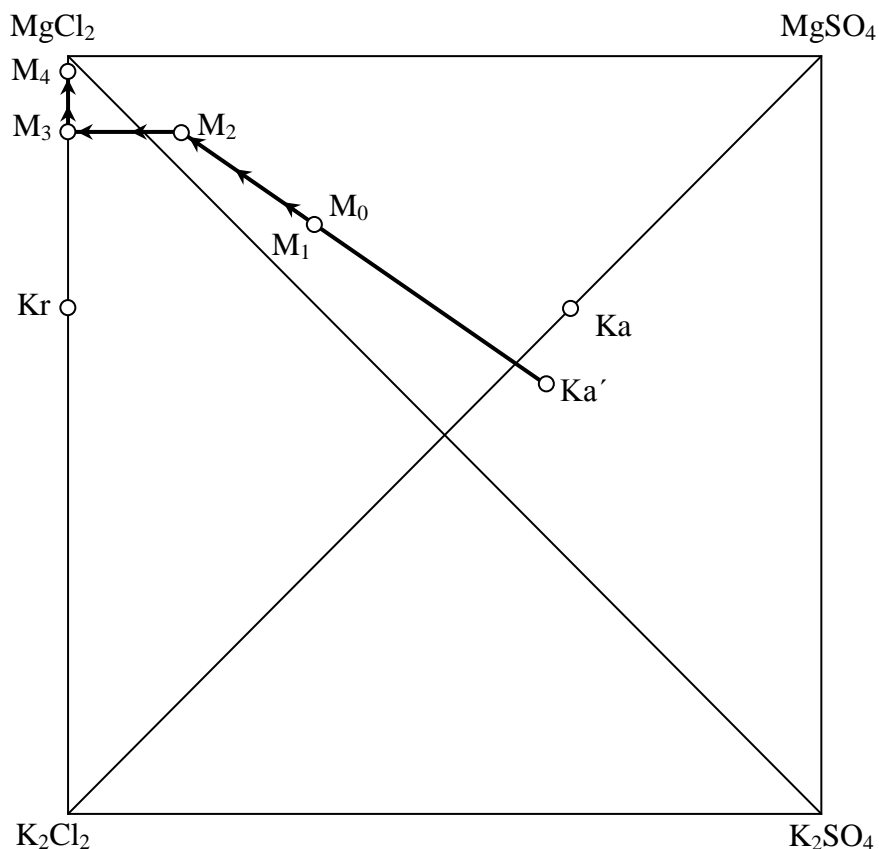


Рис. 2.11 – Послідовність стадій перероблення надлишкового маточного розчину

Якщо ж у завдання перероблення руди також входить одержання концентрованого хлормagneйового розчину або бішофіту, наступною технологічною стадією є знесульфачення каїнітового лугу 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.

У результаті 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 лугів буде утворення осаду суміші солей, що складається в основному 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 луку, 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. Нижче приведено фізико-хімічний аналіз процесу каїнітизації порівняно з іншим методом підвищення ступені витягу калію з руди – шенітизацією лангбейніту.

2.5. Нові технічні рішення в процесі підготовки руди

У розділі 1.5 розглянуто два варіанти конверсії лангбейніту: у шеніт і каїніт. Відмінність полягає в тому, що в першому випадку обробляють усю руду, у другому – лише залишок після вилуговування легкорозчинних мінералів. Саме другий варіант дає змогу проаналізувати процес конверсії в досить чистому виді, тому що в ньому виключається вплив інших мінералів і глини. Це дає змогу розглянути процес шенітизації лангбейніту на діаграмі трикомпонентної системи K^+ , $Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}$, H_2O (рис. 2.12), а процес каїнітизації – на діаграмі чотирикомпонентної системи K^+ , $Mg^{2+} \parallel Cl^-$, SO_4^{2-} , H_2O (рис. 2.13).

2.5.1. Шенітизація лангбейніту

На рис. 2.12 наведена ізотерма за 35 °С системи $K_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O$, відповідна до оптимальної температури процесу шенітизації руди, який відображається на діаграмі променем, проведеним із точки лангбейніту в початок координат. Фігуративні точки, що лежать на відрізьку $La - H_2O$, характеризують стехіометрію і фазовий склад рівноважних систем, що утворюються за різних кількостях води, яка додається. Так, якщо на 1 моль лангбейніту взяти 7, або 13 молів води (точки 1 і 2), то після досягнення

рівноважного стану поряд із шенітом повинні утворюватися відповідно кізерит, або епсоміт за реакціями:



Отже, щоб виключити можливість утворення небажаного важкорозчинного кізериту необхідно брати деякий надлишок води проти стехіометричної кількості, розрахованої за реакцією 2.5, наприклад, точка 3 на промені розчинення.

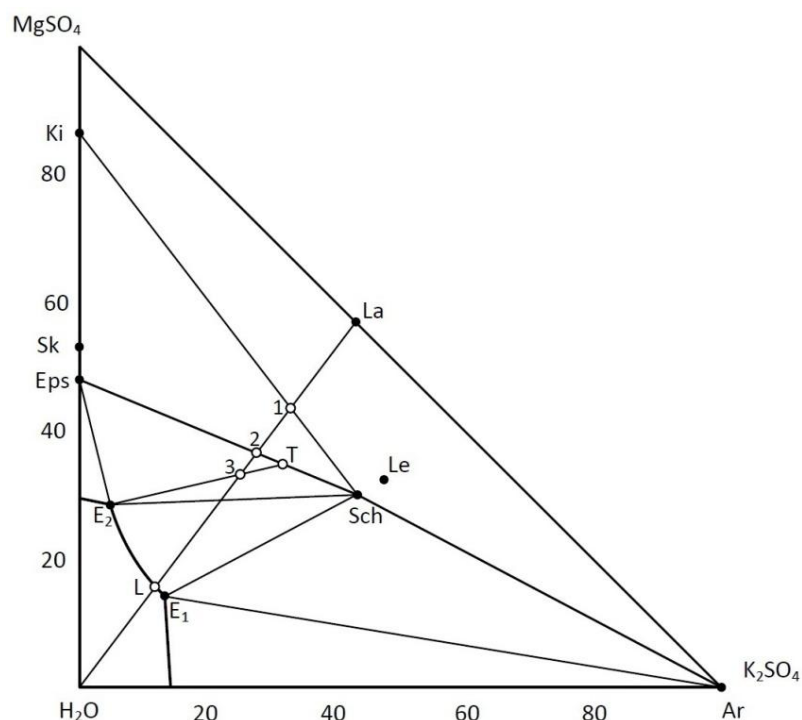


Рис. 2.12 – Шенітизація лангбейніту за температури 35 °С

З рисунку видно, що лангбейніт розчиняється у воді інконгруентно. У початковому періоді за великого надлишку води він розчиняється повністю, утворюючи ненасичені розчини. У міру збільшення концентрації розчину настає насичення, чому на діаграмі відповідає точка L перетинання променя розчинення з лінією ліквідус на ділянці шеніту $E_1 - E_2$.

Подальше розчинення лангбейніту відбувається з його розкладанням – в осад випадає шеніт, а магній сульфат залишається в розчині. Протягом цього періоду фігуративна точка твердої фази залишається у полюсі кристалізації Sch, а точка рідкої фази переміщається лінією ліквідус в область більш високих концентрацій магній сульфату. Коли вона потрапить в евтонику E_2 , розчин стає насиченим і за епсомітом, який почне виділятися в осад разом із шенітом. Оскільки точка E_2 є конгруентною, сольові маси осаду, що виділяється, і

розчину тотожні. Тому склад розчину не змінюється і залишається в евтоничній точці E_2 , а склад осаду почне зміщатися із точки Sch по прямій у напрямку до точки Eps. Процес завершується, коли фігуративна точка системи, рухаючись уздовж променя розчинення лангбейніту, потрапить у розрахункову точку брутто-складу реакційної суміші 3. Як видно з діаграми, продуктом конверсії лангбейніту в цій точці є вологий шеніт з добавкою епсоміту, кількість якого визначається довжиною відрізка Sch – T. Вологість залежить від залишку рідкої фази (евтоніка E_2), кількість якої пропорційна відрізку T – 3. Як видно з рисунку, вологість різко зростає зі збільшенням надлишку води, яка подається на конверсію, що надалі затрудняє складування шенітизованої руди в териконах через її плинність. Тому не випадково рекомендований авторами роботи [68, 69] оптимальний надлишок води, знайдений експериментально, не повинен перевищувати 15...16 %.

2.5.2. Каїнітизація лангбейніту

Аналіз процесу каїнітизації лангбейніту проведений нами за допомогою діаграми чотирикомпонентної системи $K^+, Mg^{2+} \parallel Cl^-, SO_4^{2-}, H_2O$ унаслідок оброблення експериментальних даних авторів роботи [71]. За цими даними були розраховані еквівалент-індекси вихідних реагентів, проміжних сумішей і кінцевих продуктів, фігуративні точки яких нанесені на сольову і водну проекції діаграми (рис. 2.13).

У дослідженнях [71] використовувалися практично чисті реагенти – відмитий від домішок легкорозчинних солей і висушений лангбейніт La' ($x = 0,996$; $y = 0,66$; $w = 0,007$); вологий карналіт Kr' ($x = 0,004$; $y = 0,67$; $w = 4,24$; $H_2O_{\text{вільн}} = 2,2 \%$); і хлормagneзійовий карналітовий розчин M ($x = 0,0006$; $y = 0,9868$; $w = 11,91$; $\rho = 1,301 \text{ г/см}^3$; $H_2O = 68 \%$).

Склад хлормagneзійового карналітового розчину відповідає маточнику, що утворюється у процесі перероблення полімінеральної руди на стадії кристалізації карналіту. Йонний склад і еквівалент-індекси вихідних матеріалів наведено в табл. 2.1, їх фігуративні точки нанесено на сольову і водну проекції (рис. 2.13).

Таблиця 2.1 – Склад вихідних речовин

Ф.т.	Йонний склад [71], % мас.							Індекси				
	K^+	Mg^{2+}	Na^+	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	H_2O	x	y	n	c	w
Лангбейніт												
La'	19,12	11,44	0,06	0,16	0,12	69,01	0,09	0,996	0,66	0,002	0,007	0,007
Карналіт												
Kr'	13,04	8,15	1,5	0,16	38,28	0,2	38,67	0,004	0,67	0,064	0,009	4,24
Карналітовий розчин												
M	0,33	7,52	0,26	0,45	23,42	0,02	68,0	0,0006	0,9868	0,018	0,052	11,91

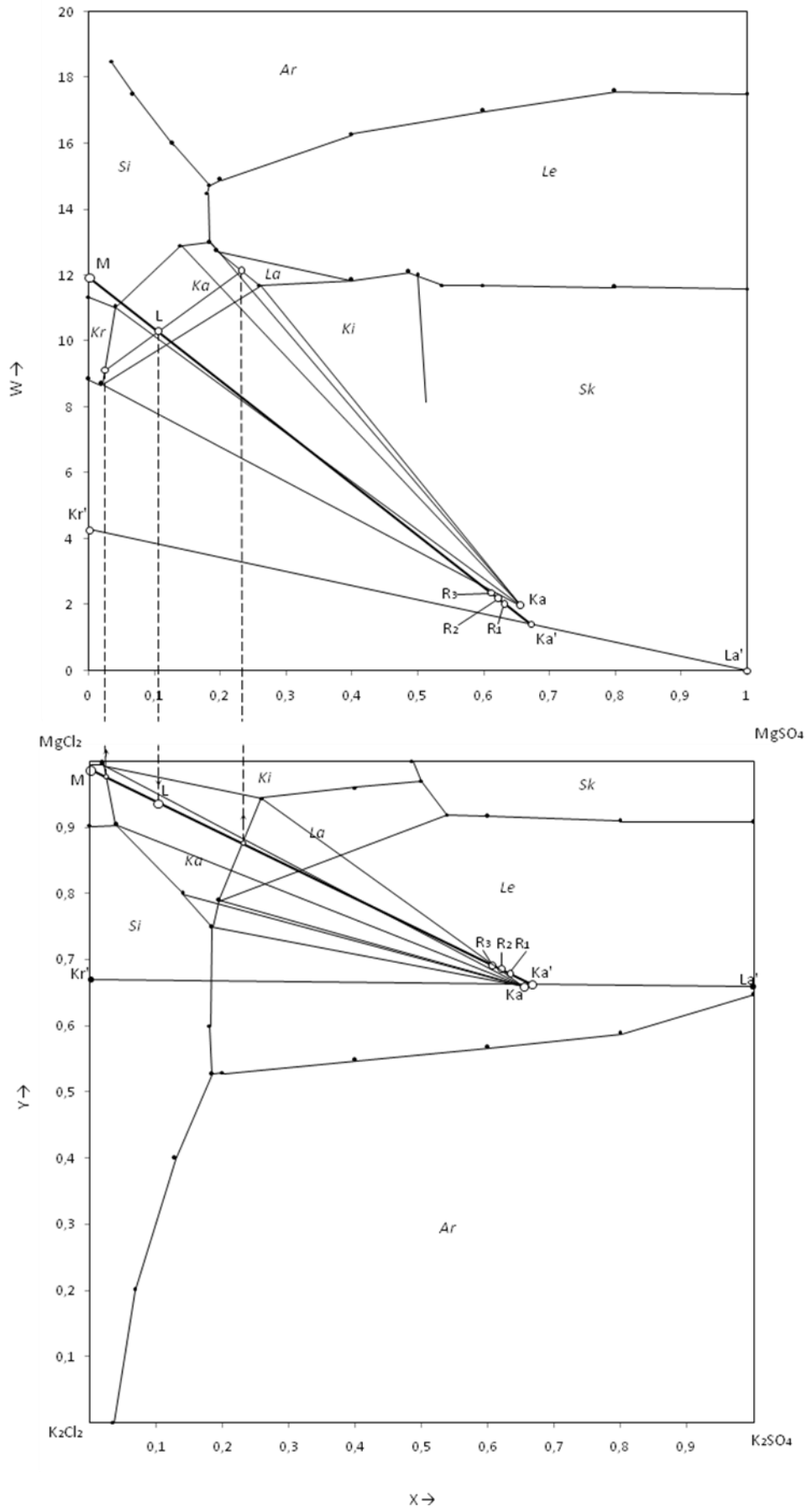


Рис. 2.13 – Каїнітизація лангбейніту за температури 55 °С

Наявність поля каїніту на поверхні ліквідус ізотерми за 50 °С свідчить про можливість його синтезу за даної температури. Можна показати, що запропонований авторами [71] спосіб каїнітизації лангбейніту відбувається в об'ємі кристалізації цієї солі (виділений на проєкціях (рис. 2.13) сполучними відрізками, що з'єднують фігуративну точку чистого каїніту Ка із межами його поля на ліквідусі).

Для цього спочатку готували суміш карналіту Кr' (1000 г) і лангбейніту La' (706 г), що практично відповідала стехіометрії реакції:



Знаходимо фігуративну точку Ка' цієї суміші на діаграмі за правилом з'єднувальної прямої і правилом важеля. Для досягнення високого ступеня конверсії (90 %) і інтенсифікації процесу за реакцією 2.6 сольова суміш лангбейніту і карналіту повинна містити достатню кількість води, джерелом якої служить карналітовий розчин М. Нами показано, що за поступового збільшення добавки карналітового розчину (11, 14 і 17,2 % від маси сольової суміші [71]) фігуративні точки бруто-складу зволоженої суміші R₁, R₂, R₃ переміщуються по променю змішування від точки Ка' до точки М у відповідності з розрахованими значеннями їхніх індексів (табл. 2.2).

Таблиця 2.2 – Склад конвертуємих сумішей

Ф.т.	Йонний склад [71], % мас.							Індекси				
	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O	x	y	n	c	w
1000 г La + 706 г Kr												
Ка'	16,60	10,08	0,66	0,16	15,91	40,53	16,06	0,6672	0,6637	0,02	0,006	1,41
(1000 г La + 706 г Kr) + 11 % М												
R ₁	14,93	9,82	0,62	0,19	16,67	36,38	21,39	0,63	0,681	0,02	0,008	1,98
(1000 г La + 706 г Kr) + 14 % М												
R ₂	14,45	9,74	0,60	0,20	16,91	35,17	22,93	0,62	0,687	0,02	0,0085	2,16
(1000 г La + 706 г Kr) + 17,2 % М												
R ₃	14,00	9,67	0,59	0,21	17,11	34,05	24,37	0,61	0,692	0,02	0,009	2,32

Як видно з діаграми, промінь змішування Ка' – М проходить у безпосередній близькості від об'єму кристалізації каїніту. Незначне відхилення його на початковому етапі пояснюється, можливо, недостатньою точністю експериментальних даних, отриманих у роботі [71].

Промінь Ка' – М перетинає поверхню ліквідусу в точці L, що знайдена за правилами нарисної геометрії. Вона відповідає складу рідкої фази і має такі координати: x = 0,105; y = 0,936; w = 10,26. Після завершення процесу конверсії за реакцією 2.6 і досягнення рівноважного стану, одержаний каїніт містить деяку кількість рідкої фази такого складу, частка якого (Ка' – R)/(Ка – L) пропорційна добавці хлормагнієвого розчину М. Автори [71] експериментально показали, що оптимальна добавка карналітового розчину повинна становити

17,2 % від маси стехіометричної суміші лангбейніту і карналіту – за 20 діб досягається практично повна конверсія лангбейніту. Причому, каїнітизована суміш на відміну від шенітизованої залишається практично сухою.

Якщо перейти до ізотерми за 50 °С п'ятикомпонентної системи K^+ , Na^+ , $Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}$, Cl^- , H_2O видно (див. рис. А.3 додатку А), що поле каїніту зберігається і за насичення розчинів натрій хлоридом. Це свідчить про можливість каїнітизації лангбейніту не тільки в залишку після відмивання легкорозчинних мінералів, але і в процесі каїнітизації лангбейніту безпосередньо в складі самої руди, що підтверджують результати прямих випробувань цього способу, запропонованого його авторами в роботах [70 – 74]. Установлено, наприклад, якщо вміст лангбейніту в руді рівний 16 %, то для конверсії компоненти потрібно подавати в співвідношенні руда : карналіт : карналітовий розчин = 1 : 0,12 : 0,053 [71].

Висновки

1. Розглянуто основні принципи побудови діаграм фазових рівноваг і практики їх застосування в хімічній технології на основі правила фаз, правила з'єднувальної прямої і правила важеля.

2. Показано послідовність переходу до двомірного зображення діаграми "морської" системи K^+ , Na^+ , $Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}$, Cl^- , H_2O . Ізотерма даної п'ятикомпонентної системи являє собою сукупність трьох плоских проекцій – сольової, водної та натронної. Для практичних цілей їх поєднують в єдину повну проекцію на квадратній діаграмі сольового складу.

3. Розглянуто галургійний спосіб перероблення полімінеральних руд традиційним методом хлоридного вилуговування. За допомогою повної діаграми п'ятірної системи і її окремих підсистем уточнені специфічні особливості процесів головного і регенераційного циклів технологічної схеми.

4. Проведено фізико-хімічний аналіз процесів шенітизації і каїнітизації лангбейніту – нових технічних рішень підготовки руди [84, 95 – 100]. Це дало змогу наочно пояснити і порівняти результати експериментальних випробувань цих заходів, запропонованих і перевірених різними авторами.

Отже, метод фізико-хімічного аналізу галургійних виробництв є досить плідним. Він добре розроблений відповідно до традиційної технології вилуговування руди насиченими розчинами натрій хлориду. Для прийнятого нами до розроблення нового – сульфатного методу вилуговування такий аналіз відсутній. Тому надалі основну увагу приділено експериментальним дослідженням сульфатного методу та інтерпретації одержаних результатів за допомогою фізико-хімічних діаграм.

3. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СУЛЬФАТНОГО МЕТОДУ ВИЛУГОВУВАННЯ ПОЛІМІНЕРАЛЬНИХ РУД

3.1. Фізико-хімічні особливості метода

Галургійне перероблення руди методом сульфатного вилуговування, що розглянуто в розділі 1.5.3.3, ґрунтується на процесі конверсії, який схематично описується рівнянням 1.10. За цією схемою в ході сульфатного вилуговування в розчин переходять хлоридні мінерали, у тому числі галіт, з одночасним виділенням в осад натрій сульфату. Деякі важливі фізико-хімічні особливості цього процесу в спрощеному виді можна виявити за допомогою діаграми окремої потрібної підсистеми $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (або в йонному вигляді – $\text{Na}^+ \parallel \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}$), рис. 3.1, яка входить до складу загальної п'ятикомпонентної системи.

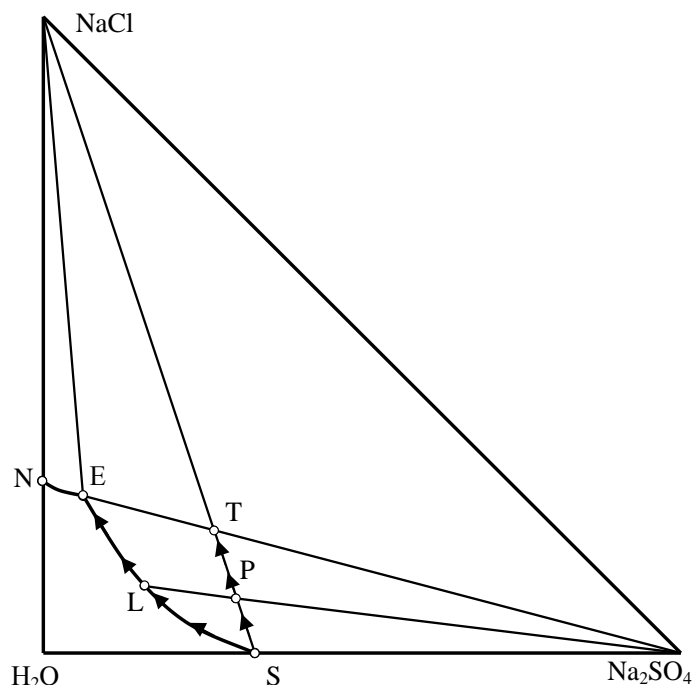
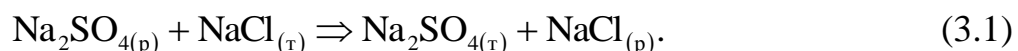


Рис. 3.1 – Схема сульфатного розчинення (вилуговування) хлоридів

На діаграмі окреслені границі між областю ненасичених розчинів, полями кристалізації натрій хлориду і сульфату та полем спільної кристалізації цих солей, розташування яких зрозуміло з рисунку. Точка S на стороні $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ трикутника відповідає насиченому розчину натрій сульфату. Процес розчинення (вилуговування) натрій хлориду цим розчином відображається променем, проведеним із точки S до вершини NaCl. Як видно з діаграми, промінь вилуговування перетинає спочатку поле натрій сульфату, потім проходить через поле спільної кристалізації обох натрієвих солей. Це значить, що в початковий період під час переміщення уздовж променя вилуговування аж

до точки Т, кристалічний натрій хлорид повністю переходить у розчин, а натрій сульфат випадає з розчину в осад.

Отже, графічні побудови наочно свідчать про перебіг конверсії за схемою 1.10, яка в даному окремому випадку описується реакцією:



Процес конверсії припиняється в точці Т, коли фігуративна точка рідкої фази попадає до евтоніки Е, де розчин стає насиченим і за натрій хлоридом. Положення точки Т на перетинанні променя вилуговування $S - \text{NaCl}$ із променем кристалізації $E - \text{Na}_2\text{SO}_4$ дає змогу визначити за правилом важеля необхідне співвідношення між вихідними реагентами та співвідношення між продуктами, що утворились під час повного перебігу реакції.

Розглянута схема досить спрощено відображає процес сульфатного вилуговування, і то лише в період пуску технологічної схеми. У реальному процесі після виходу на стаціонарний циклічний режим утворюється вилуговуючий розчин складного складу. Разом із натрій хлоридом в розчин переходять інші розчинні мінерали, що знаходяться у руді. Незміною є вимога, щоб протягом усього процесу розчин залишався насиченим за сульфат-іоном. Це дає змогу зберегти умову, необхідну для перебігу реакції 1.10, і забезпечити повну екстракцію з руди хлоридів, у тому числі галіту. Для реалізації циклічного процесу вилуговуючий розчин регенерують, тобто відмивають еквівалентну кількість сульфатів, що випадають у осад, від нерозчиненого безхлоридного залишку водою, і направляють його на вилуговування нових порцій руди.

Розглянутий принцип сульфатного вилуговування ґрунтується на відомому в галургії явищі висолювання або вторинного солеутворення. У звичайній технології це приводить до неконтрольованого утворення сольового шламу та ускладнює процес. У новій технології дане явище використовується цілеспрямовано, і відповідна його організація дає ті важливі переваги порівняно з технологією хлоридного вилуговування руди, що розглянуті в розділі 1.5.3.3. Однак дані про фазові рівноваги у випадку насичення розчинів сульфатами обмежені. Тому зробити більш повний теоретичний аналіз нової технології на діаграмі п'ятикомпонентної системи, подібно тому, як це зроблене для способу хлоридного вилуговування, не має змоги. У зв'язку з цим основна увага в роботі була приділена експериментальним дослідженням рівноважного стану і кінетиці вилуговування руди насиченими сульфатними розчинами.

Важливу роль у процесах видобутку, очищення і перероблення солей поряд з діаграмами розчинності займають питання кінетики розчинення.

3.2. Кінетичні особливості методу сульфатного вилуговування

Кінетичні особливості методу сульфатного вилуговування визначаються низкою факторів, розглянутих у дифузійно-кінетичній теорії розчинення [109 – 112]. Насамперед – це індивідуальні властивості окремих мінералів, що входять до складу руди. Відомо, що більшість із них належить до дифузійнорозчинних. Виключенням є лангбейніт і кізерит, які розчиняються в кінетичній області [113], що є однією із причин тривалості всього процесу.

Інша причина залежить від специфіки механізму процесу вилуговування. Найчастіше кристалічні продукти реакції виділяються не в об'ємі розчину, а на поверхні зерен мінералів, що розчиняються, утворюючи захисні плівки [107]. Вони гальмують процес розчинення аж до повного його припинення. Саме цим пояснюється практично повна відсутність розчинності у полігаліту через утворення на його поверхні захисної плівки із кальцій сульфату.

У зв'язку з викладеним, цікаво вивчити, насамперед, кінетичні закономірності сульфатного вилуговування.

3.2.1. Вибір методу і об'єктів дослідження кінетики вилуговування

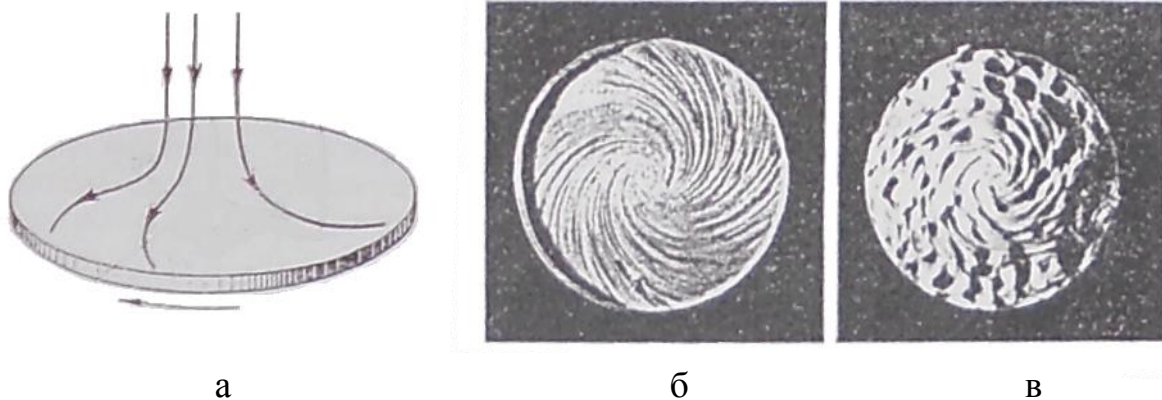
Кінетичні фактори відносяться до найважливіших параметрів, що визначають технологічне та апаратне оформлення галургійного перероблення сольових руд. Докладний огляд робіт з розвитку теорії і практичному застосуванню закономірностей кінетики розчинення солей даний у монографіях [113] і [115]. Відзначається важливість вибору методики дослідження, оскільки через їх різноманіття і складності самого явища дані різних авторів важко порівнянні, часто невідтворені і не можуть бути використані на практиці.

Найбільш близькими до промислових умов розчинення і вилуговування є досліди, які проведені у завислому шарі в процесі перемішування суспензій мінералів у реакторі з мішалкою. Загальними недоліками цих методів є невизначеність гідродинамічного режиму біля поверхні часток, що розчиняються, неможливість створення однорідних гідродинамічних умов розчинення мінералів. Головна ж трудність полягає в необхідності обліку зміни форми і розмірів часток і поверхні розділу фаз, яка також звичайно змінюється в ході досліду. Тому спостерігаються великі розбіжності в даних різних авторів [71, 116].

В окремих випадках вдається проводити дослідження в умовах сталої величини поверхні розділу фаз завдяки спонтанному дробленню часток у ході розчинення, що компенсує зниження величини поверхні через зменшення об'єму кристалів. Саме цією властивістю автор роботи [116] пояснює підтримку сталості поверхні монофракційної суміші часток лангбейніту на лінійній ділянці кінетичної кривої розчинення. Знайдена ним питома поверхня для фракції лангбейніту 1...3 мм становить $2,05 \text{ м}^2/1000 \text{ г}$. Незалежно, виходячи з інших міркувань, автор роботи [4] знайшов для цієї фракції близьку величину питомої поверхні – $2,35 \text{ м}^2$ на 1000 г лангбейніту. На цій підставі автор іншої

роботи [74] у своїх дослідженнях прийняв середню величину – 2,20 м²/1000 г. Однак у кожному випадку дослідження у методі перемішування суспензії залишається невизначеність гідродинаміки біля поверхні кристалів, які розчиняються, що не дає змогу проводити надійне порівняння даних різних авторів.

Таку можливість дає метод рівнодоступної поверхні Франк-Каменецького [109], реалізований у методі обертового диска [117]. Як показано в роботах Левича [111], поверхня обертового диска дійсно є рівнодоступною у дифузійному відношенні в кожній точці від центру до периферії (рис. 3.2.а). Знайдені ним співвідношення були перевірені експериментально за ламінарного і турбулентного режимах обтікання обертового диска [116 – 123]. За ламінарного режиму утворюються правильні спіральовидні фігури травлення (рис. 3.2.б), відповідні до ліній потоку рідини у поверхні диска, що розчиняється. За турбулентного режиму на спіральовидні фігури накладаються виступи і поглиблення, що утворені пульсаціями рідини, рис. 3.2.в.



а – схема потоків; б – ламінарний режим; в – турбулентний режим.
Рис. 3.2 – Лінії течії рідини поблизу обертового диска [123]

Дифузійний потік речовини крізь прикордонний шар біля поверхні диска, що розчиняється, за ламінарного режиму має вигляд:

$$j = 0,62 \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \cdot \Delta c, \quad (3.2)$$

де D – коефіцієнт дифузії, м²/с ;

ν – кінематична в'язкість, м²/с;

ω – кутова швидкість обертання зразка, рад/с;

Δc – рушійна сила процесу, г/л.

Спочатку обертовий диск застосовували майже винятково як інертний електрод для вивчення механізму і кінетики електрохімічних реакцій, швидкості корозії металів, у полярографічному аналізі та для визначення коефіцієнтів дифузії різних речовин. Цим методом вдається виявити умови перебігу процесів у дифузійній, кінетичній або змішаній областях.

Надалі метод обертового диску був успішно використаний для дослідження розчинення спресованих таблеток органічних кислот, неорганічних солей [121 – 125]. У цих роботах дослідження проводили в області, де розчинення відбувалося за дифузійним механізмом.

У своїй експериментальній частині метод обертового диску полягає у визначенні швидкості розчинення за різної частоти обертання. Відповідно до рівняння 3.2 швидкість розчинення повинна лінійно зростати з ростом значення кореня квадратного з кутової швидкості (за інших рівних умов), що і є критерієм коректності експерименту.

Отже, метод обертового диску дає змогу проводити дослідження вилуговування різних мінералів у порівнянних і регульованих гідродинамічних умовах за відомої поверхні розділу фаз. У зв'язку з цим для вивчення особливостей сульфатного вилуговування цікаво використовувати, насамперед, саме цей метод.

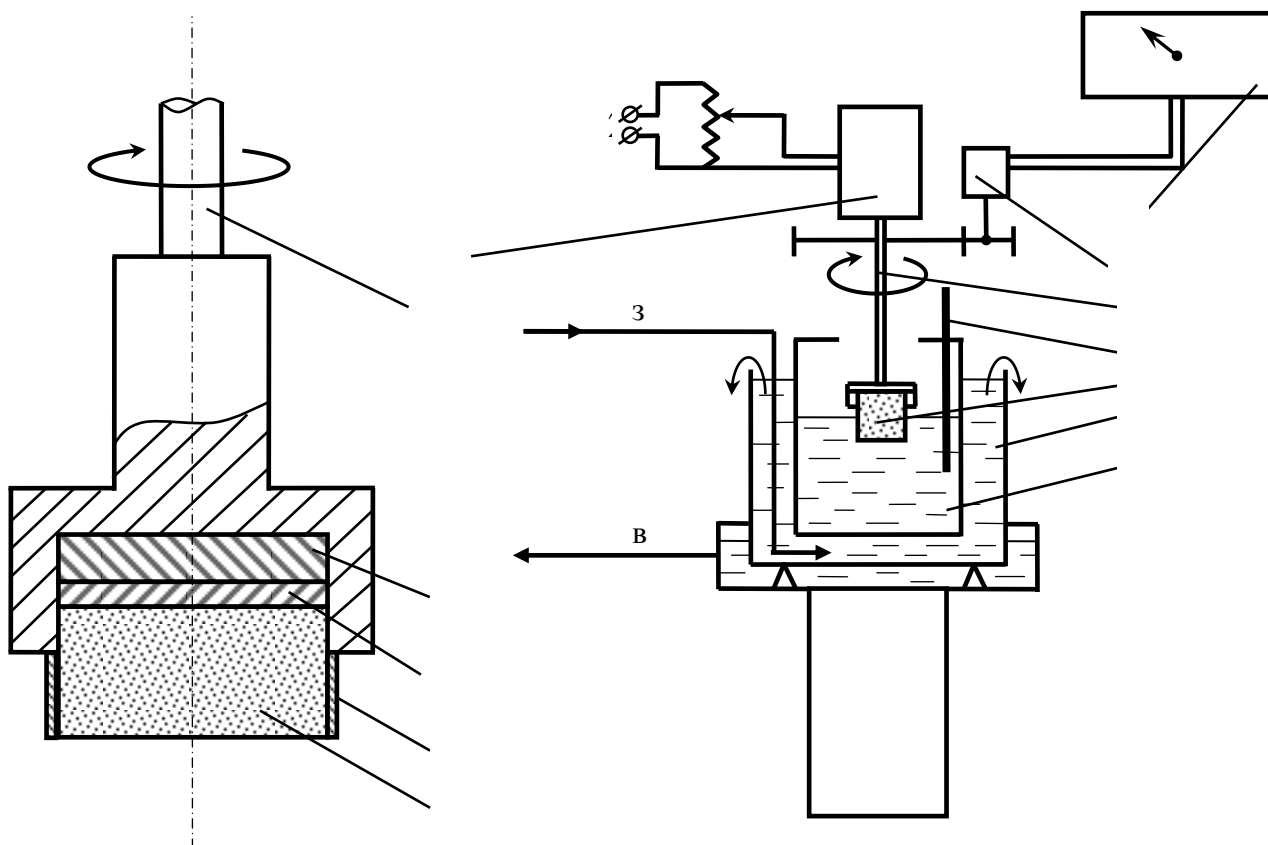
У якості об'єктів дослідження обрані галіт і лангбейніт. Такий вибір пояснюється, насамперед, тим, що вони відносяться до мінералів з різним типом розчинення – перший розчиняється дифузійне, другий – кінетичне. До того ж і галіт і лангбейніт є одними з основних компонентів полімінеральної руди, а галіто-лангбейнітовий залишок майже повністю складається з цих двох мінералів.

3.3. Дослідження кінетики розчинення мінералів методом обертового диску

Схема лабораторної установки наведено на рис. 3.3 і включає колекторний електродвигун 9 забезпечений патроном, у який кріпиться обертаючий вал 5 з пристроєм для приєднання таблетки солі 1 за допомогою постійного магніту. Задана частота обертання установлюється постачанням двигуна за допомогою трансформатора ЛАТР і контролюється за допомогою тахометричного генератора 10 з цифровим мілівольтметром 11.

Таблетки для досліджень виготовляли пресуванням дрібнокристалічних солей. До одного з торців приклеювали сталеву пластинку 3, що давало змогу легко приєднувати і знімати таблетку 1 з валу 5. Бокову поверхню таблетки захищали від розчинення водостійким клеєм і кільцем з тонкої гуми. Попередньо таблетку в зібраному виді ізолювали від розчину тонкостінним кожухом, разом з валом розміщували в склянці з розчином 6, яку термостатували, і витримували не менш 30 хвилин для нагрівання до температури досліду. Потім кожух забирали і вмикали електродвигун 9, попередньо виставлений на завдане число обертань за каліброваним графіком.

В кінці кожного досліду таблетку знімали, старанно промокали фільтрувальним папером і визначали втрату маси зважуванням. За одержаними даними, знаючи тривалість досліду, розраховували швидкість розчинення.



1 – таблетка солі; 2 – ізолюючий шар; 3 – сталевий диск; 4 – магніт; 5 – обертаючий вал; 6 – посудина з розчином; 7 – ємність (сорочка); 8 – термометр; 9 – електродвигун; 10 – генератор тахометричний; 11 – мілівольтметр.

Рис. 3.3 – Схема експериментальної установки

3.3.1. Дослідження кінетики розчинення галіту

Диски солі виготовляли пресуванням дрібнокристалічного натрій хлориду за питомого тиску 500 МПа. Спресовані таблетки володіли високою міцністю і мали густину близьку до густини монокристалу натрій хлориду: пористість не перевищувала 5...6 %.

Оскільки таблетки натрій хлориду швидко розчинялися в чистій воді, дослідження проводили в розчинах натрій хлориду близьких до насичення, за помірної швидкості. З попередніх дослідів було встановлено, що для цього рушійна сила процесу $\Delta C = C^* - C$ повинна становити порядку 31...33 г/л.

З цією метою попередньо готували насичені водні розчини натрій хлориду за кімнатної температури і тривалого контакту фаз (не менше доби). Оскільки розчинність натрій хлориду в діапазоні 15...25 °С практично однакова, невеликі добові коливання температури в цих межах мало позначалися на концентрації насиченого розчину, яка становила в середньому 26,47 % (315,34 г/л). Потім маточник, що відділяли від осаду, розбавляли

розрахунковою кількістю води для одержання розчину необхідної концентрації, яка у всіх дослідах була однаковою 24 % (283,2 г/л) відповідно до вказаної вище рушійної сили процесу. Густина одержаного розчину – $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$, динамічна в'язкість – $\mu = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, кінематична в'язкість – $\nu = 1,53 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$, коефіцієнт дифузії – $D = 1,64 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ [126].

Досліди проведено за температури 20 °С і 50 °С, частоти обертань від 100 до 1000 об/хв. Діаметр спресованої таблетки становив $d = 0,0212 \text{ м}$, площа поперечного перетину $S = 7,056 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$. Гідродинамічне положення оцінювали значенням критерію $Re = \frac{\omega \cdot R}{\nu}$. Тривалість дослідів τ за фіксованих значень температури і частоти обертання становила звичайно 5, 10 і 15 хвилин. У кожному досліді визначали втрату маси таблетки. Умови дослідів і одержані результати представлені в 1...6 стовпцях табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Експериментальні та розрахункові дані кінетики розчинення NaCl за $t = 20 \text{ °С}$

Умови дослідів				Експериментальні дані		Розрахункові величини			
п, об/хв	ω , рад/с	$\sqrt{\omega}$	$Re \cdot 10^{-5}$	τ , с	$\Delta m \cdot 10^3$ кг	$V \cdot 10^3$ кг/(с·м ²)	$K_e \cdot 10^5$ м/с	$K_T \cdot 10^5$ м/с	$\delta \cdot 10^5$, м
100	10,47	3,24	0,73	300	0,0801	0,84	2,61	2,66	2,43
				600	0,1899				
				900	0,2430				
200	20,94	4,58	1,45	300	0,1034	0,978	3,04	3,77	1,72
				600	0,1945				
				900	0,2405				
300	31,42	5,6	2,18	300	0,1524	1,14	3,55	4,6	1,4
				600	0,2890				
				900	0,4255				
500	52,36	7,24	3,63	300	0,2023	1,81	5,63	5,63	1,09
				600	0,3842				
				900	0,3935				
550	57,57	7,59	3,99	300	0,2226	2,1	6,54	6,24	1,03
				600	0,4874				
600	62,80	7,93	4,35	300	0,2170	2,45	7,62	6,52	0,99
				600	0,6023				
800	83,74	9,15	5,8	300	0,3197	2,95	9,18	7,53	0,859
				600	0,6253				
900	94,20	9,71	6,54	600	0,6804	3,21	9,99	7,99	0,79
1000	104,7	10,2	7,25	600	0,6922	3,27	10,17	8,68	0,77

Далі за усередненою лінійною залежністю втрати маси від часу $\Delta m = f(\tau)$ обчислювали питому швидкість розчинення $V = \Delta m/S$ для кожного значення п. Вважаючи, що величина рушійної сили процесу в ході дослідів залишається

сталою, розрахунок експериментальних величин коефіцієнта швидкості розчинення проводили за рівнянням:

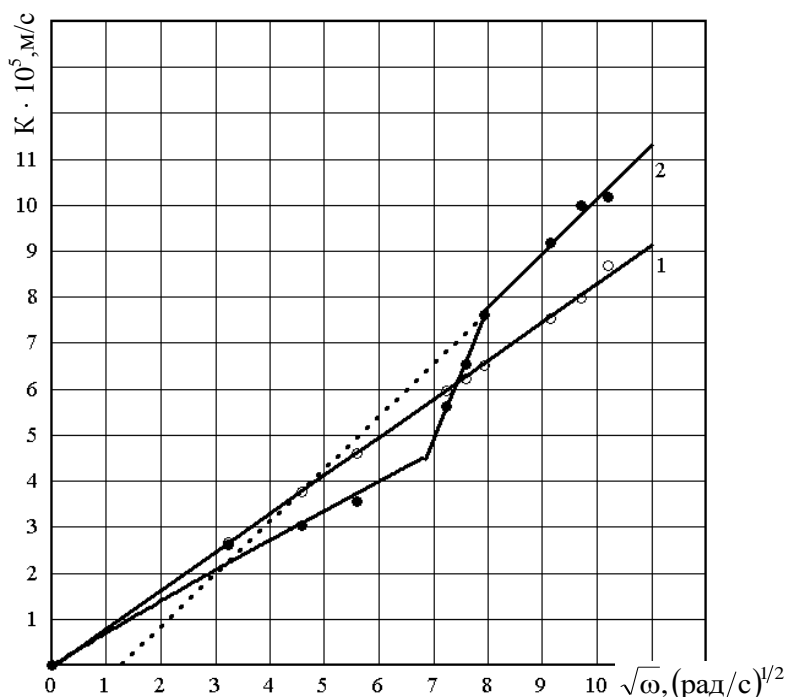
$$K_e = \frac{\Delta m}{\Delta \tau \cdot \Delta C \cdot S} = \frac{V}{\Delta C}, \quad (3.3)$$

Для порівняння розраховували також теоретичні значення коефіцієнтів швидкості розчинення за формулою Левича [111]:

$$K_T = 0,62 \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2}. \quad (3.4)$$

Результати розрахунків наведено в 7...10 стовпцях таблиці 3.1.

За розрахунковими даними на рис. 3.4 наведена залежність коефіцієнта швидкості розчинення від кутової швидкості обертання зразка, $K = f(\sqrt{\omega})$.



1 – теоретичні значення; 2 – практичні значення.

Рис. 3.4 – Залежність коефіцієнта швидкості розчинення від кутової швидкості обертання зразка за 20 °С

Для порівняння на графіку приведені теоретичні значення коефіцієнтів швидкості розчинення, які у межах припустимої погрішності добре збігаються зі значеннями K , що одержані експериментально, але тільки у дифузійній області за ламінарного руху рідини біля поверхні зразка.

З рисунку видно, що лінійна залежність, яка впливає з теорії Левича, спостерігається тільки до значень $\sqrt{\omega} = 7,0$ ($Re = 3,63 \cdot 10^5$). Тут відбувається

ламінальний режим обтікання та розчинення відбувається за дифузійним механізмом.

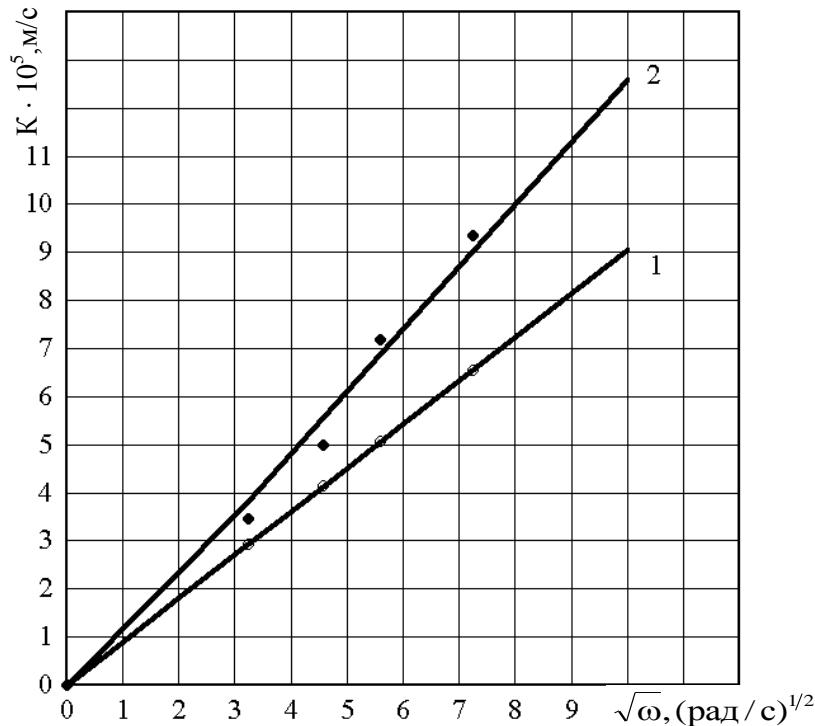
Під час проведення дослідження вийти в кінетичну область і досягти граничної швидкості дифузійного розчинення не вдалося. Внаслідок збільшення швидкості обертання понад 500 об/хв., ламінальний режим обтікання переходить у турбулентний. Замість правильних спіральних фігур травлення, на поверхні диску утворилися заглиблення; вона виглядала сильно поїденою. Площина поверхні стає непорівнянною з перерізом диску і різко збільшується, внаслідок швидкості процесу також збільшується, що відображається зломом на кінетичній кривій за $Re = 4,35 \cdot 10^5$

В турбулентній області також спостерігається лінійна залежність між швидкістю розчинення K і кутовою швидкістю обертання зразків $\sqrt{\omega}$, але продовження прямої не проходить крізь початок координат, а відтинає на осі абсцис значення кутової швидкості $\sqrt{\omega} = 1,25$. Подібна залежність, що зв'язана зі зміною характеру поверхні спостерігалася і у роботі [109] на другому об'єкті дослідження.

З урахуванням результатів, одержаних за 20 °С, дослідження за 50 °С проводились тільки за ламінального режиму обтікання, не переходячи в турбулентний режим до значень Рейнольдса $Re = 6,45 \cdot 10^5$. Рушійна сила процесу залишалася рівною $\Delta C = 32,14$ г/л. Параметри реакційного розчину такі: густина $\rho = 1164$ кг/м³; концентрація 24 % (283,2 г/л); динамічна в'язкість $\mu = 1,00 \cdot 10^{-3}$ Па · с; кінетична в'язкість $\nu = 0,83 \cdot 10^{-6}$ м²/с [126]. Результати експерименту наведено у табл. 3.2 та на рис. 3.5. Коректність досліджень підтверджується лінійною залежністю втрати маси від часу, як і в попередніх досліджах.

Таблиця 3.2 – Експериментальні та розрахункові дані кінетики розчинення NaCl за $t = 50$ °С

Умови досліджу				Експериментальні дані		Розрахункові величини			
n, об/хв	ω , рад/с	$\sqrt{\omega}$	$Re \cdot 10^{-5}$	τ , с	$\Delta m \cdot 10^3$, кг	$V \cdot 10^3$, кг/(с · м ²)	$K_e \cdot 10^5$, м/с	$K_r \cdot 10^5$, м/с	$\delta \cdot 10^5$, м
100	10,47	3,24	1,29	300	0,1081	1,109	3,45	2,93	6,61
				600	0,2494				
				900	0,3207				
200	20,94	4,58	2,58	300	0,1521	1,605	4,99	4,15	4,68
				600	0,3557				
				900	0,4818				
300	31,42	5,60	3,873	300	0,2486	2,313	7,198	5,07	3,83
				600	0,5001				
				900	0,7403				
500	52,36	7,24	6,454	300	0,3109	3,003	9,34	6,56	2,96
				600	0,7099				
				900	0,9122				



1 – теоретичні значення; 2 – практичні значення.

Рис. 3.5 – Залежність коефіцієнта швидкості розчинення натрій хлориду від кутової швидкості обертання зразка за 50 °С

Отже, спостерігається лінійна залежність коефіцієнта швидкості розчинення від кутової швидкості обертання. Значно більше розходження між практичним і теоретичним значенням коефіцієнта швидкості розчинення можна пояснити не точним значенням коефіцієнта дифузії.

Проведені дослідження свідчать про відповідність експериментальних даних теоретичним положенням для простого розчинення, тобто для розчинення однієї солі у воді. Проте прийнята до розроблення технологія сульфатного вилуговування характеризується складним процесом висолювання. Тому подальші дослідження були присвячені саме цьому питанню.

3.3.2. Кінетика розчинення галіту в насичених розчинах натрій сульфату

Як показано раніше (рис. 3.1), розчинення натрій хлориду в розчинах натрій сульфату супроводжується висолюванням і кристалізацією останнього. Викликає інтерес порівняння швидкості розчинення натрій хлориду у воді та у розчинах, насичених за натрій сульфатом. З цією метою були проведені такі досліди за температури 20 °С.

За цій температури в даній потрійній системі поряд з безводним натрій сульфатом Na_2SO_4 існує десятиводний гідрат $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3.6, 3.7).

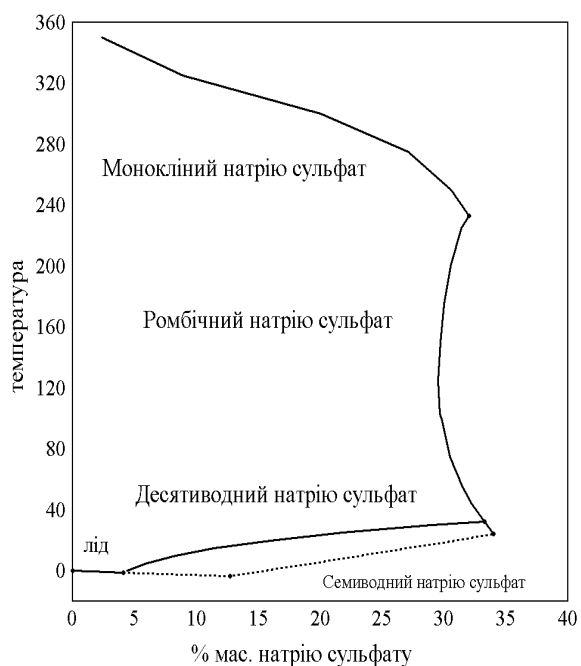


Рис. 3.6 – Політерма розчинності натрій сульфату

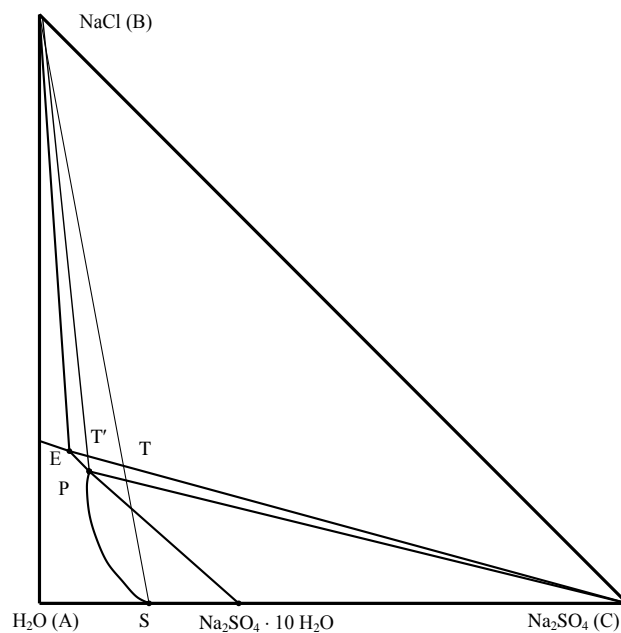


Рис. 3.7 – Ізотерма за 20 °С потрійної системи $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$

Якщо відходити з насиченого розчину S, то внаслідок додавання до нього кристалів натрій хлориду, спочатку в осад буде виділятися $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, який потім перетворюється в безводну сіль натрій сульфату в інконгруентній точці P. Подальше додавання натрій хлориду аж до точки T приведе до висолювання безводної сілі. Якщо ж натрій хлорид додавати до розчину P чи будь-якому розчину на вітці P – E, в осад відразу буде виділятися тільки безводна сіль натрій сульфату Na_2SO_4 .

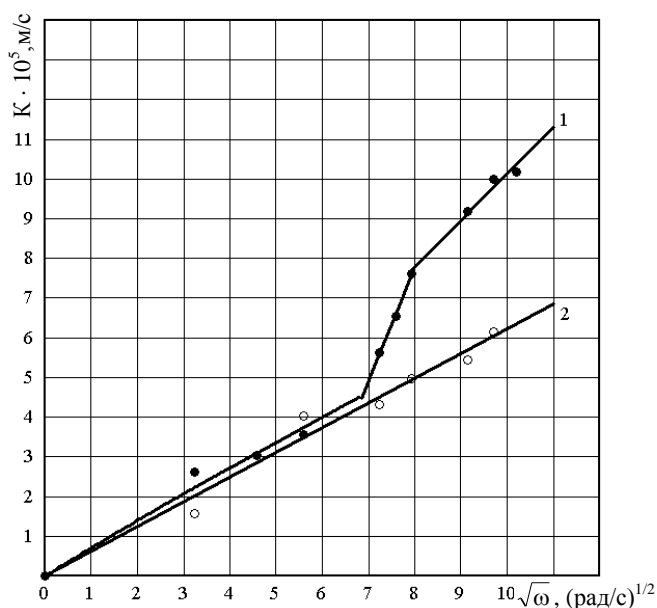
У відповідності з діаграмою, було приготовлено розчин складу P (% мас.): $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 9,2$; $\text{NaCl} - 20,2$; $\text{H}_2\text{O} - 70,6$. Одержаний розчин має густину $\rho = 1227 \text{ кг/м}^3$, динамічна в'язкість дорівнює $\mu = 2,51 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, кінематична в'язкість $\nu = 2,04 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ [126].

Для порівняння результатів дослідження важливим питанням є правильний вибір рушійної сили процесу. Проведений вище аналіз показує, що для прийнятих умов рушійну силу треба розраховувати як різницю граничної концентрації натрій хлориду у евтектичному розчині (точка E) і концентрації його у робочому розчині (точка P). В цьому випадку рушійна сила процесу за натрій хлоридом дорівнює $\Delta C = 36,1 \text{ г/л}$.

Методика проведення досліджень та оброблення одержаних даних була аналогічною методиці, описаної у розділі 3.3.1. Результати експериментів і розрахунків наведено у табл. 3.3 та на рис. 3.8.

Таблиця 3.3 – Експериментальні та розрахункові дані кінетики розчинення NaCl у насичених розчинах Na₂SO₄ за t = 20 °С

Умови досліджу				Експериментальні дані		Розрахункові величини			
n, об/хв	ω , рад/с	$\sqrt{\omega}$	Re·10 ⁻⁵	τ , с	$\Delta m \cdot 10^3$, кг	$V \cdot 10^3$, кг/(с·м ²)	$K_e \cdot 10^5$, м/с	$K_T \cdot 10^5$, м/с	$\delta \cdot 10^5$, м
100	10,47	3,24	0,54	300	0,0539	0,556	1,57	0,958	6,61
				600	0,1192				
200	20,94	4,58	1,09	300	0,1683	0,84	3,034	1,35	4,68
				600	0,2654				
300	31,42	5,60	1,63	300	0,1100	1,12	4,04	1,65	3,83
				600	0,2374				
500	52,36	7,24	2,72	300	0,1787	1,56	4,32	2,14	2,96
				600	0,3276				
600	62,83	7,93	3,26	300	0,1839	1,79	4,96	2,345	2,70
				600	0,3950				
800	83,77	9,15	4,35	300	0,2052	1,96	1,96	2,706	2,34
				600	0,4146				
900	94,25	9,71	4,90	300	0,2205	2,22	6,15	2,87	2,21
				600	0,4901				



1 – у розчині натрій хлориду; 2 – у розчині натрій сульфату.

Рис. 3.8 – Залежність коефіцієнту швидкості розчинення натрій хлориду від кутової швидкості обертання зразку за температури 20 °С

Одержані результати свідчать, що лінійна залежність коефіцієнта швидкості розчинення від кутової швидкості обертання зразку зберігається у всьому діапазоні швидкості обертання зразку (100...900 об/хв.), оскільки значення критерію Рейнольдса під час проведення дослідів в сульфатних

розчинах не перевищує $Re = 4,9 \cdot 10^5$ і режим обтікання не переходить в турбулентний. Ламінарна область обтікання підтверджується експериментом: візуально чіткими спіральними фігурами травлення та рівномірністю розчинення зразків.

Достатньо велика розбіжність між практичними і теоретичними значеннями коефіцієнта швидкості розчинення можна пояснити пересиченням розчину за натрій сульфатом, що спостерігалось у ході проведення експерименту. В процесі розчинення натрій хлориду не спостерігалось утворення дрібних кристалів Na_2SO_4 на поверхні диску і в об'ємі розчину, лише через деякий час на дні судини виростили крупні кристали натрій сульфату.

3.3.3. Дослідження кінетики розчинення лангбейніту

Через відсутність у нашому розпорядженні достатньої кількості природного мінералу для проведення досліджень був синтезований штучний лангбейніт. Синтез вели за температури $100\text{ }^\circ\text{C}$ із хімічно чистих солей за реакцією:



На ізотермі за $100\text{ }^\circ\text{C}$ системи $K_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O$ (рис. 3.9) поле лангбейніту обмежено трикутником $E_1 - Л - E_2$, фігуративна точка Л відповідає складу лангбейніту.

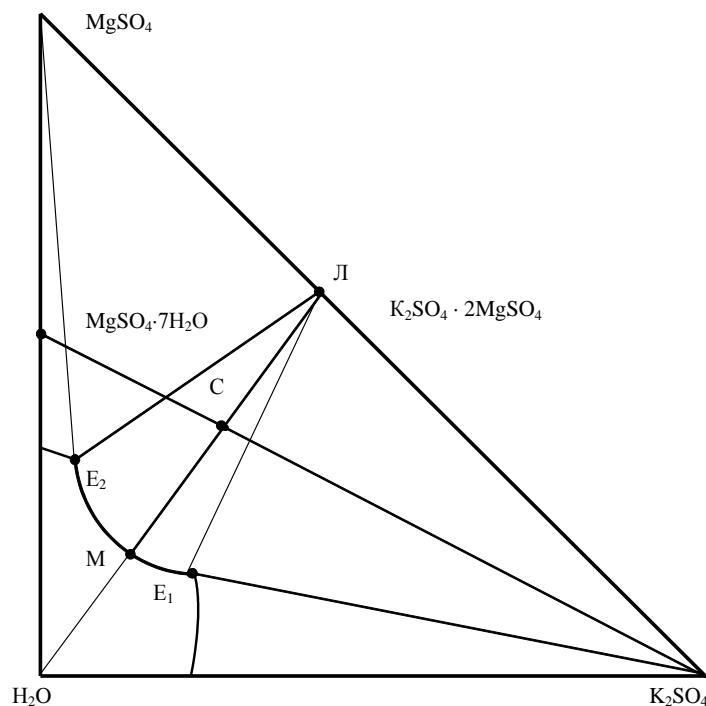
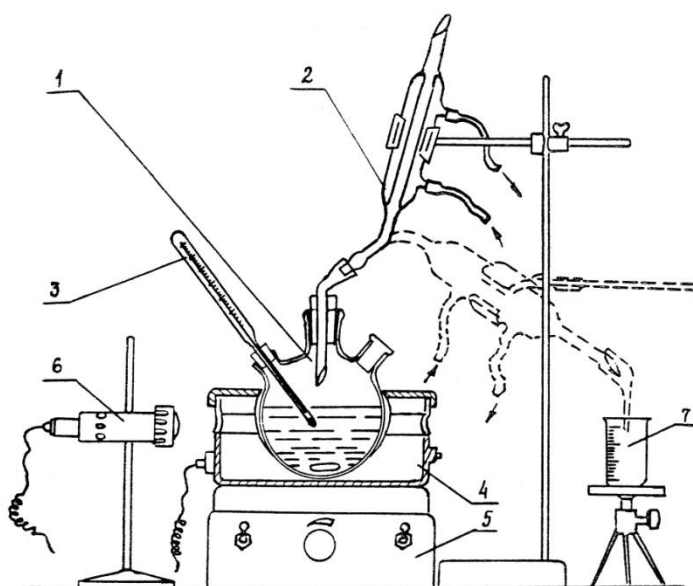


Рис. 3.9 – Ізотерма за $100\text{ }^\circ\text{C}$ потрійної системи $K_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O$

Синтез вели в такий спосіб. У колбу зі зворотним холодильником поміщали стехіометричну кількість реагентів (точка С на діаграмі), вводили мінімальну кількість води, потрібну для розчинення цієї суміші солей (точка М) і поступово нагрівали до помірного кипіння (рис. 3.10.). За необхідності через зворотний холодильник додавали деякий надлишок води для повного зникнення кристалів. Потім холодильник переводили в "пряме" положення і відганяли приблизно 1/10 частину води. При цьому розчин стає пересиченим і з нього починають випадати кристали лангбейніту. Для одержання кристалів, які добре фільтруються холодильник кілька разів переводили в "пряме" і "зворотне" положення.



1 – колба; 2 – зворотний холодильник; 3 – термометр; 4 – колбонагрівач; 5 – магнітна мішалка; 6 – освітлювач; 7 – приймач конденсату.

Рис. 3.10 – Схема лабораторної установки

Відфільтрований на паровій воронці продукт просушували в сушильній шафі за температури 200 °С. Результати хімічного аналізу показали, що в межах погрешності вміст компонентів ($[K^+] = 19,98 \%$; $[Mg^{2+}] = 12,19 \%$; $[SO_4^{2-}] = 68,5 \%$) збігається з теоретичними значеннями ($[K^+] = 18,84 \%$; $[Mg^{2+}] = 11,76 \%$; $[SO_4^{2-}] = 69,44 \%$).

Було проведено рентгенофазовий аналіз синтезованого лангбейніту на приладі типу ДРОН¹. В аналіз були узяті зразки природного і синтетичного лангбейніту. На рентгенограмі обох зразків є практично всі лінії, властиві сполуці $K_2Mg_2(SO_4)_3$ – кубічна структура (додаток Б). На підставі аналізу можна зробити висновок, що синтетично одержаний зразок відповідає природному зразку за хімічним і фазовим складом.

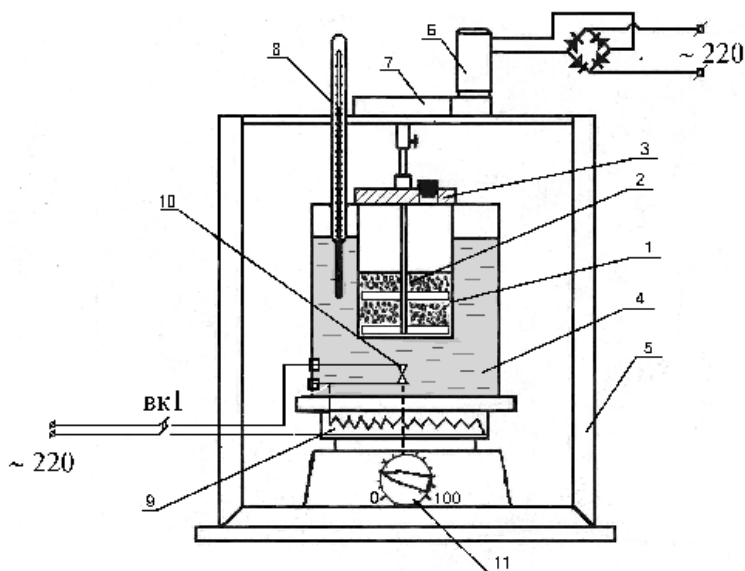
¹Рентгенофазовий аналіз проведений І. Ковалевської у Фізико-хімічному інституті НАН України ім. Богатського

Була зроблена спроба провести дослідження кінетики розчинення лангбейніту методом обертового диску на лабораторному стенді (рис. 3.3). З цією метою одержаний штучний лангбейніт пресували у таблетки діаметром 22 мм і висотою 5 мм на пресі за питомого тиску 500 МПа. Ці таблетки спікалися за температури, близькій до температури плавлення для видалення мікропор. Коефіцієнт пористості, визначений з геометричних розмірів з урахуванням щільності лангбейніту не перевищував 5 %.

Результатами дослідів підтверджено, що лангбейніт відноситься до солей, які розчиняються кінетично. Зовнішніми ознаками цього є відсутність правильних спіральовидних фігур травлення на диску, характерних для дисків із натрій хлориду. Замість них на поверхні лангбейнітового диску спостерігаються пітінгові (крапкові) поглиблення і потім розтріскування зразка. Подібні явища спостерігалися також під час роботи з дисками з природного лангбейніту в роботі [109]. Тобто для досліджень розчинення лангбейніту метод обертового диска не придатний. У зв'язку з цим дослідження нової технології вилуговування лангбейніту і галіту сульфатними розчинами проводились за традиційною методикою в реакторі з мішалкою.

3.4. Сульфатне вилуговування в реакторі з мішалкою

Дослідження процесу сульфатного вилуговування проводили на лабораторній установці рис. 3.11, яка включає реактор 1 – фарфоровий стакан з кришкою ємністю 275 мл, забезпечений дволопатевою мішалкою з мотор-редуктором. Реактор поміщали до термостату, температура у якому регулюється за допомогою контактного термометра та реле.



1 – реактор; 2 – мішалка; 3 – кришка реактора; 4 – термостат; 5 – станина; 6 – мотор; 7 – редуктор; 8 – контактний термометр; 9 – гріючий елемент; 10 – реле; 11 – регулятор швидкості нагрівання.

Рис. 3.11 – Схема експериментальної установки

Порядок проведення досліду полягав в такому. У реактор поміщали вилуговуючий розчин і нагрівали до температури досліду. Потім вмикали мішалку, і в реактор протягом приблизно 1 хвилини дозували наважку руди. Частота обертання мішалки становила 720 об/хв., чому відповідала лінійна швидкість на її кінцях 1,8 м/сек., що забезпечувало однорідність пульпи протягом досліду. Через певні проміжки часу від початку досліду з пульпи поступово відбирали 5...7 проб рідкої фази для аналізу. Пробовідбірник – вакуумна трубка, яка забезпечена на кінці щільним фільтром, заздалегідь підігріта до температури досліду, щоб забезпечити відбір представницької проби рідкої фази. Далі проби аналізували на вміст кожного йону. За результатами аналізу (табл. 3.4) склали рівняння матеріального балансу, з яких розраховували масу рідкої фази і масу та склад осаду у момент відбору проби.

Дослідження проводили на модельних зразках, що є сумішшю галіту і лангбейніту, взятих в рівних частинах, оскільки ці два мінерали становлять найбільшу частину ГЛЗ. Йонний склад модельної суміші такий (мас. %): 9,42 % K^+ ; 5,80 % Mg^{2+} ; 19,65 % Na^+ ; 30,35 % Cl^- ; 34,78 % SO_4^{2-} .

Спочатку вилуговування зразків вели насиченим розчином натрій сульфату за температури не нижче 35 °С, щоб уникнути випадання в осад кристалогідрату $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ за більш низьких температур. Концентрація розчину у всіх дослідах була однаковою і рівною 33 % Na_2SO_4 (рис. 3.6), або в перерахунку на йони 10,69 % Na^+ і 22,31 % SO_4^{2-} . Норму розчину розраховували, виходячи із співвідношення іонів Cl^- і SO_4^{2-} відповідно в зразку ГЛЗ і в сульфатному розчині. Стехіометрична норма натрій сульфату:

$$n = \frac{Cl^- \cdot 142}{35,5}, \left[\frac{\text{м.ч. } Na_2SO_4}{100 \text{ м.ч. ГЛЗ}} \right], \quad (3.6)$$

де Cl^- – вміст хлор-іону в ГЛЗ, % мас.; 142; 35,5 – відповідно молекулярна маса натрій сульфату і хлору.

Практична норма натрій сульфату:

$$N = n \cdot k, \quad (3.7)$$

де k – коефіцієнт надлишку (недостачі) натрій сульфату.

Маса розчину натрій сульфату, що подається на вилуговування 100 м.ч. ГЛЗ:

$$R = \frac{n \cdot k}{33/100}, \left[\frac{\text{м.ч. розчину } Na_2SO_4}{100 \text{ м.ч. ГЛЗ}} \right] \quad (3.8)$$

де 33 – концентрація розчину натрій сульфату, % мас.

Таблиця 3.4 – Вилуговування модельних зразків ГЛЗ насиченим водним розчином натрій сульфату.

Реагенти: ГЛЗ {50 % La + 50 % Ga}; $C_{p-ny} = 33\% \text{ Na}_2\text{SO}_4$; $t = 35\text{ }^\circ\text{C}$.

τ, хв.	Експериментальні данні					Розрахункові величини													Т : Р
	Рідка фаза, % мас.					Тверда фаза, % мас.					Коефіцієнт витягу / регенерації, %								
	K ⁺	Mg ²⁺	Cl	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Cl	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Cl	SO ₄ ²⁻		Na ⁺			
														K _{вит}	K _{рег}	K _{вит}	K _{рег}		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
Норма натрій сульфату 50 м.ч. Na ₂ SO ₄ / 100 м.ч. ГЛЗ (80 % від стехіометрії)																			
0	0	0	0	22,3	10,7	9,4	5,8	30,3	34,8	19,7	0	0	0	0	0	0	0	1 : 1,50	
3	0,5	0,3	12,6	8,5	11,4	8,5	5,7	11,9	55,5	18,4	7,8	7,5	60,9	8,0	70,7	61,8	70,5	1 : 1,47	
8	0,9	0,6	13,3	6,9	10,4	7,8	5,2	11,0	56,4	19,6	13,2	13,6	63,0	14,1	84,7	64,0	84,1	1 : 1,40	
13	1,4	0,9	13,6	7,1	9,8	7,2	4,9	10,6	56,8	20,5	21,4	20,0	64,8	21,5	91,1	65,8	91,0	1 : 1,43	
20	1,9	1,1	13,7	7,23	9,1	6,5	4,5	10,4	57,0	21,6	29,4	26,9	65,8	29,1	98,3	66,8	98,0	1 : 1,45	
30	2,2	1,4	13,5	7,3	8,6	6,0	4,2	10,7	56,6	22,5	34,9	31,9	64,5	34,6	100	65,5	100	1 : 1,44	
60	2,8	1,8	13,5	7,5	7,3	5,1	3,5	10,7	56,5	24,2	44,5	42,3	64,7	45,2	100	65,7	100	1 : 1,45	
Норма натрій сульфату 62 м.ч. Na ₂ SO ₄ / 100 м.ч. ГЛЗ (100 % від стехіометрії)																			
0	0	0	0	22,3	10,7	9,4	5,8	30,3	34,8	19,7	0	0	0	0	0	0	0	1 : 2,18	
3	0,3	0,3	11,2	10,0	11,3	10,0	6,6	5,5	62,7	15,2	9,3	10,1	84,9	10,3	52,6	86,1	52,5	1 : 2,74	
8	0,6	0,4	12,4	7,9	10,7	9,0	5,9	2,7	65,8	16,6	14,2	16,0	92,3	16,2	70,1	93,7	69,9	1 : 2,57	
13	0,8	0,7	12,9	6,7	9,7	8,0	5,1	2,1	66,1	18,7	20,3	24,5	93,7	24,3	84,3	95,1	84,1	1 : 2,41	
20	1,5	0,9	13,1	7,1	9,3	6,9	4,6	1,0	67,4	20,1	35,9	34,0	97,1	36,4	91,8	98,5	91,3	1 : 2,53	
30	1,8	1,2	12,9	7,7	8,8	5,9	4,1	1,5	66,8	21,7	44,5	42,0	95,8	45,0	95,4	97,1	95,0	1 : 2,59	
60	2,4	1,5	13,0	8,9	8,4	4,6	3,3	0,2	68,1	23,8	59,8	56,4	99,4	60,4	100	100	100	1 : 2,88	
Норма натрій сульфату натрію 110 м.ч. Na ₂ SO ₄ / 100 м.ч. ГЛЗ (180 % від стехіометрії)																			
0	0	0	0	22,3	10,7	9,4	5,8	30,3	34,8	19,7	0	0	0	0	0	0	0	1 : 3,30	
3	0,4	0,2	8,7	14,5	11,9	8,7	6,0	1,8	66,8	16,7	13,2	11,2	94,7	12,5	39,8	96,1	39,8	1 : 3,61	
8	0,6	0,5	9,3	13,6	11,3	7,7	5,0	0,3	69,1	17,9	22,1	24,5	99,1	24,9	49,8	100	49,8	1 : 3,54	
13	1,0	0,6	9,3	13,0	10,5	6,1	4,4	0,2	68,3	21,0	35,6	30,9	99,4	33,9	57,6	100	57,6	1 : 3,32	
20	1,3	0,8	9,2	13,1	9,9	4,9	3,6	0,4	67,9	23,2	47,3	43,1	98,6	46,7	63,3	100	63,0	1 : 3,31	
30	1,6	1,0	9,2	13,2	9,4	4,1	2,9	0,3	67,9	24,8	56,9	53,7	98,9	57,6	68,0	100	67,8	1 : 3,33	
60	2,0	1,3	9,1	13,8	8,9	2,7	2,1	0,6	67,6	27,0	72,2	67,0	98,3	72,2	71,8	99,7	71,5	1 : 3,46	

Всього було проведено 3 серії дослідів за значень k , рівних 0,8, 1,0 і 1,8, тобто за норми натрій сульфату 80 %, 100 % і 180 % від стехіометричної. З урахуванням обмеженого об'єму лабораторного реактору маса всієї реакційної суміші не перевищувала 150 г. Сольова маса реакційної суміші, що складається з суми мас окремих йонів, знаходилася в межах 50...100 г, залежно від вживаної норми розчину.

Введемо такі позначення:

M – маса всієї реакційної суміші, м.ч.;

m – маса солей в безводній реакційній суміші, м.ч.;

m_i – маса i -того йону в реакційній суміші, м.ч.;

L, S – маса рідкої фази і маса осаду відповідно, м.ч.

τ – тривалість від початку дослідів, хв.

$C_{i,M}, [C_{i,L}]_{\tau}, [C_{i,S}]_{\tau}$ – вміст i -того йону відповідно в реакційній суміші в цілому та окремо у рідкій фазі і в осаді, у.о.

i – позначення йону $K^+, Mg^{2+}, Na^+, Cl^-, SO_4^{2-}$.

Запишемо рівняння матеріального балансу на 100 масових часток на момент часу τ :

$$\begin{cases} M = 100 + \frac{n \cdot k}{0,33} \\ m = 100 + n \cdot k \\ M = L_{\tau} + S_{\tau} \\ m = L_{\tau} \cdot \sum [C_{i,L}]_{\tau} + S_{\tau} \end{cases} \quad (3.9)$$

Вирішуючи рівняння 3.9 відносно L_{τ} та S_{τ} , одержуємо:

$$L_{\tau} = \frac{M - m}{1 - \sum [C_{i,L}]_{\tau}}; \quad (3.10)$$

$$S_{\tau} = \frac{m - M \cdot \sum [C_{i,L}]_{\tau}}{1 - \sum [C_{i,L}]_{\tau}}. \quad (3.11)$$

Йонний склад осаду:

$$[C_{i,S}]_{\tau} = \left\{ 1 - \frac{L_{\tau} \cdot \sum [C_{i,L}]_{\tau}}{M \cdot C_{i,M}} \right\} \cdot 100. \quad (3.12)$$

Співвідношення рідкої та твердої фаз на момент часу τ :

$$T : P = \frac{S_{\tau}}{L_{\tau}} = \frac{m - M \cdot \sum [C_{i,L}]_{\tau}}{M - m} \quad (3.13)$$

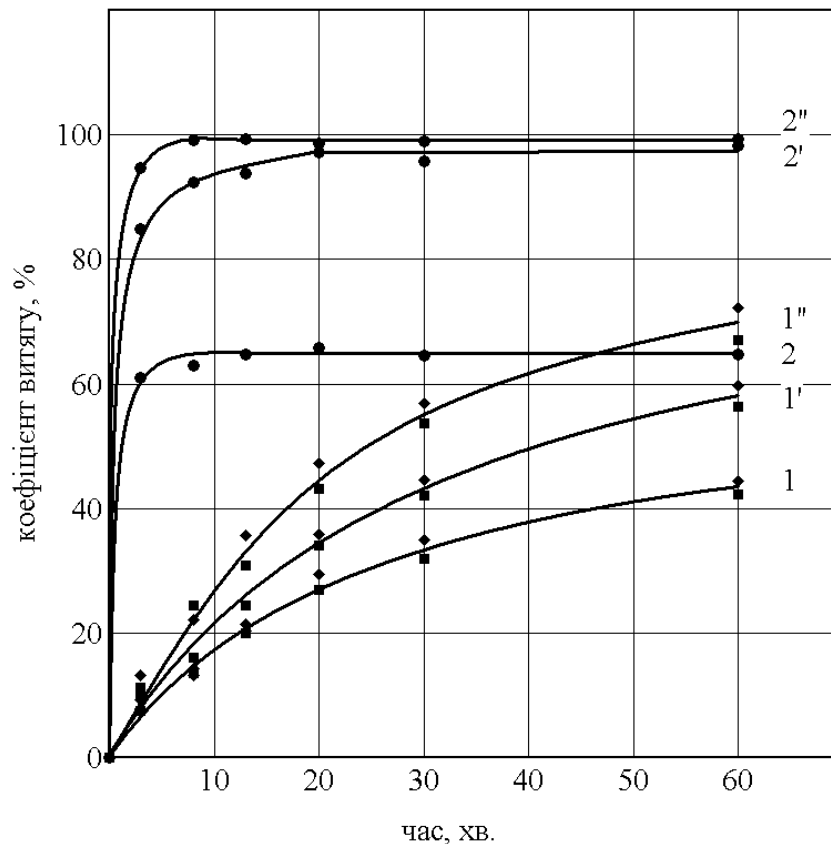
Коефіцієнт, що характеризує відношення маси кожного йона в рідкій фазі до загальної його маси в реакційній суміші:

$$K = \frac{L_{\tau} \cdot \sum [C_{i,L}]_{\tau}}{m \cdot C_{i,M}} \quad (3.14)$$

Для односпрямованого процесу переходу йонів K^+ , Mg^{2+} і Cl^- з осаду в розчин цей коефіцієнт характеризує ступінь витягу відповідного йону $K = K_{\text{вит}}$ і для стислості далі позначається $K \uparrow$. Для односпрямованого протилежного процесу $K = K_{\text{осадж}} = K \downarrow$. Для двостороннього процесу $K = K_{\text{вит}} - K_{\text{осадж}} = K \uparrow - K \downarrow$.

Аналітичні і розрахункові результати сульфатного вилуговування модельних зразків ГЛЗ зведені в табл. 3.4.

За даними табл. 3.4 на рис. 3.12 побудовані одержані з експериментальних даних залежності $K_{\text{вит}} = f(\tau)$ для йонів K^+ , Mg^{2+} та Cl^- .

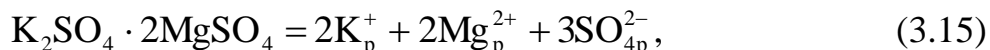


1 – K^+ , Mg^{2+} ; 2 – Cl^- ; 1, 2 – $n = 80\%$; 1', 2' – $n = 100\%$; 1'', 2'' – $n = 180\%$.

Рис. 3.12 – Залежність коефіцієнта витягу від часу для йонів K^+ , Mg^{2+} , Cl^-

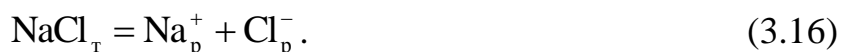
Аналіз одержаних даних дав змогу виявити важливі особливості цього процесу виходячи з таких міркувань.

Як видно з рис. 3.12 коефіцієнти витягу калію і магнію за кожної норми вилуговуючого розчину практично співпадають. Це дає підставу стверджувати, що лангбейніт в прийнятих умовах дослідів розчиняється конгруентно:



оскільки цей мінерал є єдиним джерелом надходження йонів K^+ і Mg^{2+} в рідкій фазі. До того ж (табл. 3.4) мольне співвідношення $\text{K}^+ : \text{Mg}^{2+}$ в рідкій фазі в межах погрешностей аналізу становить 1 : 1. Звідси випливає, що за інших рівних умов коефіцієнти витягу йону SO_4^{2-} і всієї подвійної солі також повинні бути однаковими і такими, як для K^+ і Mg^{2+} на рис. 3.12.

Галіт в процесі розчинення також цілком (конгруентно) переходить до розчину:



Природно прийняти, що коефіцієнти витягу в розчин йону Na^+ і всього галіту будуть такими ж, як для йону хлору на рис. 3.12.

В табл. 3.5 наведені усереднені значення коефіцієнтів витягу лангбейніту і галіту та створюючих їх йонів.

Процеси розчинення лангбейніту і галіту за рівняннями 3.15 і 3.16 супроводжуються супутнім процесом висолювання натрій сульфату із розчину:



Останній приєднується до ще нерозчиненого до даного моменту залишку зразка ГЛЗ. Експериментальні і розрахункові дані табл. 3.4 і 3.5 дають змогу визначити масу натрію сульфату, що виділяється в осад в процесі вилуговування ГЛЗ.

Сумарна маса сульфат-іону $\sum \text{SO}_4^{2-}$, що внесено у рідку фазу з початковим вилуговуючим розчином та тим, що витягнутий зі зразка ГЛЗ за реакцією 3.15, у цей момент часу рівна:

$$\sum \text{SO}_4^{2-} = \frac{n \cdot k \cdot M_{\text{SO}_4^{2-}}}{M_{\text{Na}_2\text{SO}_4}} + \frac{\text{La} \cdot K_{\text{La}}^{\uparrow} \cdot 3M_{\text{SO}_4^{2-}}}{M_{\text{La}} \cdot 100}, \quad (3.18)$$

де La – маса лангбейніту в 100 м.ч. зразку ГЛЗ; $\text{La} = 50$ м.ч.;

K_{La}^{\uparrow} – коефіцієнт витягу лангбейніту до моменту часу τ (див. табл. 3.5).

Таблиця 3.5 – Коефіцієнти витягу лангбейніту і галіту за різних норм вилуговуючого розчину

Мінерал	Позначення коефіцієнту витягу	Тривалість вилуговування, хв.					
		3	8	13	20	30	60
Норма вилуговуючого розчину n = 80 %							
Лангбейніт	$K_{(La)} \uparrow$	7,6	13,2	20,6	29,1	33,5	43,1
Галіт	$K_{(Ga)} \uparrow$	60,9	63,0	64,8	65,7	64,5	64,7
Норма вилуговуючого розчину n = 100 %							
Лангбейніт	$K_{(La)} \uparrow$	9,6	15,1	22,1	35,2	43,0	56,4
Галіт	$K_{(Ga)} \uparrow$	84,8	92,3	93,7	97,1	95,8	99,3
Норма вилуговуючого розчину n = 180 %							
Лангбейніт	$K_{(La)} \uparrow$	12,3	23,8	33,5	45,7	56,1	70,5
Галіт	$K_{(Ga)} \uparrow$	95,4	99,6	99,7	99,3	99,5	99,0

Аналітично визначуваний вміст сульфат-іону $[SO_4^{2-}]_p$ в рідкій фазі (див. табл. 3.4, стовпець 5) складається із загальної його кількості, визначаємої рівнянням 3.18 за вирахуванням сульфат-іону $[SO_4^{2-}]_{\downarrow}$, що виділився в осад в складі Na_2SO_4 за реакцією 3.17:

$$[SO_4^{2-}]_p = \sum SO_4^{2-} - [SO_4^{2-}]_{\downarrow}. \quad (3.19)$$

Звідси:

$$SO_4^{2-} \downarrow = \sum SO_4^{2-} - SO_4^{2-} p; \quad (3.20)$$

$$Na_2SO_4 \downarrow = \frac{SO_4^{2-} \downarrow \cdot M_{Na_2SO_4}}{M_{SO_4^{2-}}}. \quad (3.21)$$

Далі знаходимо коефіцієнт осадження натрій сульфату як відношення осадженої з рідкої фази солі до внесеної її кількості з початковим вилуговуючим розчином:

$$K \downarrow = \frac{Na_2SO_4 \downarrow}{n \cdot k} \cdot 100, \%. \quad (3.22)$$

Результати розрахунку наведено у табл. 3.6. У зв'язку з тим, що в умовах дослідів натрій сульфат виділяється в осад у вигляді безводної солі, в позначені коефіцієнта осадження указана мінеральна назва – тенардит Th.

Таблиця 3.6 – Значення коефіцієнтів осадження натрій сульфату за різних норм вилуговуючого розчину

Позначення коэф. осадження	Тривалість вилуговування, хв.					
	3	8	13	20	30	60
Норма вилуговуючого розчину 80 %						
$K_{Th} \downarrow$	70,5	84,7	91,1	98,3	100,0	100,0
Норма вилуговуючого розчину 100 %						
$K_{Th} \downarrow$	52,6	70,1	84,3	91,8	95,4	100,0
Норма вилуговуючого розчину 180 %						
$K_{Th} \downarrow$	39,8	49,8	57,6	63,3	68,0	71,0

На рис. 3.13 наведено графічне узагальнення залежностей коефіцієнтів витягу лангбейніту і галіту у рідку фазу (табл. 3.5) і коефіцієнта осадження натрій сульфату (табл. 3.6) від тривалості процесу за різних норм вилуговуючого розчину.

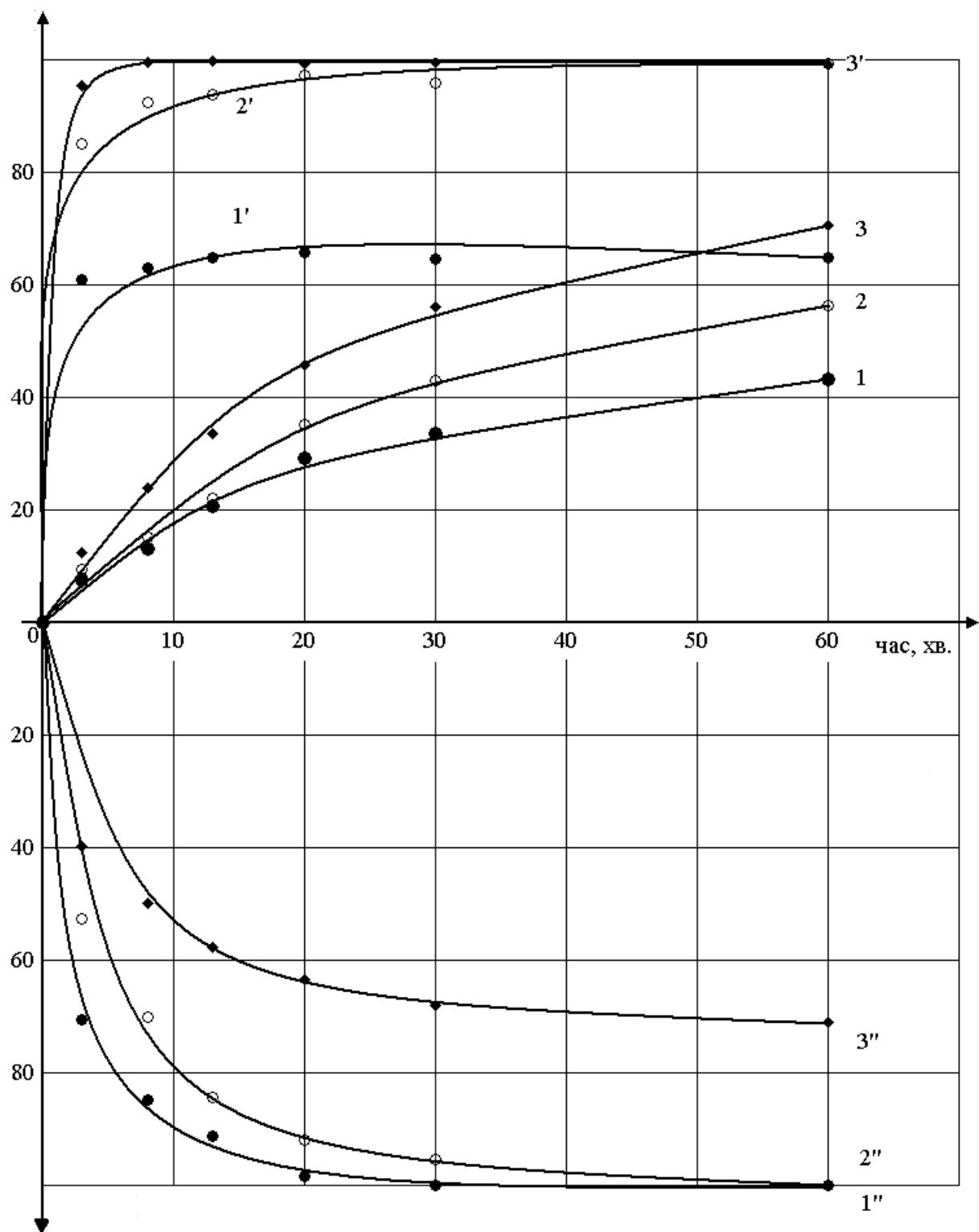
Як видно з рис. 3.13.а галіт швидко розчиняється у вилуговуючому розчині протягом 5...10 хв. Причому за стехіометричної норми ($n = 100\%$) і тим більше за надлишку сульфатного розчину ($n = 180\%$) галіт повністю переходить у рідку фазу. Норма 80 % недостатня, і коефіцієнт витягу галіту досягнувши 65 % далі не зростає. Це пояснюється, мабуть, тим, що настає насичення рідкої фази за натрій хлоридом.

Лангбейніт, як і слід було чекати, розчиняється повільніше і коефіцієнт його витягу монотонно зростає, причому, тим швидше, чим вища норма вилуговуючого розчину. За стехіометричної норми коефіцієнт витягу досягає 60 % лише через 60 хв.

Вплив норми розчину на ступінь осадження натрій сульфату протилежний: чим менше норма, тим вище коефіцієнт осадження. З рис. 3.13.б видно, що за мінімальної норми (80 %) коефіцієнт осадження зростає найшвидше і досягає 100 %; за стехіометричної норми також досягається повне осадження натрій сульфату. За надлишку (180 %) коефіцієнт осадження становить приблизно 70 %, тобто близько 30 % натрій сульфату від введеної його кількості залишається в рідкій фазі пульпи.

Знаючи коефіцієнти витягу лангбейніту і галіту з модельного зразку сировини і коефіцієнт осадження Na_2SO_4 , легко розрахувати сольовий і мінеральний склад рідкої фази і осаду пульпи у ході процесу.

Розрахунок маси кожного компонента і загальної маси рідкої фази ведемо за рівняннями, представленими у табл. 3.7.



1, 1', 1'' – n = 80 %; 2, 2', 2'' – n = 100 %; 3, 3', 3'' – n = 180 %.

Рис. 3.13 – Залежність коефіцієнтів витягу (а) лангбейніту (1, 2, 3) і галіту (1', 2', 3') та коефіцієнту осадження натрій сульфату (б) від тривалості процесу вилуговування

Таблиця 3.7 – Рівняння для розрахунку маси кожного компоненту і загальної маси рідкої фази

Компонент	K_2SO_4	$MgSO_4$	$NaCl$
Маса компоненту	$\frac{m_{La} \cdot K_{La} \uparrow \cdot M_{K_2SO_4}}{M_{La} \cdot 100}$	$\frac{m_{La} \cdot K_{La} \uparrow \cdot 2M_{MgSO_4}}{M_{La} \cdot 100}$	$\frac{m_{Ga} \cdot K_{Ga} \uparrow}{100}$
Компонент	Na_2SO_4	H_2O	$\sum m_i$
Маса компоненту	$\frac{n \cdot k \cdot (100 - K_{Th} \downarrow)}{100}$	$\frac{n \cdot k \cdot 0,65}{0,35}$	$\sum (m_i)_p$

Вміст рідкої фази у відсотках знаходимо як відношення маси кожного компоненту до маси всієї рідкої фази: $\frac{m_i}{\sum (m_i)_p}$.

Розрахунок маси кожного компоненту і загальної маси осаду ведемо за рівняннями, представленими у табл. 3.8.

Таблиця 3.8 – Рівняння для розрахунку маси кожного компоненту і загальної маси осаду

Компонент	$K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$	$NaCl$	Na_2SO_4	$\sum m_i$
Маса компоненту	$\frac{m_{La} \cdot (100 - K_{La} \uparrow)}{100}$	$\frac{m_{Ga} \cdot (100 - K_{Ga} \uparrow)}{100}$	$\frac{n \cdot k \cdot K_{Th} \downarrow}{100}$	$\sum (m_i)_t$

Склад осаду у процентах знаходили як відношення маси кожного компоненту до загальної маси осаду.

Результаті розрахунків зведені до табл. 3.9.

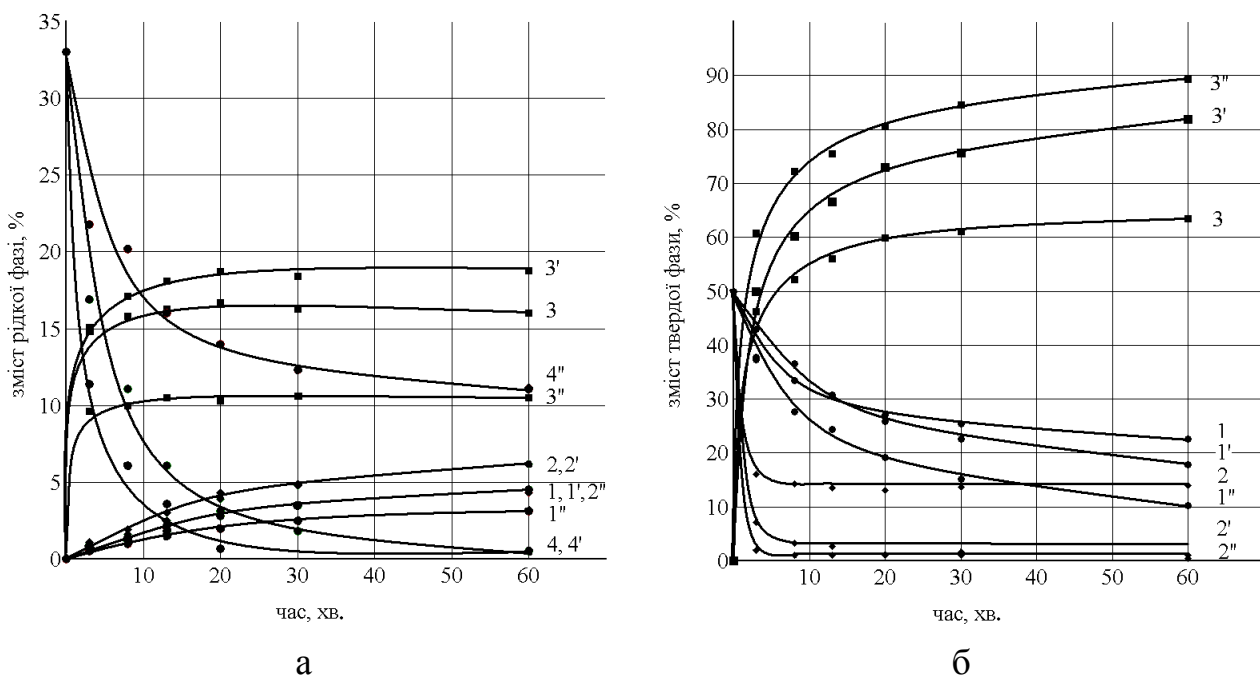
Порівняння результатів розрахунку сольового (табл. 3.9) та йонного (табл. 3.4) складу пульпи показує добру узгодженість. Вони є лише різною формою представлення одних і тих же експериментальних даних. Йонна форма зручна для аналітичного контролю, сольова – для технологічних розробок.

Таблиця 3.9 – Зміна сольового та мінералогічного складу пульпи у ході сульфатного вилугування модельних зразків ГЛЗ

τ , хв.	Рідка фаза, %					Тверда фаза, %			Т: Р
	K_2SO_4	$MgSO_4$	$NaCl$	Na_2SO_4	H_2O	La	Ga	Th	
Норма вилугуюючого розчину 80 %									
3	0,8	1,1	14,8	11,4	71,9	37,8	16,0	46,2	1:1,7
8	1,4	1,9	15,8	6,1	74,8	33,5	14,3	52,2	1:1,5
13	2,2	3,0	16,3	3,6	74,9	30,5	13,5	56,0	1:1,5
20	3,1	4,3	16,7	0,7	75,2	27,0	13,1	59,9	1:1,5

30	3,5	4,9	16,3	0	75,3	25,4	13,6	61,0	1:1,5
60	4,5	6,2	16,0	0	73,3	22,6	14,0	63,4	1:1,6
Норма вилуговуючого розчину 100 %									
3	0,7	1,0	15,1	16,9	66,3	42,9	7,2	49,9	1:2,7
8	1,2	1,6	17,1	11,1	69,0	36,5	3,3	60,2	1:2,3
13	1,8	2,5	18,1	6,1	71,5	30,8	2,7	66,5	1:2,1
20	2,8	3,9	18,7	3,1	71,5	25,8	1,2	73,0	1:2,1
30	3,5	4,8	18,4	1,8	71,5	22,6	1,7	75,7	1:2,1
60	4,5	6,2	18,8	0	70,5	17,8	0,3	81,9	1:2,2
Норма вилуговуючого розчину 180 %									
3	0,5	0,7	9,6	21,8	67,4	37,3	2,0	60,7	1:4,2
8	1,0	1,4	10,0	20,2	67,4	27,6	0,2	72,2	1:3,6
13	1,5	2,0	10,5	16,0	70,0	24,4	0,1	75,5	1:3,5
20	2,0	2,8	10,3	14,0	70,9	19,2	0,3	80,5	1:3,3
30	2,5	3,5	10,6	12,3	71,1	15,2	0,2	84,6	1:3,3
60	3,1	4,3	10,5	11,1	71,0	10,3	0,4	89,3	1:3,3

Зміна сольового складу рідкої фази і мінерального складу осаду у ході сульфатного вилуговування наочно показані на рис. 3.14.



1, 2, 3, 4 – n = 80 %; 1', 2', 3', 4' – n = 100 %; 1'', 2'', 3'', 4'' – n = 180%;

а: 1 – K_2SO_4 ; 2 – $MgSO_4$; 3 – $NaCl$; 4 – Na_2SO_4 ;

б: 1 – La; 2 – Ga; 3 – Th.

Рис. 3.14 – Зміна сольового складу рідкої фази та мінерального складу твердої фази у ході сульфатного вилуговування

Одержані результати свідчать про доцільність застосування стехіометричної норми вилуговуючого розчину, яка з одного боку забезпечує повний витяг галіту в рідку фазу і з іншого – повну регенерацію натрій сульфату. До того ж зберігається стабільність гідродинамічного режиму, оскільки співвідношення Т : Р в пульпі (табл. 3.9) в ході процесу практично не змінюється.

3.4.1. Сульфатне вилуговування полімінеральної руди

З метою обґрунтування і уточнення параметрів наступних технологічних розробок (див. розд. 4) поряд з дослідженнями на модельних зразках ГЛЗ аналогічно були проведені досліди сульфатного вилуговування полімінеральної руди Калуського родовища.

У дослідах використовували відсіяну фракцію руди ≤ 3 мм, повний склад якої даний у додатку В. Вилуговування вели насиченим розчином натрій сульфату, узятим з надлишком норми, рівним 120 % від стехіометрії. Було проведено 4 серії дослідів за температур 30, 45, 60, 75 °С. Тривалість варіювали в межах від 15 до 90 хвилин. За результатами аналізів рідкої фази для кожного компонента за формулою 3.14 визначався коефіцієнт К, що характеризує частку кожного компоненту в рідкій фазі. Як показано вище, для йонів K^+ , Mg^{2+} і Cl^- цей коефіцієнт $K = K_{\text{вит}}$ визначає ступінь їх витягу з руди. Для йонів Na^+ і SO_4^{2-} значення $K = (K_{\text{осадж}} - K_{\text{вит}})$. Результати наведено в табл. 3.10.

Таблиця 3.10 – Вплив часу та температури вилуговування руди на коефіцієнт витягу компонентів

t, °С	τ, хв.	K = K _{вит} , %			K = (K _{осадж} - K _{вит}), %	
		K ⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺
30	15	65,66	58,60	71,65	55,14	62,04
	30	67,96	63,09	77,06	45,41	53,94
	45	73,38	72,11	86,69	38,92	48,82
	60	79,81	72,11	86,69	38,92	48,19
	90	80,61	72,11	86,69	38,92	48,75
45	15	76,77	72,44	73,04	35,68	48,10
	30	79,22	74,30	96,32	33,05	47,54
	45	79,49	75,86	98,73	29,19	44,37
	60	79,93	79,87	98,73	29,19	42,88
	90	80,44	79,87	99,90	29,19	42,83
60	15	78,58	78,58	98,73	29,19	41,77
	30	80,50	80,50	99,99	27,57	41,78
	45	82,61	82,61	99,99	27,57	42,22
	60	83,16	83,16	99,99	27,57	41,74

	90	83,16	83,16	99,99	27,57	41,74
75	15	80,25	76,17	82,05	28,41	36,32
	30	81,01	79,87	99,99	20,54	35,92
	60	84,40	83,56	99,99	20,54	34,75
	75	86,40	83,56	99,99	20,54	34,55
	90	86,40	83,56	99,99	20,54	34,55

За даними табл. 3.10 кінетичні залежності $K = f(\tau, t)$ для руди якісно узгоджуються з результатами досліджень сульфатного вилуговування модельних зразків. Для іонів K^+ , Mg^{2+} , Cl^- ці залежності мають висхідний характер, для іонів Na^+ та SO_4^{2-} – низхідний, що пояснюється явищем висолювання Na_2SO_4 з розчину.

Як і слід було очікувати, коефіцієнт витягу головного компоненту – калію, а також іонів магнію і хлору росте із збільшенням температури і тривалості вилуговування. У початковий період спостерігається досить висока швидкості вилуговування. Потім процес сповільнюється, і коефіцієнт витягу, досягнувши практично граничного для кожної температури значення, далі росте дуже повільно.

Висновки

1. Проведено аналіз фізико-хімічних особливостей методу сульфатного вилуговування за допомогою спрощеної моделі фазової діаграми. Наочно показано принцип методу, який ґрунтується на корисному використанні явища висолювання. Показана можливість визначення співвідношення реагентів, що забезпечує повний витяг хлоридів у розчин [94].

2. Методом обертового диску вивчено швидкість розчинення у воді і у насичених розчинах натрій сульфату спресованих таблеток галіту. З'ясовано, що в обох випадках константи швидкості розчинення близькі між собою. Це свідчить про те, що в процесі сульфатного вилуговування продукти висолювання кристалізуються в об'ємі розчину і не будуть виявляти гальмуючої дії на процес [86].

3. Розроблено рідкофазний метод синтезу лангбейніту шляхом його кристалізації в процесі випарювання сульфатних калійно-магнієвих розчинів. Продукт ідентифікований хімічним і рентгенофазовим аналізом [82].

У процесі розчинення спресованих таблеток лангбейніту утворюються пітінгові поглиблення, спостерігається розтріскування та руйнування, що є непрямим підтвердженням кінетичного характеру розчинення цієї солі.

4. Проведено дослідження сульфатного вилуговування модельних зразків суміші (1 : 1) лангбейніту і галіту у завислому шарі у реакторі з мішалкою. Вилуговування вели насиченим за 35 °С розчином натрій сульфату, узятим у нормах 80, 100 і 180 % від стехіометрії. Тривалість процесу варіювали в межах від 3 до 60 хв. Установлено, що лангбейніт у цих умовах розчиняється

конгруентно, хоча і значно повільніше галіту. Показані зміни сольового складу рідкої фази і мінерального складу осаду під час вилуговування [93].

5. Проведено дослідження процесу сульфатного вилуговуванню реальних зразків полімінеральної руди, що підтвердили, в основних рисах, результати досліджень на модельних зразках. Коефіцієнт витягу головного компоненту – калію, а також йонів магнію і хлору росте зі збільшенням температури і тривалості вилуговування. У початковий період спостерігається досить висока швидкість вилуговування. Потім процес сповільнюється, і коефіцієнт витягу, досягнувши практично граничного для кожної температури значення, далі росте дуже повільно. Одержані результати фізико-хімічних досліджень дали змогу обґрунтовано підійти до вибору параметрів наступних технологічних розробок процесу сульфатного вилуговування [81].

4. РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ СУЛЬФАТНОГО ВИЛУГОВУВАННЯ ПМР У БЕЗПЕРЕРВНОМУ РЕЖИМІ

Викладені вище в розд. 3 результати досліджень відображають фізико-хімічні особливості сульфатного вилуговування модельних зразків руди в одноразовому процесі. Тобто такий процес фактично є періодичним, оскільки щораз для вилуговування брали нову наважку руди і нову порцію штучно приготованого сульфатного розчину одного і того ж складу. Багатотоннажний же процес перероблення руди необхідно вести в безперервному режимі.

З цією метою були проведені експериментальні дослідження циклічного процесу вилуговування руди в лабораторних умовах.

4.1. Порядок проведення експерименту

Принципова схема сульфатного вилуговування руди у безперервному режимі в найзагальнішому вигляді включає два тісно зв'язаних між собою блоки (рис. 4.1).

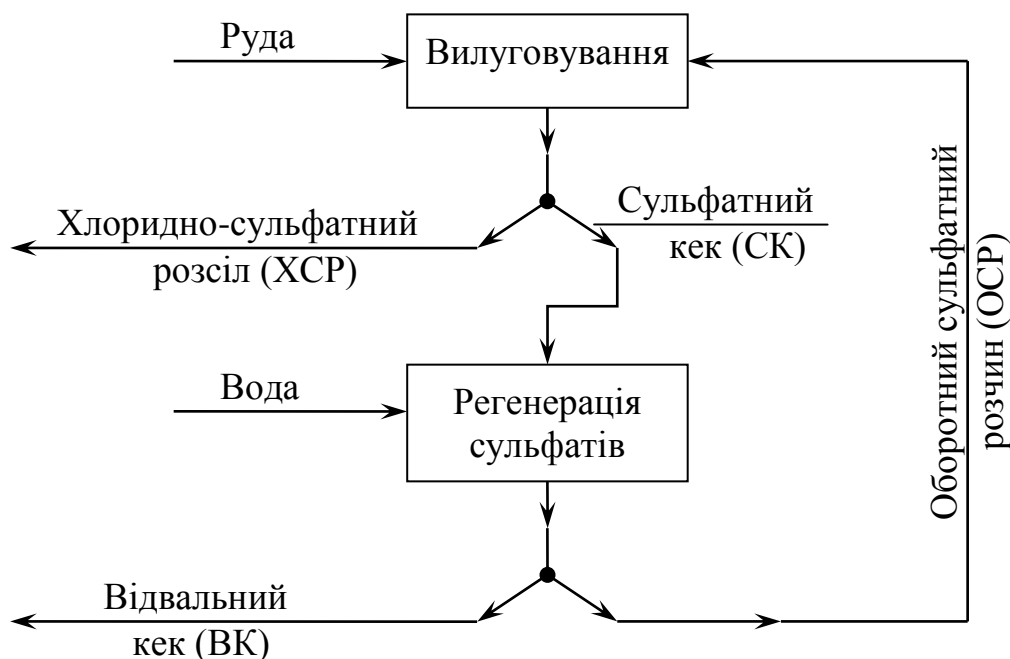


Рис. 4.1 – Блок-схема сульфатного вилуговування ПМР

Власне вилуговування руди здійснюється регенерованим оборотним сульфатним розчином (ОСР). Після розділення суспензії одержують сульфатний кек (СК) і хлоридно-сульфатний розсіл (ХСР) – основний продукт стадії вилуговування, який направляється на подальше галургійне перероблення. Сульфатний кек, – нерозчинні мінерали, пісково-мулиста фракція, залишений лангбейніт і сульфатні солі, що випали в осад в результаті висолювання, – вся ця суміш подається на стадію регенерації сульфатів. Суть

регенерації полягає в обробленні сульфатного кеку водою для екстракції розчинних сульфатів. Далі суспензію розділяють, регенований (оборотний) сульфатний розчин повертають на вилуговування; залишок – відвальний кек (ВК) є другим, побічним продуктом.

Для проведення лабораторних досліджень безперервного процесу, зображеного на рис. 4.1, він був замінений адекватною сукупністю окремих циклів, що слідують один за одним (рис. 4.2).

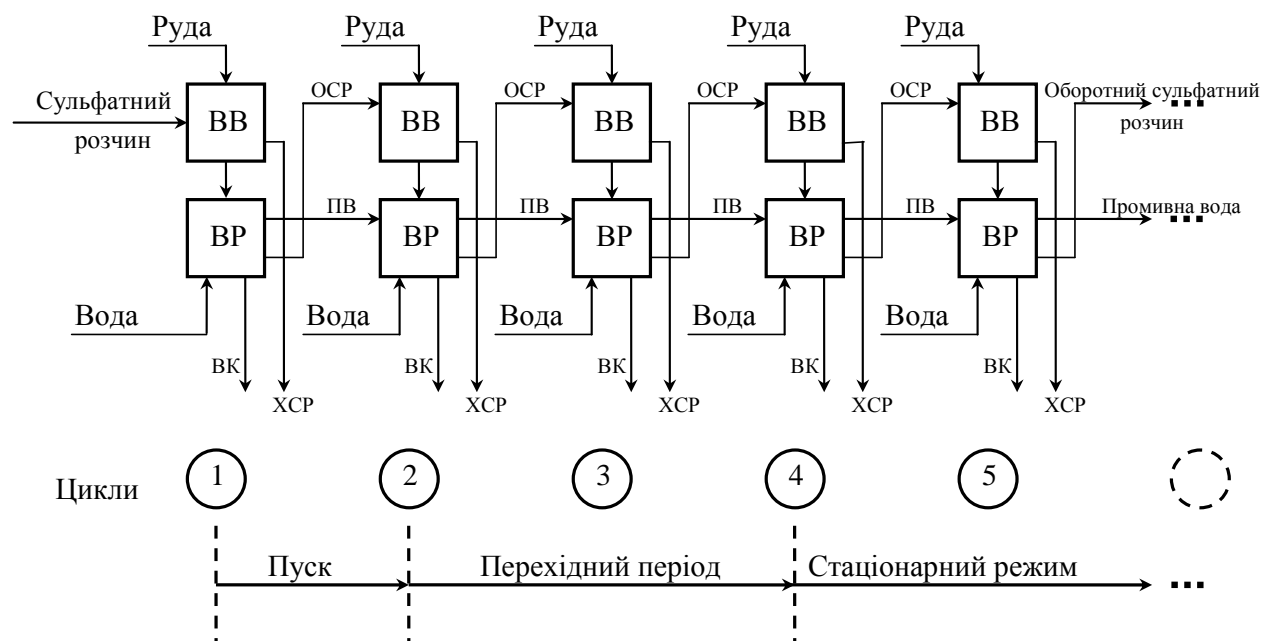


Рис. 4.2 – Послідовна сукупність одиничних циклів з виходом на стаціонарний режим

Кожний цикл включає два основні блоки – відділення вилуговування руди (ВВ) і відділення регенерації сульфатного розчину (ВР), зв'язаних між собою і сусідніми циклами матеріальними потоками.

На рис. 4.3 наведена більш детальна схема проведення експерименту для вивчення окремо взятого циклу. На ній показані всі стадії технологічного переділу руди з зазначенням твердих та рідких продуктів, що утворюються. Послідовність проведення стадій зрозуміла з рисунку.

Згідно розробленої схеми на вилуговування руди надходить регенований сульфатний розчин попереднього циклу. Саму регенерацію сульфатів проводять у два ступеня. Основну кількість свіжої води і всі промивні води (ПВ) попереднього циклу подають на стадію екстракції сульфатного кеку. Решту балансової води використовують для промивання оклюдованих сульфатів з мулистого кеку (МК), який залишився після екстракції сульфатів. Фільтрат регенованого розчину після екстракції сульфатного кеку (ОСР) і фільтрат після промивання мулистого кеку (ПВ) направляють у наступний цикл: перший – на вилуговування нових порцій руди,

другий – на стадію екстракції наступного циклу. Тим самим забезпечують принцип протитечії і досягають повнішу регенерацію сульфатного розчину.

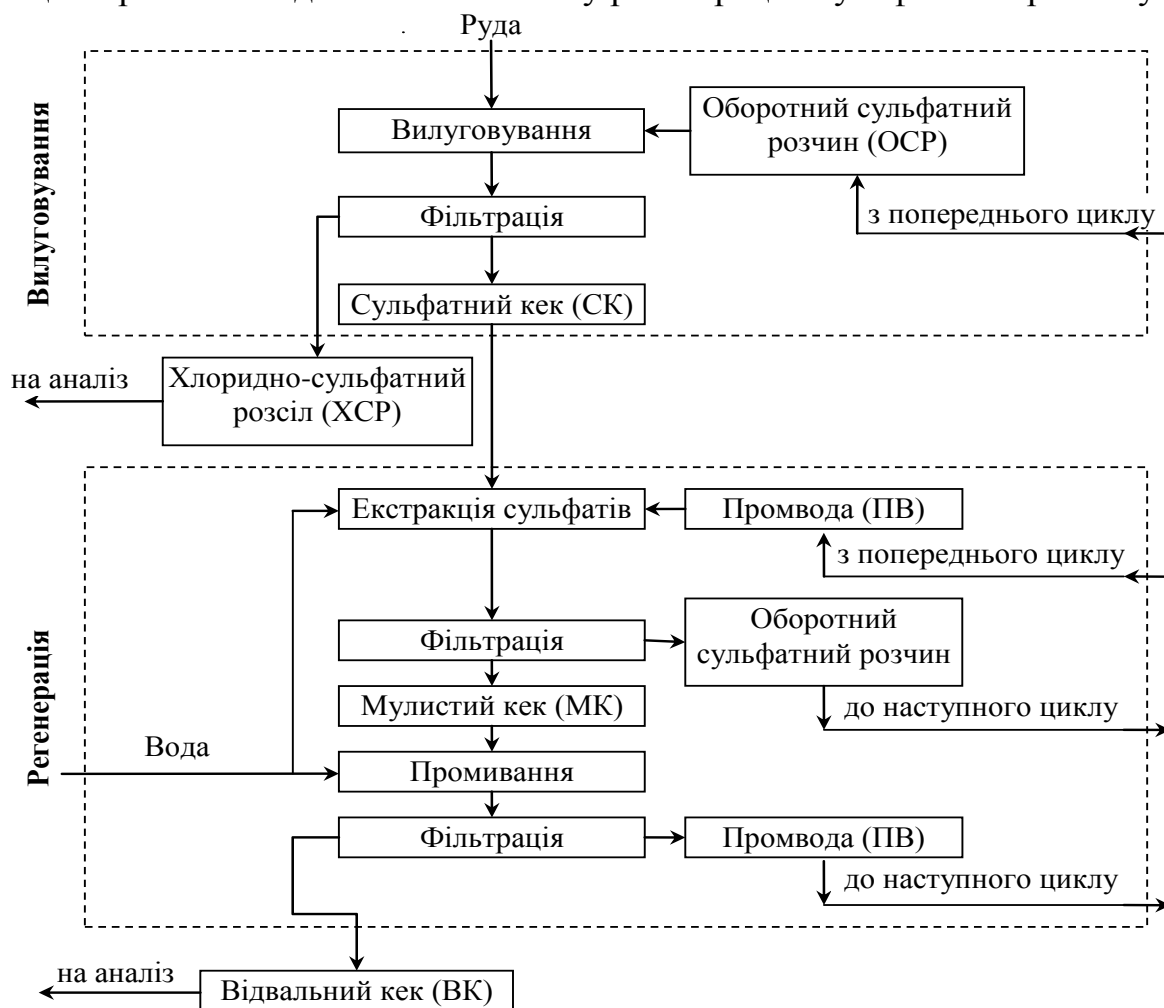


Рис. 4.3 – Схема проведення експерименту

Отже, розроблена схема проведення експериментів у вигляді послідовної сукупності окремих циклів моделює безперервний процес сульфатного вилуговування руди. Вона дає змогу одержати повне представлення про всі його етапи – від пуску через перехідний період до виходу на стаціонарний безперервний режим (див. нижче).

4.2. Експериментальна частина

4.2.1. Вибір технологічних параметрів та порядок проведення експериментів

Дослідження проводили відповідно до послідовності стадій, описаних у розділі 4.1 і зображених на схемі, рис. 4.3. Основні реакторні процеси – вилуговування руди і регенерацію сульфатного розчину – проводили в термостатованому реакторі з мішалкою. Тривалість вилуговування в кожному

циклі складала 30 хв. за температури 70 °С. Процеси регенерації розчину і розділення суспензій на всіх стадіях вели за тієї же температури. Розділення суспензій здійснювали за допомогою воронки для гарячого фільтрування.

У дослідженнях використовували розмолоту сильвіно-каїніто-лангбейнітову руду ($d \leq 3$ мм) такого йонного складу (див. додаток В): K^+ – 10,46 %; Mg^{2+} – 4,40 %; Ca^{2+} – 0,48 %; Na^+ – 13,91 %; SO_4^{2-} – 24,61 %; Cl^- – 26,46 %; H_2O – 10,04 %; н.з. – 9,64 %.

Калієвмісні мінерали у ній представлені в основному каїнітом, лангбейнітом та сильвіном.

Важливим є питання вибору норми вилуговуючого розчину. Одержані в розд. 3 результати фізико-хімічних досліджень свідчать про те, що в процесі вилуговуванні спрощених модельних зразків для повного витягу галіту в рідку фазу і повну регенерацію сульфатного розчину досить застосовувати стехіометричну норму розчину натрій сульфату. Враховуючи складний реальний склад руди, для проведення технологічних досліджень спочатку була прийнята навмисно більш висока норма вилуговуючого розчину. Із цією метою для пуску процесу в першому циклі на вилуговування руди подавали насичений розчин натрій сульфату, узятий у нормі 120 %. У кожному подальшому циклі вилуговування вели регенерованим оборотним сульфатним розчином з попереднього циклу відповідно до схеми проведення дослідів, рис. 4.3. На регенерування сульфатів спочатку подавали також певний надлишок води з розрахунку 1,3 мас. частин на 1 мас. частину руди. Причому, основну частину цієї води (60 %) подавали на стадію екстракції сульфатного кеку, іншу воду (40 %) використовували для відмивання залишку сульфатів з мулистого кеку перед видаленням відвального кеку.

Звичайно було очікувати, що в початковий період протягом декількох циклів склад і маса оборотного розчину, як і всіх інших потоків, поступово змінюватиметься, аж до виходу на стаціонарний режим. Це і слідувало показати експериментально. Для цього після кожного циклу визначали масу і склад продуктів вилуговування – хлоридно-сульфатного розсолу і відвального кеку, а також визначали маси всіх фільтратів і залишків на фільтрі, встановлювали об'єм рідких фаз і розраховували їх густину.

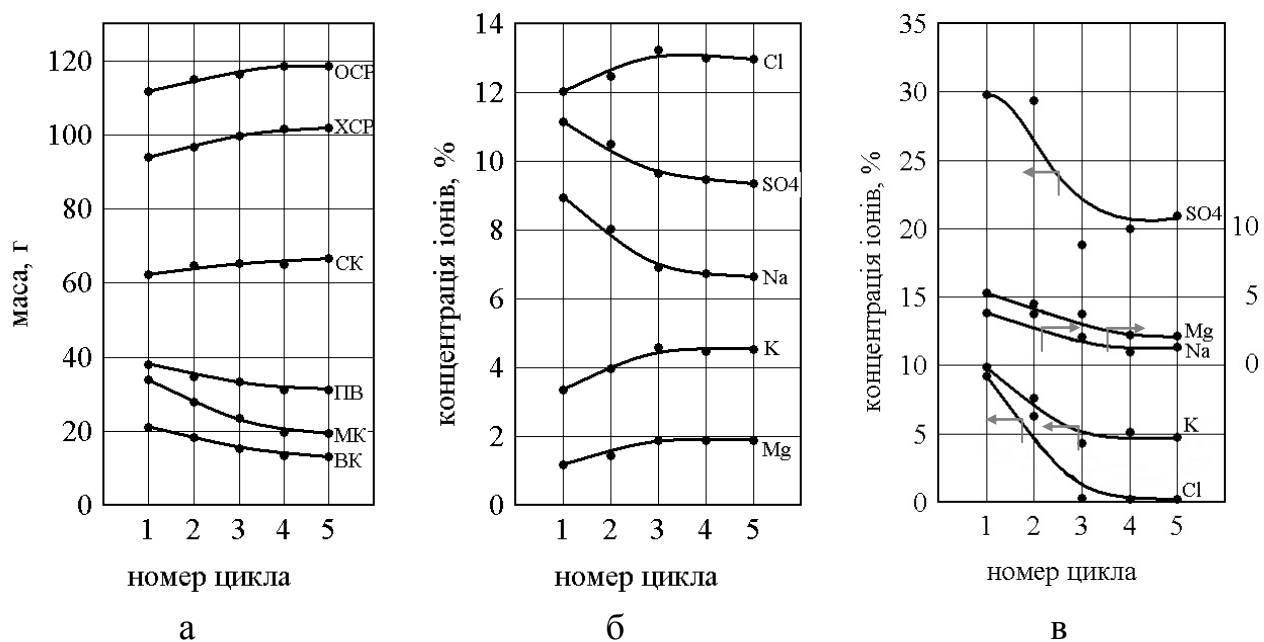
Умови проведення експериментів та одержані в кожному циклі дані наведені в таблицях Д.1...Д.5 додатку. Результати експериментів узагальнені і графічно наведені на рис. 4.4.

4.2.2. Дослідження процесу вилуговування руди розчином натрій сульфату

4.2.2.1. Період пуску і виходу на стаціонарний режим

Графіки на рис. 4.4 відображають зміни маси кожного окремо взятого потоку залежно від порядкового номеру циклу. Вони дають найбільш загальну, інтегральну, характеристику ходу процесу. Починаючи приблизно із четвертого циклу всі криві одночасно виходять на горизонтальні прямі лінії. Це дає змогу

стверджувати, що остаточний вихід на стаціонарний режим відбувається після 5-го циклу, що підтверджене наступною вибірковою перевіркою результатів 8-го та 10-го циклів (на рис. 4.4 не показані).



а – маса потоків; б – склад хлоридно-сульфатного розсолу; в – склад відвального кеку.

Рис. 4.4 – Динаміка виходу процесу сульфатного вилуговування на стаціонарний режим

У початковий період, до виходу на стаціонарний режим, маса одержуваного в процесі хлоридно-сульфатного розсолу від циклу до циклу росте; відповідно маса виведеного із процесу відвального кеку, як і маса мулистого кеку, зменшуються. Це свідчить про те, що впродовж виходу на стаціонарний режим загальний ступінь вилуговування руди поступово збільшується.

Крива зміни маси фільтрату оборотного сульфатного розчину в перехідний період розташована вище і практично еквідистантно кривій хлоридно-сульфатного розсолу. Таке взаємне розташування кривих пояснюється спочатку взятим надлишком вихідного вилуговуючого розчину, який потім переходить у наступні цикли, хоча склад його аж до виходу на стаціонарний режим поступово змінюється.

Зменшення мас мулистого кеку і фільтрату (промводи) зв'язано скоріше всього з тим, що на попередніх стадіях регенерації ступінь екстракції сульфатів із сульфатного кеку поступово збільшується. Тобто більша їх кількість переходить в фільтрат оборотного сульфатного розчину на першій стадії регенерації, а значить менша частина залишається для другої стадії – промивання мулистого кеку. У той же час маса сульфатного кеку у перехідний період зростає, причому вихід на стаціонарний режим відбувається трохи

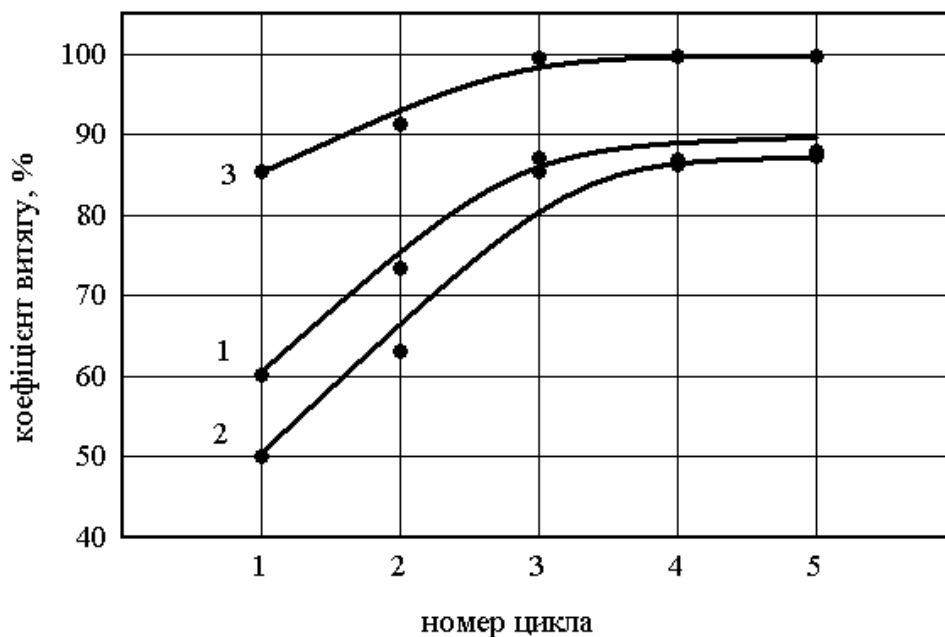
раніше в порівнянні з іншими потоками. Це пояснюється, імовірно, тим, що у міру вилуговування руди все більша частка хлоридів переходить у розчин, викликаючи виділення в осад сульфатів за раніше розглянутою реакцією 3.1, яка протікає швидко.

Поряд з вимірюванням мас усіх потоків у ході експериментів визначали також йонний склад двох кінцевих продуктів вилуговування руди – хлоридно-сульфатного розсолу і відвального кеку. Порівняння результатів детального хімічного аналізу (рис. 4.4.б і рис. 4.4.в) з інтегральною характеристикою потоків за масою (рис. 4.4.а) дає більш повне уявлення з особливостей сульфатного вилуговування руди. Насамперед, хід кривих на всіх трьох графіках підтверджує вихід процесу на стаціонарний режим після 4-го та 5-го циклів.

Збільшення концентрації йонів Mg^{2+} і K^+ в хлоридно-сульфатному розсолі викликано поступовим більш повним розчиненням вихідної руди, більшим переходом цих компонентів в розчин і поступовим зменшенням їх вмісту в відвальному кеку. Особливості ходу кривих концентрацій йонів Na^+ , SO_4^{2-} у розсолі визначаються перебігом розглянутої вище гетерогенної реакції (3.1) вилуговування-висалювання. Зменшення концентрацій йонів Na^+ і SO_4^{2-} пояснюється тим, що в першому циклі в систему був введений їх надлишок у вигляді насиченого розчину натрій сульфату. У міру виходу на стаціонарний режим концентрація йонів Na^+ і SO_4^{2-} в розсолі зменшується, а йону Cl^- зростає до максимального значення.

В серії графіків, наведених на рис. 4.4.в, приведені залежності, що відображають зміну кількості кожного елементу у відвальному кеку. Зменшення в ньому вмісту усіх йонів зв'язано з поступовим більш повним розчиненням руди, тобто більш повним витягом компонентів в хлоридно-сульфатний розсіл. Йон хлору в відвальному кеку після виходу на стаціонарний режим практично відсутній, що свідчить про можливість повного витягу його з руди сульфатним розчином. Зміна вмісту йону Ca^{2+} в відвальному кеку не наведена, так як майже вісь кальцій, що знаходиться у руді, залишився в відвальному кеку, і кількість його практично однакова у всіх п'яти циклах. У міру зменшення вмісту елементів у відвальному кеку збільшується ступінь витягу їх в хлоридно-сульфатний розсіл. Це зв'язано з поступовим більш якісним вилуговуванням.

Показниками якості процесу являються ступені витягу елементів з вихідної руди в розчин, що підлягають подальшому процесу перероблення. В даному випадку таким розчином є хлоридно-сульфатний розсіл. Коефіцієнти витягу елементів знаходили за експериментальними даними як відношення маси даного компонента в розсолі до його маси в руді, виражене в процентах. На графіках, наведених на рис. 4.5, відображені значення цих величин для деяких йонів залежно від порядкового номера циклу. Зазвичай ефективність процесу оцінюють насамперед величиною коефіцієнтів витягу корисних компонентів – калію та магнію. Як видно, після виходу на стаціонарний режим вони досягають відповідно 90 і 88 %.



1 – K⁺; 2 – Mg²⁺; 3 – Cl⁻.

Рис. 4.5 – Коефіцієнти витягу йонів з руди в хлоридно-сульфатний розсіл розчином натрій сульфату

Значно вищі досягнуті значення коефіцієнтів витягу проти 50 % порівняно із традиційною технологією хлоридного вилуговування пояснюються, скоріш за все, більш високою розчинюючою ємністю сульфатного розчину та збільшенням поверхні розділу фаз унаслідок розсіпання зерен руди на дрібні кристали окремих мінералів.

4.2.2.2. Стаціонарний режим вилуговування

Результати досліджень сульфатного вилуговування руди в стаціонарному режимі наведені у табл. 4.1.

У трьох перших рядках дані маса і склад вихідних реагентів, кількості яких узяті відповідно до обґрунтованих вище (розд. 3) співвідношеннях: норма насиченого (33 %) розчину натрій сульфату, що подається в перший цикл – 120 % від стехіометрії; кількість води, що подається в процес, – 1,3 мас. частини H₂O на 1 мас. частину руди. У нижніх рядках таблиці наведено одержані експериментально значення маси та аналітичні показники проміжних продуктів вилуговування (оборотний сульфатний розчин, сульфатний кек, промвода, мулистий кек) і кінцевих продуктів – хлоридно-сульфатний розсіл і відвальний кек.

Таблиця 4.1 – Маса та йонний склад продуктів вилуговування руди розчином натрій сульфату в стаціонарному режимі

Найменування продукту	Маса, м.ч. (г)	Вміст, $\frac{\text{м.ч. (г)}}{\%}$							
		K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O	н.з.
Початковий період (пуск)									
Руда	50	5,23	2,20	0,24	6,96	13,23	12,30	5,02	4,82
		10,46	4,40	0,48	13,91	26,46	24,61	10,04	9,64
Розчин Na ₂ SO ₄	149,6	–	–	–	16,11	–	33,62	99,87	–
		–	–	–	10,77	–	22,47	66,76	–
Вода на регенерацію	65,0	–	–	–	–	–	–	65,0	–
		–	–	–	–	–	–	100	–
Стаціонарний режим									
Оборот. сульф. розчин (ОСР)	118,4	1,82	0,91	–	9,85	3,90	21,11	80,81	–
		1,54	0,77	–	8,32	3,29	17,83	68,25	–
Хлорид.- сульф. розсіл (ХСР)	101,8	4,60	1,92	–	6,78	13,20	9,54	65,76	–
		4,52	1,89	–	6,66	12,97	9,36	64,60	–
Сульфатний кек (СК)	66,6	2,45	1,19	0,24	10,02	3,93	23,87	20,08	4,82
		3,69	1,79	0,36	15,05	5,89	35,84	30,14	7,24
Мулистий кек (МК)	19,4	0,81	0,37	0,24	1,11	0,22	5,01	6,82	4,82
		4,18	1,91	1,24	5,70	1,13	25,85	35,15	24,84
Відвальний кек (ВК)	13,2	0,63	0,28	0,24	0,18	0,03	2,76	4,26	4,82
		4,77	2,12	1,82	1,33	0,23	20,95	32,27	36,51
Промивна вода (ПВ)	31,2	0,18	0,09	–	0,93	0,19	2,25	27,56	–
		0,58	0,29	–	2,98	0,61	7,21	88,33	–

За аналітичними показниками табл. 4.1 були розраховані еквівалент-індекси продуктів вилуговування. Порядок розрахунків на прикладі хлоридно-сульфатного розсолу дано у додатку Е, усі результати зведено до табл. 4.2.

Таблиця 4.2 – Еквівалент-індекси продуктів, що утворюються в процесі вилуговування руди розчином натрій сульфату

Найменування продуктів	Еквівалент-індекси					
	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	H ₂ O
	x	u	y	z	n	w
Хлоридно-сульфатний розсіл	0,72	0,28	0,58	0,42	1,06	26,29
Оборотний розчин	3,59	–2,59	0,62	0,38	3,49	73,24
Сульфатний кек	2,99	–1,99	0,61	0,39	2,69	13,76
Мулистий кек	1,79	–0,79	0,60	0,40	0,93	14,69
Відвальний кек	1,15	–0,15	0,59	0,41	0,19	11,98
Промивна вода	3,88	–2,88	0,62	0,38	3,34	253,07
Руда	0,77	0,23	0,58	0,42	0,95	1,76
Вода	-	-	-	-	-	∞

Як видно з табл. 4.2, для більшості точок індекси йону SO_4^{2-} більше одиниці. У теж час індекси йону Cl^- приймають у цих точках негативні значення, але так, що завжди алгебраїчна сума $x + u = 1$. Це пояснюється тим, що значення еквівалент-індексів розраховані відповідно до формального їхнього визначення (див. вище, розд. 2.3).

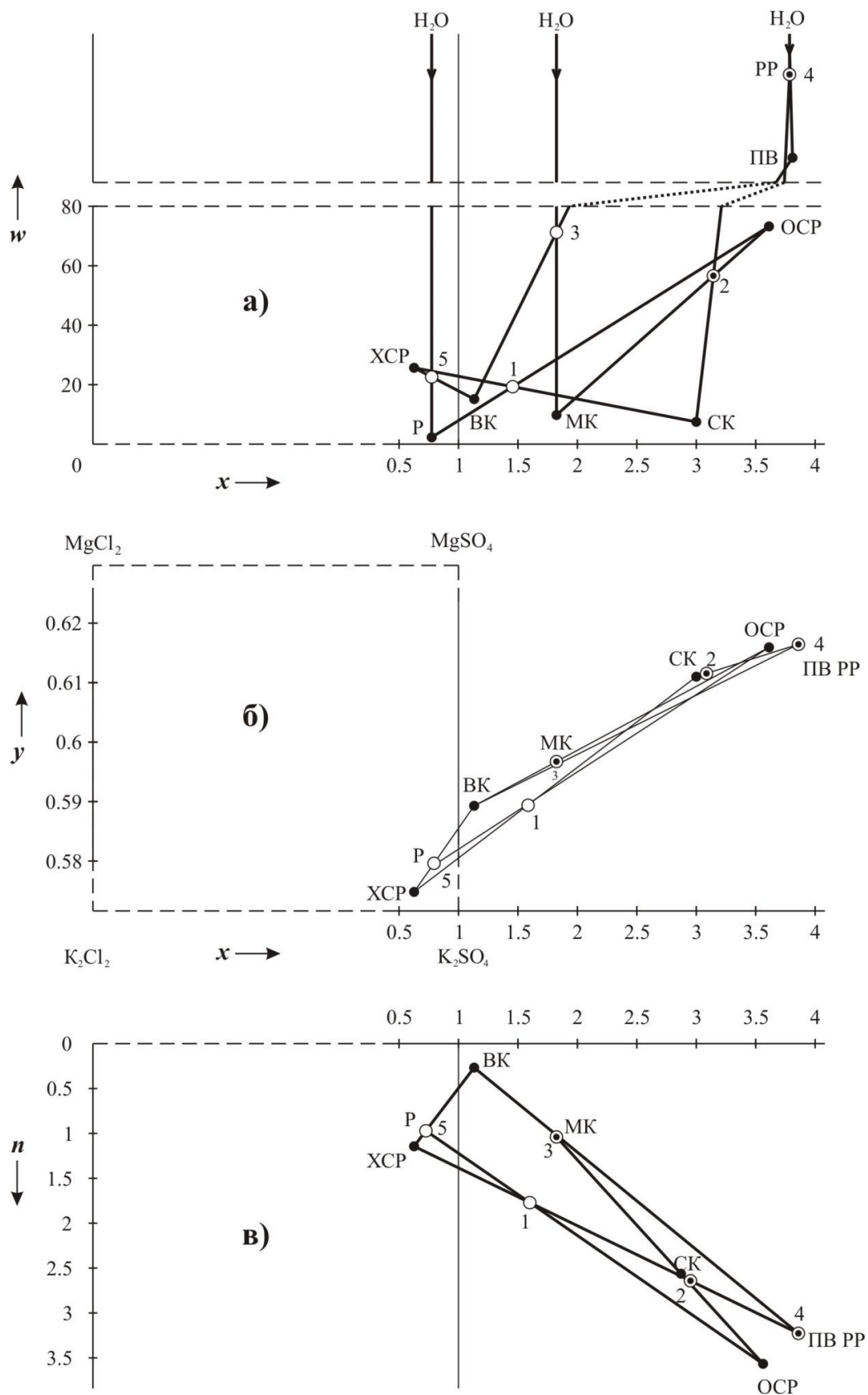
4.2.2.3. Робоча діаграма сульфатного вилуговування руди

Цікаво було перевірити можливість настільки ж формального підходу до застосування правила з'єднувальної прямої і правила важеля для побудови робочої діаграми та проведення на ній графоаналітичних розрахунків. Із цією метою за даними табл. 4.2 на сольову, водну і натронну проекції системи K^+ , Na^+ , $\text{Mg}^{2+} \parallel \text{SO}_4^{2-}$, Cl^- , H_2O (рис. 4.6) нанесено фігуративні точки всіх продуктів, що брали участь у процесі вилуговування (затушовані).

Попередньо був складений граф процесу (рис. 4.7), що відображає взаємозв'язок складових його стадій. Дуги графа відповідають матеріальним продуктам, кожна вершина – процесам змішування-розділення вхідних у вершину графа та вихідних з неї продуктів. З'єднавши попарно в кожній проекції діаграми, (рис. 4.6), фігуративні точки відповідних вхідних і вихідних продуктів (правило з'єднувальної прямої), на перетинанні з'єднувальних відрізків визначаємо фігуративні точки розгалужень (не затушовані) – аналоги вершин графа. Потім за діаграмами були знайдені значення еквівалент-індексів точок розгалуження, які зведені до табл. 4.3.

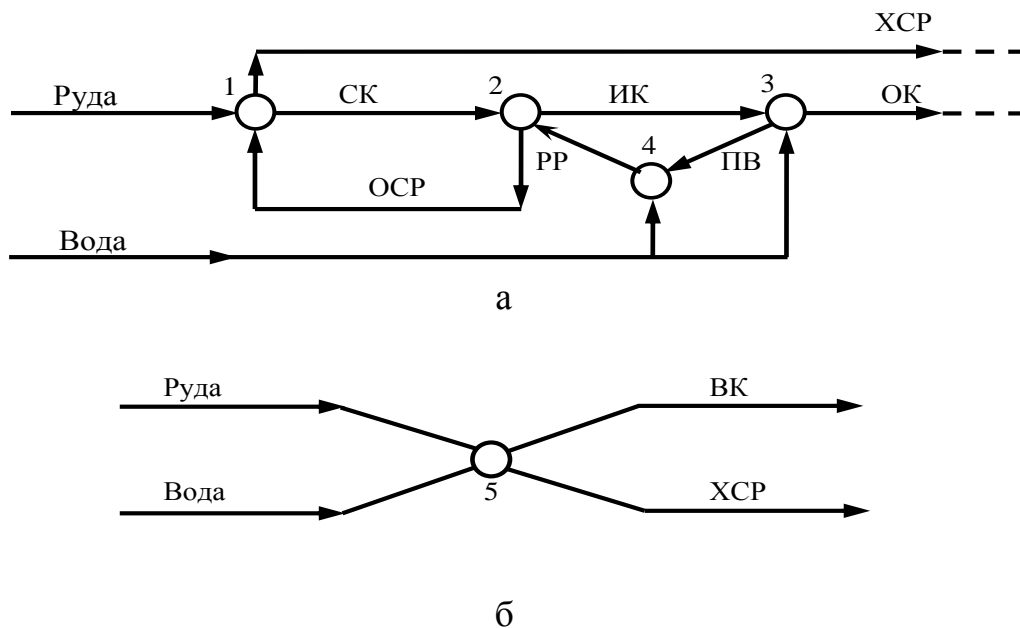
Таблиця 4.3 – Еквівалент-індекси точок розгалуження в процесах змішування-розділення під час вилуговування руди розчинами натрій сульфату

Стадія	Продукти змішання	Продукти розділення	Точка розгалуження				
			Номер на діагр.	Індекси			
				x	y	n	w
Вилуговування	Руда	ХСР	1	1,555	0,59	1,66	21,67
	ОСР	СК					
Приготовлення регенер. розчину	ПВ	РР	4	3,88	0,62	3,34	620,38
	Вода						
Регенерація	СК	МК	2	3,06	0,61	2,73	55,89
	РР	ОСР					
Промивка	МК	ВК	3	1,79	0,60	0,93	68,52
	Вода	ПВ					
Сумарний процес	Руда	ХСР	5	0,77	0,58	0,95	24,51
	Вода	ВК					



а – водна проекція; б – сольова проекція; в – натронна проекція.

Рис. 4.6 – Робоча діаграма процесу вилугування руди розчином натрій сульфату



а – повний граф; б – сумарний граф

Рис. 4.7 – Граф процесу вилуговування руди розчином натрій сульфату

Знаючи координати кінцевих точок з'єднувальних відрізків і координати лежачої між ними точки розгалуження, можна тепер, користуючись правилом важеля (центру ваги), вирішувати найрізноманітніші технологічні задачі за допомогою побудованої робочої діаграми.

При цьому необхідно мати на увазі наступні її особливості. Як видно з рис. 4.6.б, основні побудови робочого процесу на сольовій проекції виходять за межі квадратної діаграми. Це відображає специфіку перебігу його в умовах надлишкового вмісту сульфат-іону практично на всіх стадіях. Проте, як для сольової, так і для натронної проекцій справедливі обидва правила – і правило прямої і правило важеля. Говорять, що такі діаграми мають повну баріцентричність [102]. На водній проекції (рис. 4.6.а) фігуративна точка води (100 % H_2O) віддалена в нескінченність. Тому розглядаючи процеси, пов'язані із застосуванням чистої води, такі як промивання шламу, готування розчину регенерації, сумарний процес – для таких процесів залишається справедливим тільки правило з'єднувальної прямої (з'єднувальні паралельні осі w); але правило важеля тут неприйнятне. Тобто у відношенні трьох названих процесів водна проекція має часткову баріцентричність.

4.2.3. Дослідження сульфатного способу вилуговування руди розчинами шеніту

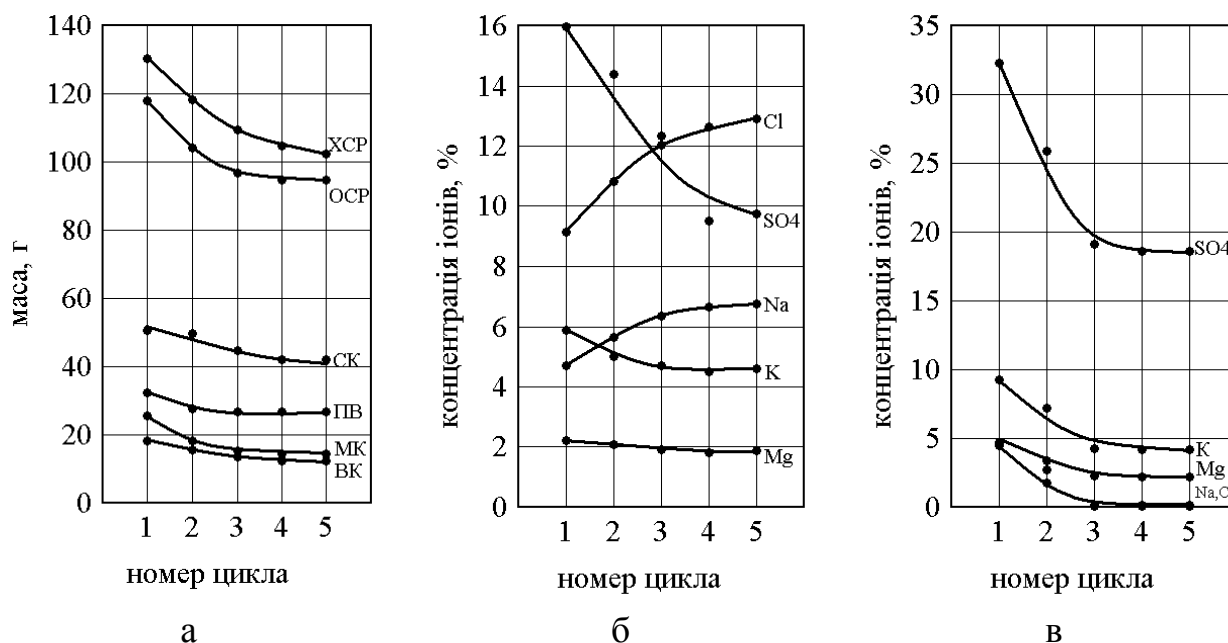
Недоліком розробленого способу сульфатного вилуговування руди, представленого вище, є необхідність доставки для запуску технологічної схеми натрій сульфату. У цьому зв'язку інтерес представляло вишукати можливість

реалізації процесу з використанням інших сульфатних розчинів, які можна було б одержувати на місці із продукції перероблення руди.

Із цією метою за описаною вище схемою (рис. 4.3) були проведені аналогічні дослідження сульфатного вилуговування руди розчинами шеніту. В іншому умови проведення експериментів були ідентичними.

4.2.3.1. Період пуску і виходу на стаціонарний режим

Для пуску процесу в першому циклі на вилуговування руди подавали насичений розчин шеніту, узятий в нормі 120 %. Тривалість вилуговування в кожному циклі складала 30 хв. за температури 70 °С. На регенерацію сульфатного розчину подавали такий же надлишок води з розрахунку 1,3 мас. частин на 1 мас. частину руди. Результати експериментів, що одержані в кожному циклі, наведені в таблицях Ж.1...Ж.5 додатку і графічно узагальнені на рис. 4.8.



а – маса потоків; б – склад хлоридно-сульфатного розсолу; в – склад відвального кеку.

Рис. 4.8 – Динаміка виходу на стаціонарний режим процесу вилуговування руди розчином шеніту

Хід кінетичних кривих на рис. 4.8 свідчить, насамперед, про виконання однієї з необхідних умов організації процесу вилуговування руди шенітовим розчином, а саме – про можливість мимовільного виходу його на стаціонарний режим, причому, навіть раніше, ніж в процесі вилуговування руди розчином натрій сульфату (зрівняй рис. 4.4).

4.2.3.2. Стаціонарний режим

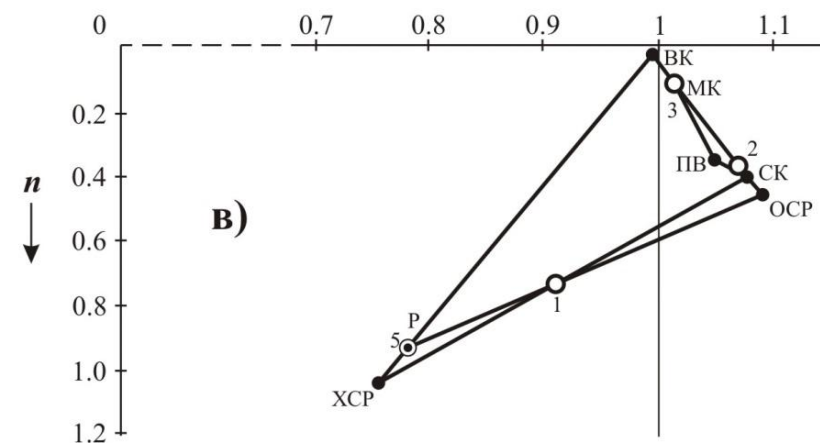
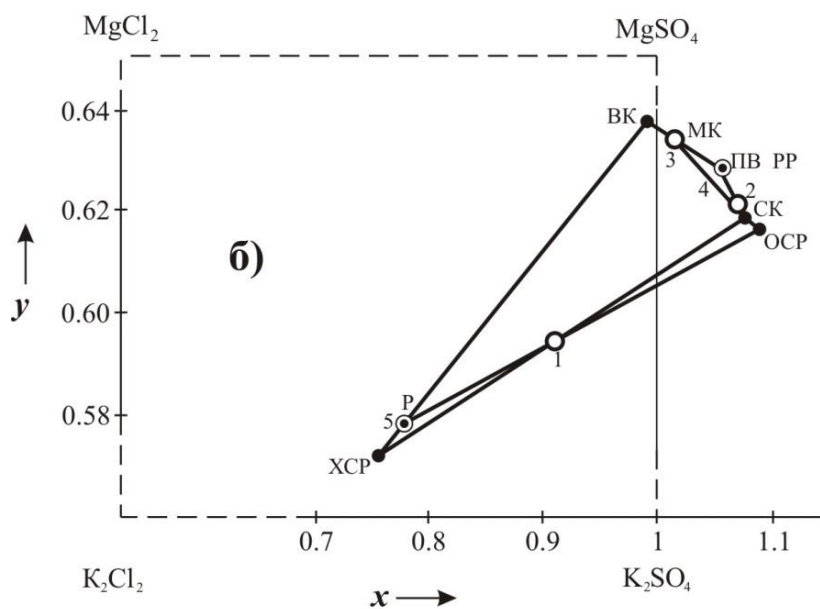
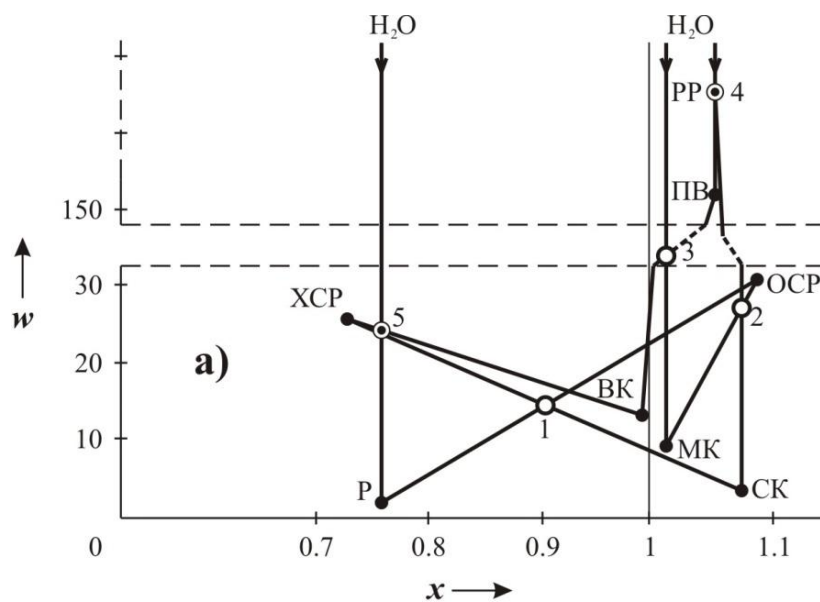
Аналогічним образом були проведені дослідження вилуговування руди шенітовим розчином і в стаціонарному режимі. Результати наведені у табл. 4.4.

За даними табл. 4.4 були розраховані еквівалент-індекси продуктів вилуговування руди розчином шеніту та визначені еквівалент-індекси точок розгалуження, див. табл. 3.1 і табл. 3.2 додатку 3. На рис. 4.9 побудована робоча діаграма процесу.

Таблиця 4.4 – Маса та йонний склад продуктів вилуговування руди розчином шеніту в стаціонарному режимі

Найменування продукту	Маса, м.ч. (г)	Вміст, $\frac{\text{м.ч. (г)}}{\%}$							
		K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O	н.з.
Початковий період (пуск)									
Руда	50	5,23	2,20	0,24	6,96	13,23	12,30	5,02	4,82
		10,46	4,40	0,48	13,91	26,46	24,61	10,04	9,64
Розчин шеніту	183,92	13,66	4,25	–	–	–	33,59	132,42	–
		7,43	2,31	–	–	–	18,26	72,0	–
Вода на регенерацію	65,0	–	–	–	–	–	–	65,0	–
		–	–	–	–	–	–	100	–
Стаціонарний режим									
Оборот. сульф. розчин (ОСР)	94,6	3,77	1,86	–	2,67	3,29	13,14	69,87	–
		3,99	1,97	–	2,83	3,48	13,89	73,84	–
Хл.-сульф. розсіл (ХСР)	102,5	4,71	1,92	–	6,95	13,22	9,97	65,73	–
		4,60	1,87	–	6,77	12,90	9,74	64,12	–
Сульфатний кек (СК)	42,1	4,29	2,14	0,24	2,69	3,30	15,46	9,16	4,82
		10,19	5,08	0,57	6,39	7,84	36,72	21,76	11,45
Мулистий кек (МК)	14,3	0,77	0,41	0,24	0,14	0,18	3,20	4,54	4,82
		5,38	2,87	1,68	1,01	1,26	22,34	31,75	33,71
Відвальний кек (ВК)	12,5	0,52	0,28	0,24	0,01	0,01	2,33	4,29	4,82
		4,16	2,24	1,92	0,12	0,08	18,60	34,32	38,56
Промивна вода (ПВ)	26,8	0,25	0,13	–	0,13	0,17	0,87	25,25	–
		0,93	0,49	–	0,49	0,63	3,25	94,21	–

Зіставлення двох варіантів сульфатного вилуговування руди за результатами їх досліджень дає змогу зробити такий важливий висновок. Як видно з таблиць 4.1 та 4.4, проміжні продукти – оборотний сульфатний розчин, сульфатний кек і мулистий кек – різняться за масою та складом, що пояснюється якісною та кількісною відмінністю компонентів, що вводяться в процес із одним і іншим вилуговуючими розчинами. Але склад та маса кінцевих продуктів вилуговування – хлоридно-сульфатного розсолу і відвального кеку – практично збігаються.



а – водна проекція; б – сольова проекція; в – натронна проекція.
 Рис. 4.9 – Робоча діаграма процесу вилугування руди розчином шеніту

Це свідчить про те, що обидва варіанти відносяться до способів "повного" розчинення і можуть бути використані для організації галургійних процесів безвідхідного перероблення руди.

4.2.4. Порівняльна ефективність способів сульфатного вилуговування

Одним з основних показників якості процесів вилуговування є коефіцієнт витягу елементів з вихідної руди в хлоридно-сульфатний розсіл, що підлягає подальшому переробленню. Коефіцієнти витягу елементів в стаціонарному режимі знаходили за експериментальними даними таблиць 4.1 і 4.4 як відношення маси даного компонента в розсолі до його маси в руді, виражене в %. Порівняння значень коефіцієнтів витягу, отриманих за двома варіантами вилуговування, наведено у табл. 4.5. Як і слід було сподіватися, вони близькі один до одного.

Таблиця 4.5 – Коефіцієнти витягу компонентів руди вилуговуючими розчинами

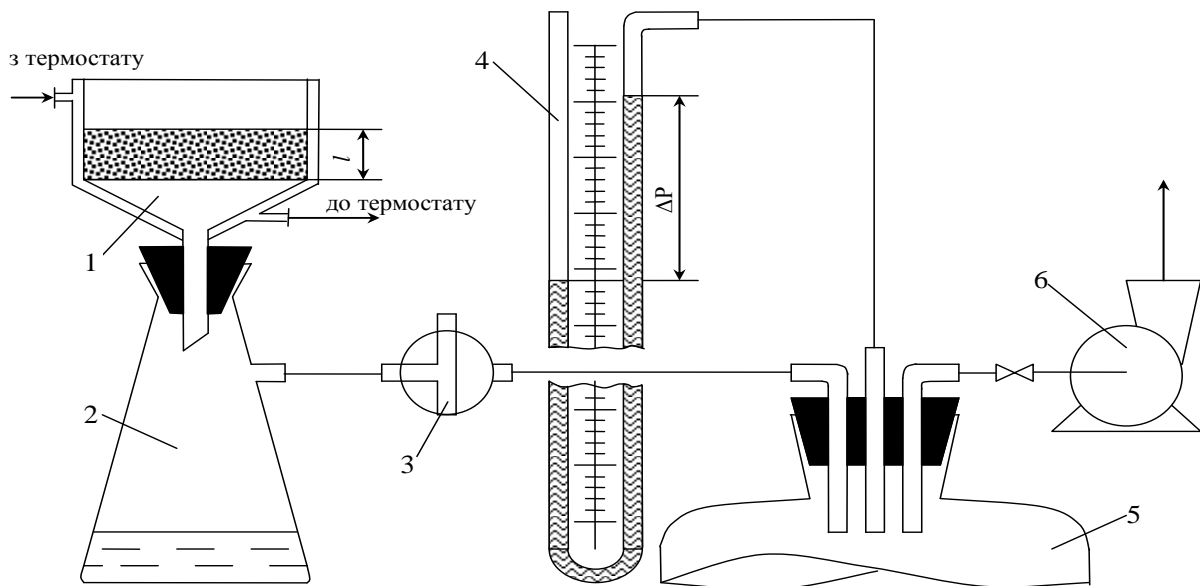
Варіант вилуговування	Йони				
	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Розчин натрій сульфату	87,95	87,27	97,41	99,77	77,56
Розчин шеніту	90,06	87,27	99,86	99,92	81,06

Досягнуті за обох варіантів сульфатного вилуговування настільки високі значення коефіцієнтів витягу калію і магнію порівняно із традиційною технологією хлоридного вилуговування пояснюються, можливо, більш високою розчинюючою ємністю сульфатних розчинів і звільненням поверхні розділу фаз унаслідок розсіпання зерен руди на дрібні кристали окремих мінералів.

4.3. Визначення швидкості фільтрації

Поряд з основними реакторними процесами – вилуговуванням руди та регенерацією сульфатного розчину – важлива роль належить допоміжним процесам – розділенню технологічних суспензій на стадіях утворення сульфатного, мулистого та відвального кеків. Основні труднощі зв'язані з наявністю в руді великої кількості дрібнодисперсного глинистого шламу. Як уже сказано вище (розд. 1) у традиційній технології хлоридного вилуговування глинисті суспензії розділяють у громіздких і малопродуктивних відстійних апаратах. В процесі сульфатного вилуговування хлоридні мінерали висолюють з розчину сульфатні сполуки. Центрами кристалізації служать глинисті і мулові частки, які осаджуються разом з зростаючими кристалами. Можна було очікувати, що така пульпа буде мати кращі фільтруючі властивості порівняно з пульпою, одержуваною в процесі хлоридного вилуговування.

З цією метою були проведені дві серії дослідів із хлоридного і сульфатного вилуговування руди з наступним визначенням константи швидкості фільтрації. Вилуговування проводили за температури 75 °С і часу взаємодії реагентів 30 хв. на установці, зображеній на рис. 3.11. Пульпу розділяли під вакуумом на фільтрі, що обігривається, з плоским дном діаметром 0,08 м, живим перетином $2,8588 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$. Схема установки зображена на рис. 4.10. На дно фільтра попередньо укладали лавсанову тканину, яка на відміну від фільтрувального паперу не розбухає і не збільшує свій опір, який залишається близьким до нуля. Порядок проведення дослідів складається із такого. У вихідному положенні колба 2 з'єднана з атмосферою, а ресивер 5 ізольований від атмосфери триходовим краном 3. За допомогою вакуум-насоса 6 у ресивері утворювали розрідження, установлюючи певний перепад ΔP на манометрі 4. У воронку фільтра 1 обережно виливали на поверхню осаду відмірений об'єм фільтрату. Трьохходовим краном колбу з'єднували з ресивером та відзначали час, в продовж якого поверхня осаду звільняється від рідини. Потім корж осаду обережно витягали і вимірювали його товщину.



1 – термостатуєма воронка; 2 – вакуумна колба; 3 – триходовий кран; 4 – манометр; 5 – ресивер; 6 – вакуум-насос.

Рис. 4.10 – Установа для фільтрування суспензій

За результатами вимірів розраховували швидкість фільтрації і коефіцієнт швидкості фільтрації за формулами:

$$\omega_{\phi} = \frac{V}{\tau_{\phi}}; \quad (4.1)$$

$$k_{\phi} = \frac{V \cdot l}{\tau_{\phi} \cdot S \cdot \Delta P}, \quad (4.2)$$

де V – об'єм розчину, м^3 ;

τ_{ϕ} – тривалість фільтрації, с ;

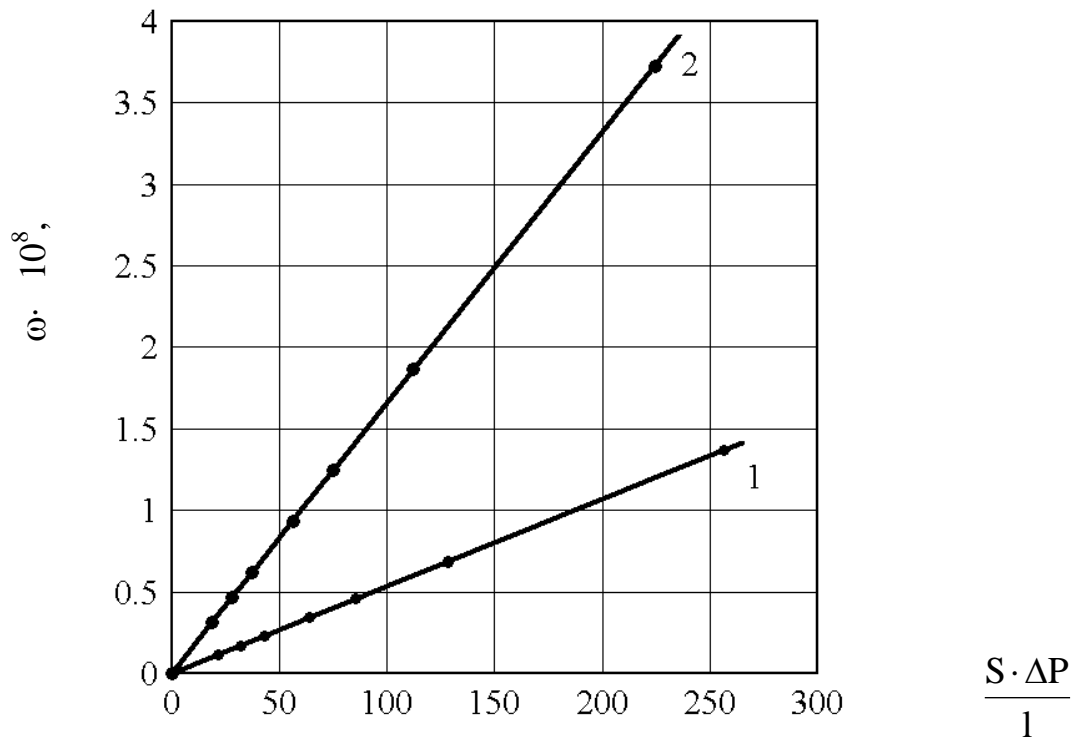
l – товщина шару осаду, м ;

S – площа живого перетину фільтра, м^2 ;

ΔP – перепад тиску на фільтрі, Па .

Досліди проводили варіюючи усі, або частину величин V , l , S , ΔP . Експериментальні і розрахункові дані представлені в табл. И.1 та И.2 додатку

И. Одержані дані обробляли графічно в координатах $\omega_{\phi} - \frac{S \cdot \Delta P}{l}$ (рис. 4.11).



1 – хлоридний кек; 2 – сульфатний кек

Рис. 4.11 – Графічне оброблення експериментальних і розрахункових даних фільтрації кеків

За тангенсом кута нахилу прямих до осі абсцис знаходили середні значення коефіцієнтів фільтрації. З'ясовано, що швидкість фільтрації пульпи, одержаної в головному реакторному процесі сульфатного вилуговування руди ($k_{\phi} = 16,6 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/(\text{Па} \cdot \text{с})$) приблизно в три рази вище, ніж в процесі хлоридного вилуговування руди ($k_{\phi} = 5,0 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/(\text{Па} \cdot \text{с})$). Під час упровадження нового методу в виробництво можлива заміна процесу

відстоювання пульпи на більш інтенсивний процес – фільтрацію, що дозволить поліпшити техніко-економічні показники виробництва.

4.4. Розроблення принципової схеми перероблення полімінеральних руд і вибір метода сульфатного вилуговування

Проведений комплекс фізико-хімічних і технологічних досліджень послужив основою для розроблення двох варіантів нового способу галургійного перероблення полімінеральних калійних руд. Суттю обох варіантів є циклічний процес повного вилуговування всієї розчинної частини руди оборотними сульфатними розчинами. Одержаний хлоридно-сульфатний розсіл переробляють у цільові продукти – харчову сіль, калійні добрива та магній хлорид за звичайною технологією випарювання – охолодження – кристалізації. Нерозчинений залишок, що містить пісково-мулисту фракцію, полігаліт, залишковий лангбейніт та інші мінерали, використовують для виробництва безхлоридних калійних добрив пролонгованої дії.

На рис. 4.12 наведена принципова схема сульфатного вилуговування руди.

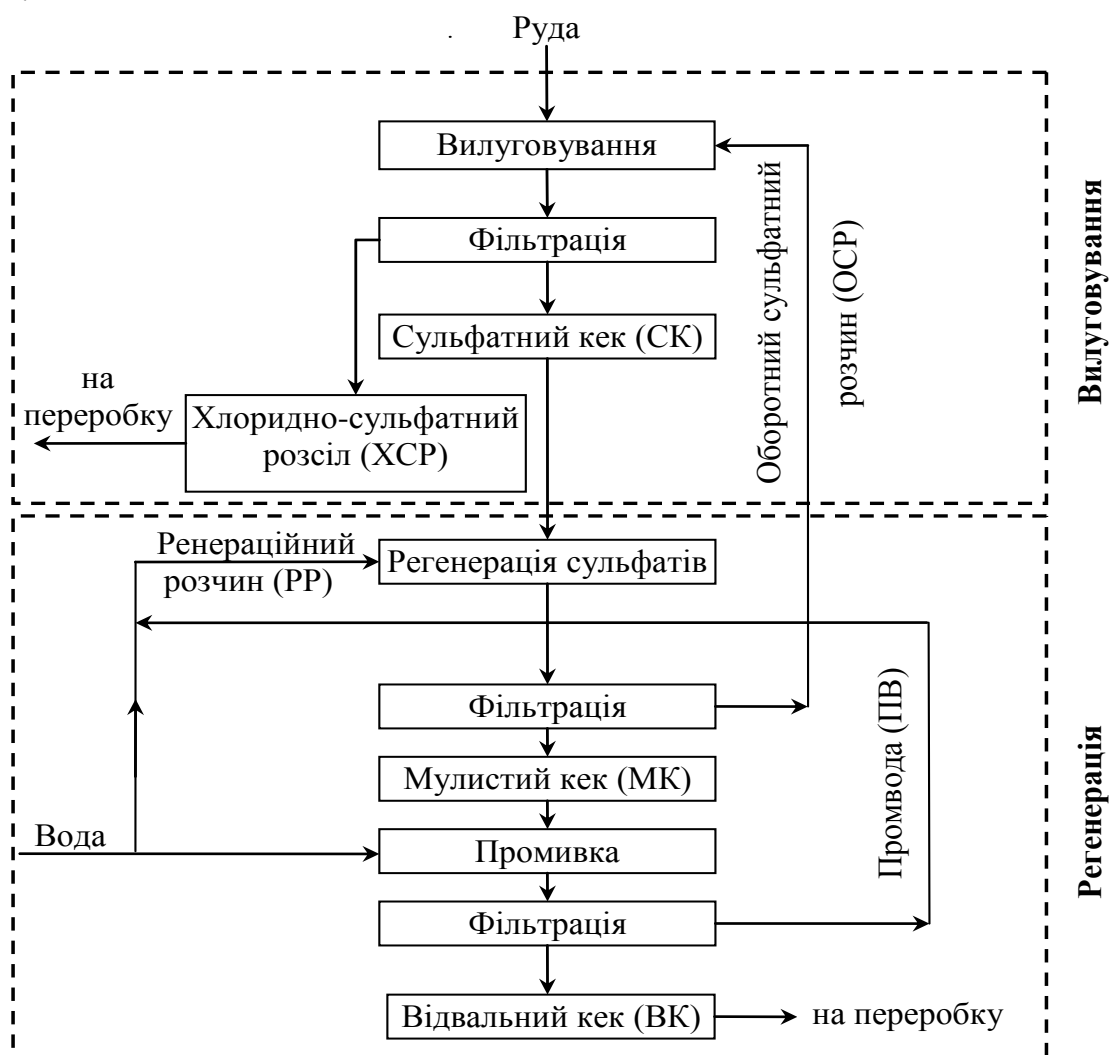


Рис. 4.12 – Принципова схема сульфатного вилуговування

Схема розроблена відповідно до схем (рис. 4.1 і рис. 4.3) експериментального дослідження цього процесу. Вона відображає стаціонарний режим роботи за безперервного подання руди і безперервного відведення продуктів вилуговування. Спосіб замикання внутрішніх циркуляційних потоків зрозумілий із зіставлення експериментальної та робочої схем. Технологічний процес включає три головні стадії – стадію вилуговування руди, стадію регенерації сульфатного розчину і стадію промивання нерозчинного залишку. У свою чергу кожна стадія складається із двох однотипних операцій – перероблення відповідної суспензії і її розділення.

Ця принципова схема придатна для обох варіантів вилуговування руди. Відмінність між ними полягає у виборі одного із двох типів вилуговуючих розчинів – розчину на основі натрій сульфату, або розчину на основі шеніту.

Використовуючи результати проведених експериментальних досліджень та робочі діаграми виробничих циклів, були розраховані узагальнені матеріальні баланси для кожного з варіантів, які зведені відповідно до табл. 4.6 і табл. 4.7.

Розрахунки виконані на 100 т руди. У таблицях дані маса і компонентний склад матеріальних потоків, що утворюються на основних стадіях технологічного переділу. Зіставлення балансів показує, що за однакових вихідних даних і всіх інших рівних умовах маса та склад продуктів вилуговування, виведених з виробничого циклу, в обох варіантах фактично однакові. У той же час маса і, природно, состав внутрішніх оборотних сульфатних розчинів різні – кількість ОСР на основі шеніту на 20 % менше, ніж на основі натрій сульфату. Відповідно кратність циркуляції також буде меншою. Враховуючи переваги шенітового вилуговуючого розчину в пусковий період (див. розд. 4.2) і в період роботи в стаціонарному режимі, саме цей варіант був прийнятий як найкращий.

Важливим технологічним параметром, що визначає економічність усього процесу, є загальна кількість води, що подається на стадії промивання кеку та регенерації сульфатного розчину і в остаточному підсумку – на вилуговування руди. Як сказано вище (розд. 4.2.1) для виявлення специфічних закономірностей сульфатного вилуговування руди, основні дослідження цього процесу проведено за умисно великого надлишку води, рівному 1,3 мас. частин на 1 мас. частину руди (див. табл. 4.1). З метою зниження цього співвідношення для оцінювання мінімальної кількості води, необхідного і достатнього для ведення процесу, були поставлено досліди із випарювання хлоридно-сульфатного розсолу, одержаного в процесі вилуговування руди, за температури кипіння 105...110 °С.

З'ясовано, що насичення і помітне випадання кристалів настає після випарювання порядку 15...20 % води від початкового вмісту її в розсолі. Це дає змогу вважати, що кількість води, що вводиться в процес на розчинення руди, можна знизити на таку ж величину, тобто принаймні до 1,1 мас. частин на 1 мас. частину руди і навіть менше. Тим самим можна мінімізувати витрати на випарювання в процесі подальшого перероблення хлоридно-сульфатного розсолу в товарні продукти.

Таблиця 4.6 – Матеріальний баланс вилуговування руди розчином на основі натрій сульфату

Стаття приходу										Стаття витрати									
Потік	маса, т	Компоненти, т / %								Потік	маса, т	Компоненти, т / %							
		K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O	н.з.			K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O	н.з.
Стадія 1. Вилуговування руди																			
Руда	100	10,46	4,40	0,48	13,91	26,46	24,61	10,04	9,64	ХСР	203,6	9,20	3,84	–	13,56	26,40	19,08	131,52	–
		10,46	4,40	0,48	13,91	26,46	24,61	10,04	9,64			4,52	1,89	–	6,66	12,97	9,36	64,60	–
ОСР	236,8	3,65	1,82	–	19,70	7,79	42,22	161,62	–	СК	133,2	4,91	2,38	0,48	20,05	7,85	47,75	40,14	9,64
		1,54	0,77	–	8,32	3,29	17,83	68,25	–			3,69	1,79	0,36	15,05	5,89	35,84	30,14	7,24
Всього	336,8	14,11	6,22	0,48	33,61	34,25	66,83	171,66	9,64	Всього	336,8	14,11	6,22	0,48	33,61	34,25	66,83	171,66	9,64
Стадія 2. Регенерація сульфатів																			
СК	133,2	4,91	2,38	0,48	20,05	7,85	47,75	40,14	9,64	ОСР	236,8	3,65	1,82	–	19,70	7,79	42,22	161,62	–
		3,69	1,79	0,36	15,05	5,89	35,84	30,14	7,24			1,54	0,77	–	8,32	3,29	17,83	68,25	–
ПВ	62,4	0,36	0,18	–	1,86	0,38	4,50	55,12	–	МК	38,8	1,62	0,74	0,48	2,21	0,44	10,03	13,64	9,64
		0,58	0,29	–	2,98	0,61	7,21	88,33	–			4,18	1,91	1,24	5,70	1,13	25,85	35,15	24,84
H ₂ O	80,0	–	–	–	–	–	–	80,0	–										
Всього	275,6	5,27	2,56	0,48	21,91	8,23	52,25	175,26	9,64	Всього	275,6	5,27	2,56	0,48	21,91	8,23	52,25	175,26	9,64
Стадія 3. Промивка мулистого кеку																			
МК	38,8	1,62	0,74	0,48	2,21	0,44	10,03	13,64	9,64	БК	26,4	1,26	0,56	0,48	0,35	0,06	5,53	8,52	9,64
		4,18	1,91	1,24	5,70	1,13	25,85	35,15	24,84			4,77	2,12	1,82	1,33	0,23	20,95	32,27	36,51
H ₂ O	50,0	–	–	–	–	–	–	50,0	–	ПВ	62,4	0,36	0,18	–	1,86	0,38	4,50	55,12	–
		–	–	–	–	–	–	100,0	–			0,58	0,29	–	2,98	0,61	7,21	88,33	–
Всього	88,8	1,62	0,74	0,48	2,21	0,44	10,03	63,64	9,64	Всього	88,8	1,62	0,74	0,48	2,21	0,44	10,03	63,64	9,64
Зведений баланс циклу																			
Руда	100	10,46	4,40	0,48	13,91	26,46	24,61	10,04	9,64	ХСР	203,6	9,20	3,84	–	13,56	26,40	19,08	131,52	–
		10,46	4,40	0,48	13,91	26,46	24,61	10,04	9,64			4,52	1,89	–	6,66	12,97	9,36	64,60	–
H ₂ O	130,0	–	–	–	–	–	–	130,0	–	БК	26,4	1,26	0,56	0,48	0,35	0,06	5,53	8,52	9,64
		–	–	–	–	–	–	100,0	–			4,77	2,12	1,82	1,33	0,23	20,95	32,27	36,51
Всього	230,0	10,46	4,40	0,48	13,91	26,46	24,61	140,04	9,64	Всього	230,0	10,46	4,40	0,48	13,91	26,46	24,61	140,04	9,64

Таблиця 4.7 – Матеріальний баланс вилуговування руди розчином на основі шеніту

Стаття приходу										Стаття витрати									
Потік	маса, т	Компоненти, т / %								Потік	маса, т	Компоненти, т / %							
		K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O	н.з.			K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O	н.з.
Стадія 1. Вилуговування руди																			
Руда	100	10,46	4,40	0,48	13,91	26,46	24,61	10,04	9,64	ХСР	205,0	9,42	3,84	–	13,88	26,44	19,96	131,46	–
		10,46	4,40	0,48	13,91	26,46	24,61	10,04	9,64			4,60	1,87	–	6,77	12,90	9,74	64,12	–
ОСР	189,2	7,54	3,72	–	5,35	6,58	26,27	139,74	–	СК	84,2	8,58	4,28	0,48	5,38	6,60	30,92	18,32	9,64
		3,99	1,97	–	2,83	3,48	13,89	73,84	–			10,19	5,08	0,57	6,39	7,84	36,72	21,76	11,45
Всього	289,2	18,0	8,12	0,48	19,26	33,04	50,88	149,78	9,64	Всього	289,2	18,0	8,12	0,48	19,26	33,04	50,88	149,78	9,64
Стадія 2. Регенерація сульфатів																			
СК	84,2	8,58	4,28	0,48	5,38	6,60	30,92	18,32	9,64	ОСР	189,2	7,54	3,72	–	5,35	6,58	26,27	139,74	–
		10,19	5,08	0,57	6,39	7,84	36,72	21,76	11,45			3,99	1,97	–	2,83	3,48	13,89	73,84	–
ПВ	53,6	0,50	0,26	–	0,26	0,34	1,74	50,50	–	МК	28,6	1,54	0,82	0,48	0,29	0,36	6,39	9,08	9,64
		0,93	0,49	–	0,49	0,63	3,25	94,21	–			5,38	2,87	1,68	1,01	1,26	22,34	31,75	33,71
H ₂ O	80,0	–	–	–	–	–	–	80,0	–										
Всього	217,8	9,08	4,54	0,48	5,64	6,94	32,66	148,82	9,64	Всього	217,8	9,08	4,54	0,48	5,64	6,94	32,66	148,82	9,64
Стадія 3. Промивка мулистого кеку																			
МК	28,6	1,54	0,82	0,48	0,29	0,36	6,39	9,08	9,64	ВК	25,0	1,04	0,56	0,48	0,03	0,02	4,65	8,58	9,64
		5,38	2,87	1,68	1,01	1,26	22,34	31,75	33,71			4,16	2,24	1,92	0,12	0,08	18,60	34,32	38,56
H ₂ O	50,0	–	–	–	–	–	–	50,0	–	ПВ	53,6	0,50	0,26	–	0,26	0,34	1,74	50,50	–
		–	–	–	–	–	–	100,0	–			0,93	0,49	–	0,49	0,63	3,25	94,21	–
Всього	78,6	1,54	0,82	0,48	0,29	0,36	6,39	59,08	9,64	Всього	78,6	1,54	0,82	0,48	0,29	0,36	6,39	59,08	9,64
Зведений баланс циклу																			
Руда	100	10,46	4,40	0,48	13,91	26,46	24,61	10,04	9,64	ХСР	205,0	9,42	3,84	–	13,88	26,44	19,96	131,46	–
		10,46	4,40	0,48	13,91	26,46	24,61	10,04	9,64			4,60	1,87	–	6,77	12,90	9,74	64,12	–
H ₂ O	130,0	–	–	–	–	–	–	130,0	–	ВК	25,0	1,04	0,56	0,48	0,03	0,02	4,65	8,58	9,64
		–	–	–	–	–	–	100,0	–			4,16	2,24	1,92	0,12	0,08	18,60	34,32	38,56
Всього	230,0	10,46	4,40	0,48	13,91	26,46	24,61	140,04	9,64	Всього	230,0	10,46	4,40	0,48	13,91	26,46	24,61	140,04	9,64

4.5. Операторна схема

Відповідно до принципової схеми (рис. 4.12), робочої діаграми і графом процесу (рис. 4.6 і 4.7) були розроблені операторна (рис. 4.13) і технологічна схеми (рис. 4.14), які призначені для використання на стадіях проектування та експлуатації виробництва.

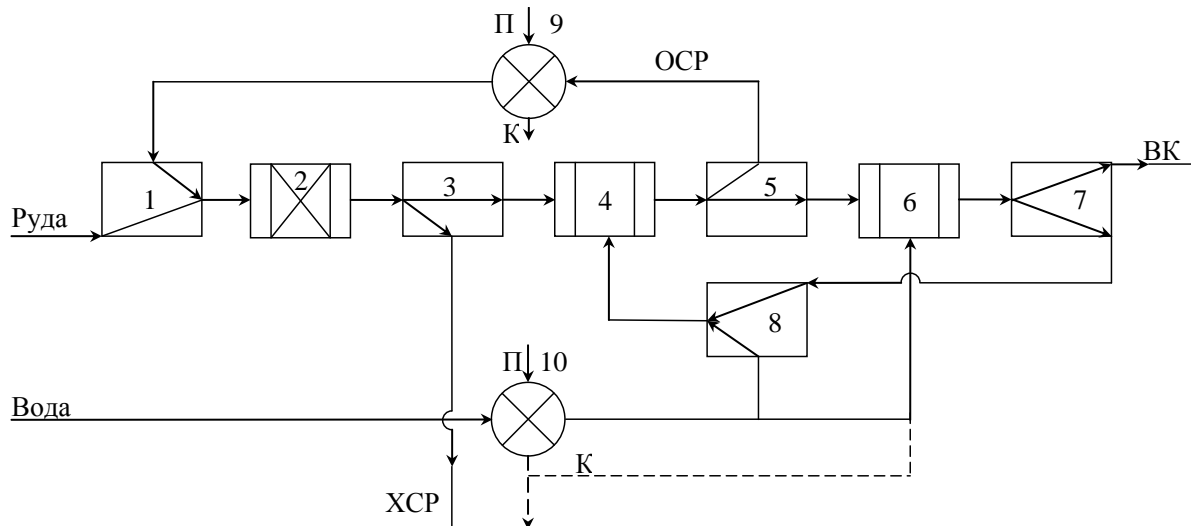
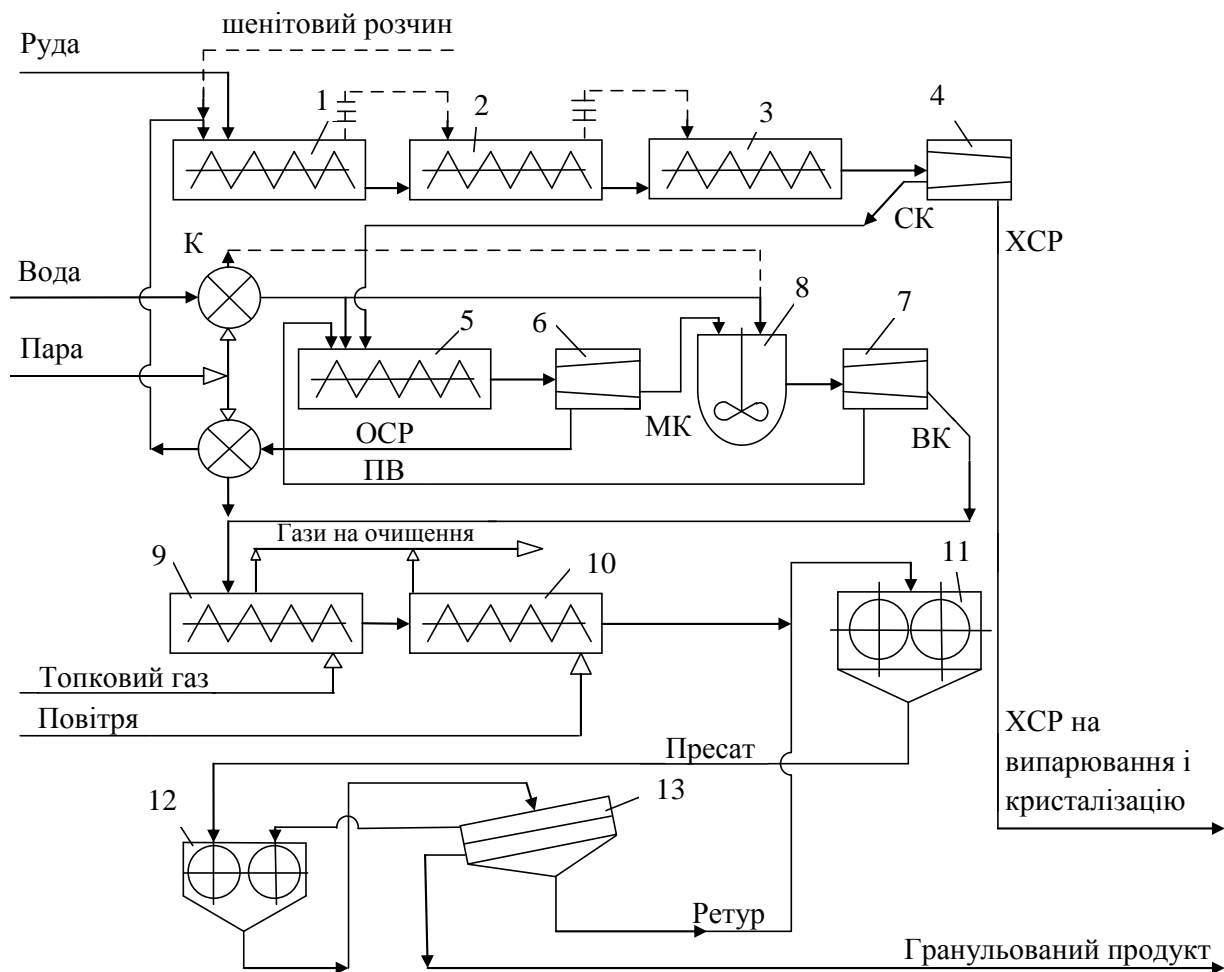


Рис. 4.13 – Операторна схема процесу сульфатного вилуговування руди

Операторна схема складена з окремих елементів, що умовно відображають типові технологічні операції на кожній стадії, із зазначенням зв'язків між ними. Так, стадія вилуговування представлена тут такими операторами: 1 – оператор змішання руди і оборотного сульфатного розчину, 2 – сполучений оператор хімічних і фазових перетворень, що відбуваються в процесі вилуговування руди, 3 – оператор хлоридно-сульфатного розсолу та сульфатного кеку. Стадія регенерації включає оператор міжфазного обміну 4 – розчинення солей із сульфатного кеку і оператор 5 – розділення оборотного сульфатного розчину і мулистого кеку. Аналогічними операторами 6 і 7 представлена стадія промивання мулистого кеку і відділення промивних вод від відвального кеку. Допоміжні оператори 8 і 9 відображають операції підведення тепла для забезпечення необхідного температурного режиму. Операторна схема призначена для використання її в системі автоматизованого проектування та проведення різноманітних розрахунків матеріально-енергетичного балансу з метою обґрунтування оптимальних технологічних параметрів.

4.6. Технологічна схема

Апаратурно-технологічна схема наведена на рис. 4.14. У ній використані типові процеси і апарати, що застосовуювані під час роботи із суспензіями.



1, 2, 3 – шнекові розчинники, 4 – фільтруюча центрифуга, 5 – шнековий репульпатор; 6, 7 – осаджувальні центрифуги; 8 – мішалка-репульпатор; 9 – шнекова сушарка; 10 – повітряний холодильник; 11 – валковий прес; 12 – дробарка; 13 – грохот.

Рис. 4.14 – Апаратурно-технологічна схема сульфатного вилуговування полімінеральної руди

Вилуговування руди здійснюють у каскаді трьох шнекових розчинників, що добре зарекомендували себе в процесі багаторічної експлуатації на діючих підприємствах. Специфічні особливості сульфатного способу (див. розд. 3.1, 3.2) обумовлюють необхідність ведення процесу за односпрямованій, паралельній течії реагентів. Руду і оборотний сульфатний розчин подають в перший розчинник 1. Переміщення реакційної суміші уздовж кожного апарата і її перемішування здійснюється шнековою спіраллю. З одного апарата в інший суспензія перетікає самопливом. Можлива також роздільна передача рідкої та твердої фаз із використанням ковшового елеватора. Необхідний температурний режим підтримують попереднім нагріванням оборотного сульфатного розчину в нагрівачу і подачею гострої пари в дюзи розчинників. Із третього розчинника 3 гарячу суспензію подають на розділення у фільтруючу центрифугу 4. Фільтрат – чистий хлоридно-сульфатний розсіл спрямовують на одержання

харчової кухонної солі, калійних добрив і магній хлориду випарюванням, охолодженням та кристалізацією, використовуючи типове устаткування існуючого виробництва (на рис. 4.14 не показане). Осад з фільтра – сульфатний кек піддають дворазовій репульпації і промиванню для регенерації оборотного сульфатного розчину. Первинну репульпацію кеку здійснюють у типовому шнековому розчиннику 5 гарячою водою, що подається з нагрівача, і промивною водою відвального кеку. Розділення мулистий суспензії здійснюють в осаджувальній центрифугі 6 з безперервним вивантаженням осаду. Регенований сульфатний розчин повертають на вилуговування руди, а мулистий кек, що залишився, знову репульпують. Через значно менший об'єм вторинну репульпацію можна проводити в мішалці 7, подібної тим, які використовують для цієї мети на існуючому виробництві. Репульпацію здійснюють гарячою водою – конденсатом сокової пари. Загальна кількість конденсату і свіжої води, що подається на обидві стадії репульпації, повинна відповідати балансовій її кількості. Остаточо відмитий залишок відокремлюють від промивних вод на осаджувальній центрифугі 8 і виводять із процесу у вигляді відвального кеку. Останній переробляють у безхлоридні калійні добрива пролонгованої дії. Для надання йому товарного виду відвальний кек сушать і гранулюють пресуванням за звичайною технологією. Сушіння здійснюють протитечею топковими газами в шнековій сушарці 9, призначеній для пастоподібних матеріалів. Висушений матеріал охолоджують повітрям у шнековому апараті 10. Відхідні гази з обох апаратів спрямовують на очищення. Порошкоподібний кек пресують на валковому пресі 11, спресований матеріал дроблять у дробарці 12 і розсіюють на грохоті 13. Велику фракцію повертають на дроблення, дрібну знову пресують. Середня фракція зі стандартним розміром часток є товарним продуктом – безхлоридним калійним добривом пролонгованої дії, що містить мікроелементи.

Як сказано вище, запропонований новий варіант сульфатного вилуговування руди, у якому використовується шенітовий розчин, є більш кращим. У порівнянні з відомим способом вилуговування розчином натрій сульфату [94] він не потребує привозної сировини. Для пуску технологічного процесу і за необхідністю подальшого його коректування в новому способі може служити маточник зі стадії кристалізації шеніту, що надходить із відділення перероблення хлоридно-сульфатного розсолу. Спочатку для полегшення пуску на вилуговування подають надлишкову кількість шенітового розчину – до 120 % від стехіометрії та надлишкову кількість води на регенерацію оборотного сульфатного розчину і промивання кеку – до 1,3 м. ч. на 1 м. ч. руди. У міру виходу на стаціонарний режим норму вилуговуючого розчину поступово знижують до 105...110 %, а кількість води – до 1,1 м. ч. на 1 м. ч. руди і нижче залежно від складу руди, що дасть змогу мінімізувати енергетичні і експлуатаційні витрати на перероблення хлоридно-сульфатного розсолу.

Отже, виконаний комплекс фізико-хімічних і технологічних досліджень показав такі основні переваги вилуговування руди сульфатними розчинами порівняно із традиційною технологією хлоридного вилуговування:

– досить швидке протікання процесу з досягненням високого ступеня витягу компонентів руди в сольовий розсіл, у тому числі – калію та магнію не менш 87 % і практично повний витяг хлору;

– утворення в основному реакторному процесі сульфатної суспензії, яка легко фільтрується, можливість відразу одержати після її розділення продукційний чистий хлоридно-сульфатний розсіл у голові процесу;

– утворення побічного продукту – відвального кеку, що містить до 13 % K_2O від його кількості в руді у вигляді важкорозчинних калійних мінералів. Його можна переробити в безхлоридні гранульовані калійні добрива пролонгованої дії з мікроелементами.

Усе це дає змогу організувати комплексне безвідхідне перероблення полімінеральної руди методом сульфатного вилуговування. Цей метод придатний також для утилізації багатотоннажних галіто-лангбейнітових відвалів, що нагромадилися. Впровадження способу сульфатного вилуговування дасть змогу не тільки поліпшити техніко-економічні показники виробництва, але й розв'язати екологічні проблеми галургійного перероблення полімінеральної руди.

Висновки

1. Розроблено методика проведення досліджень процесу вилуговування руди в безперервному режимі, унаслідок заміни його еквівалентною сукупністю окремих виробничих циклів, що прямують один за іншим та включають стадії розчинення руди і регенерації оборотного вилуговуючого розчину [92, 99, 101].

2. Проведено дослідження вилуговування руди оборотними розчинами на основі натрій сульфату. Отримано кінетичні криві, які характеризують динаміку зміни маси і складу матеріальних потоків у перехідний період. З'ясовано, що вихід процесу на стаціонарний стабільний режим відбувається досить швидко (через 4...5 циклів) з досягненням високих значень коефіцієнтів витягу калію та магнію (87 %) і практично повним переходом у розчин хлоридів [92, 95, 97].

3. За експериментальними даними на сольовій, водній і натронній проекціях системи K^+ , Na^+ , $Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}$, Cl^- , H_2O побудовано робочу діаграму стаціонарного процесу вилуговування у взаємозв'язку із графом цього процесу. Показано специфічні особливості застосування на діаграмі правила з'єднувальної прямої і правила важеля в області надлишкового вмісту сульфатів [94, 95, 97].

4. Проведено дослідження нового способу сульфатного вилуговування, у якому використаний оборотний розчин на основі шеніту. Показана можливість виходу на стаціонарний режим з досягненням настільки ж високих коефіцієнтів витягу K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- і SO_4^{2-} з руди в хлоридно-сульфатний розчин.

Застосування шенітового вилуговуючого розчину дасть змогу виключити необхідність доставки натрій сульфату для запуску технологічного процесу [83, 94, 99, 101].

5. Дослідами із попереднього випарювання хлоридно-сульфатного розчину показана технологічна можливість і економічна доцільність зменшення води, що вводиться в технологічний процес для регенерації вилуговуючого розчину, у кількості меншій, або рівній 1,1 мас. частини на 1 мас. частину руди [83].

6. Проведено порівняльні дослідження із розділення на фільтрі мулистосольової пульпи, що утворюється в процесі хлоридного та у процесі сульфатного вилуговування руди. Установлено, що в останньому випадку швидкість фільтрації приблизно в 3 рази вища, що дає змогу використовувати цей інтенсивний процес замість тривалого відстоювання [85].

7. Розроблено принципова, операторна і технологічна схеми галургійного перероблення полімінеральної руди методом сульфатного вилуговування [80, 83, 90, 99, 101].

ВИСНОВКИ

1. Аналіз сучасного стану виробництва калійних добрив на базі полімінеральних руд Прикарпаття і сформованої екологічної ситуації в регіоні показав необхідність удосконалювання існуючої технології та прийняття нових технічних рішень, що забезпечують комплексне перероблення сировини.

2. До розроблення прийнято новий спосіб вилуговування руди в оборотних сульфатних розчинах, що, на відміну від традиційної технології хлоридного вилуговування, належить до способів "повного" розчинення, дає змогу уникнути утворення галіто-лангбейнітового залишку і використовувати всі компоненти руди для одержання товарних продуктів. Він також придатний для утилізації багатотоннажних відходів, які вже нагромадилися.

3. Показано роль методу фізико-хімічного аналізу як теоретичної основи технології сольових виробництв і значення п'ятикомпонентної "морської" системи Na^+ , K^+ , Mg^{2+} // SO_4^{2-} , Cl^- , H_2O у технології галургійного перероблення полімінеральних калійних руд. Узагальнено основні принципи побудови двомірних діаграм фазових рівноваг цієї складної системи у вигляді сольової, водної та натронної проєкцій і практики їх застосування в хімічній технології.

4. За допомогою узагальненої діаграми п'ятикомпонентної системи і її часткових підсистем виявлено специфічні особливості і вузькі місця існуючої технології перероблення руди методом хлоридного вилуговування. Проведено фізико-хімічний аналіз заходів, спрямованих на поліпшення техніко-економічних показників за рахунок попередньої шенітизації і каїнітизації лангбейніту в процесі зберігання руди в териконах. Така підготовка руди дасть змогу збільшити ступінь витягу корисних компонентів, але не усуне утворення ГЛЗ.

5. Вивчено фізико-хімічні особливості механізму і кінетики вилуговування окремих мінералів і руди насиченими розчинами натрію сульфату методом обертового диска (у вигляді спресованих таблеток солей) і методом монофракційної наважки руди у завислому шарі (у реакторі з мішалкою). Встановлено, що галіт і лангбейніт розчиняються конгруентно. Процес вилуговування розчинних компонентів руди супроводжується супутнім процесом – випаданням в осад (регенерацією) сульфатів. В одноразовому процесі ступінь витягу йонів калію та магнію становить 60 і 56 % за стехіометричної норми вилуговуючого розчину й зростає відповідно до 86 і 84 % за його 20 %-ого надлишку; для повного витягу хлоридів і повної регенерації сульфатів достатня стехіометрична норма.

6. Проведено технологічні дослідження сульфатного способу вилуговування руди в безперервному режимі. Для цього головний реакторний процес, що включає взаємозалежні стадії розчинення руди й регенерації оборотного сульфатного розчину, був представлений адекватною сукупністю окремих циклів, що слідує один за другим. Характер отриманих кінетичних кривих, що відображають хід зміни складу і маси матеріальних потоків у період пуску процесу, свідчить про можливість виходу його на сталий стаціонарний

режим, що настає після 4...5 циклу і далі зберігається незмінним. Ступінь витягу корисних компонентів з руди в безперервному процесі вилуговування оборотними розчинами на основі натрій сульфату зростає до 90 % проти 50 %, досягнутих в існуючому хлоридному способі вилуговування.

7. Розроблено новий варіант сульфатного способу вилуговування руди оборотними розчинами на основі шеніту. Він є значно кращим порівняно з першим варіантом, тому що не потребує для пуску виробничого процесу привозної сировини – натрій сульфату. Поліпшуються також техніко-економічні показники процесу, оскільки знижується кратність циркуляції внутрішніх матеріальних потоків; кількість води, внесеної із шенітовим розчином на 1 частину руди, можна знизити до 1,1 частини й менше, що дасть змогу зменшити енергетичні витрати на її випарювання у процесі подальшого перероблення одержаного хлоридно-сульфатного розсолу в товарні продукти.

8. Розроблено принципова і операторна схеми перероблення полімінеральної руди методом сульфатного вилуговування, що відображають основні стадії технологічного процесу. За експериментальними даними на сольовій, водній і натронній проекціях системи Na^+ , K^+ , Mg^{2+} // SO_4^{2-} , Cl^- , H_2O побудована робоча діаграма процесів сульфатного вилуговування руди в стаціонарному режимі. Показано специфічні особливості застосування на діаграмі правила з'єднувальної прямої і правила важеля в області надлишкового вмісту сульфатів і можливість проведення різноманітних технологічних розрахунків.

9. Розроблено апаратурно-технологічну схему головного процесу перероблення руди методом сульфатного вилуговування з використанням типових процесів і апаратів, що застосовуються під час роботи з суспензіями. Вилуговування руди в головному і репульпація технологічних суспензій в регенераційному циклах здійснюються в шнекових розчинниках і мішалках, які добре зарекомендували себе в процесі багаторічної експлуатації на діючих підприємствах. Завдяки добрим фільтраційним властивостям сульфатних суспензій замість тривалих та громіздких процесів їх розділення у відстійниках запропоновано більш інтенсивні апарати – фільтраційні та осаджувальні центрифуги. Основний продукт сульфатного вилуговування руди – хлоридно-сульфатний розсіл подають на одержання харчової кухонної солі, калійних добрив і магній хлориду випарюванням, охолодженням та кристалізацією, з максимальним використанням обладнання калійного виробництва. Побічний продукт – нерозчинений відвальний кек – переробляють в гранульовані безхлоридні калійні добрива пролонгованої дії з мікроелементами.

Отже, в роботі вирішено науково-практичне завдання удосконалення технології галургійного перероблення полімінеральних калійних руд. Розроблено новий спосіб сульфатного вилуговування руди, який в поєднанні з існуючою технологією дає змогу усунути утворення галіто-лангбейнітових відвалів та використовувати всі компоненти руди для одержання калійних добрив, харчової та технічної солі і магній хлориду. Цій спосіб придатний також для перероблення відходів, що вже накопичилися. Разом з традиційними

формами калійних добрив розширюється їх асортимент завдяки використанню залишку, що не розчинився для одержання гранульованих безхлоридних калійних добрив пролонгованої дії з мікроелементами. Впровадження способу сульфатного вилуговування дає змогу не тільки поліпшити техніко-економічні показники виробництва, але і вирішити екологічні проблеми галургійного перероблення полімінеральної руди.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Хабер М.В. Калійні добрива, стан і перспективи розвитку виробництва в Україні / М.В. Хабер, І.Ю. Костів // Хімічна промисловість України. – 2004. – № 6. – С. 5-9.
2. Марусяк Р.О. Калійні добрива України, стан і перспектива / Р.О. Марусяк // Хімічна промисловість України. – 1995. – № 2. – С. 3-9.
3. Иванов А.А. Минеральные соли в недрах земли / А.А. Иванов – М.: Недра, 1973. – 344 с.
4. Перекупко Т.В. Інтенсифікація процесів комплексної переробки полімінеральних калійних руд Прикарпаття застосуванням органічних реагентів і розчинників: автореферат дис. на здобуття наук. ступеня доктора технічних наук: 05.17.01 / Т.В. Перекупко. – Львів, 1998. – 40 с.
5. Желнин А.А. Теоретические основы и практика флотации калийных солей / А.А. Желнин – Л.: Химия, 1973. – 184 с.
6. Желнин А.А. Обогащение сернокислых калийно-магниевых руд флотацией / А.А. Желнин // Вопросы механического обогащения калийных солей: Труды ВНИИГ. – Вып. 48. – М. – Л.: Химия, 1966. – С. 72-85.
7. Титков С.Н. Обогащение калийных руд / С.Н. Титков, А.И. Мамедов, Е.И. Соловьев – М.: Недра, 1982. – 216 с.
8. Галургия. Теория и практика. / под ред. И.Д. Соколова. – Л.: Химия, 1983. – 368 с.
9. Кашкаров О.Д. Технология калийных удобрений / О.Д. Кашкаров, М.Д. Соколов – Л.: Химия, 1978. – 248 с.
10. Грабовенко В.А. Производство бесхлорных калийных удобрений / В.А. Грабовенко – Л.: Химия, 1980. – 256 с.
11. Переработка природных солей и рассолов: справочник / [Соколов И.Д., Муравьев А.В., Сафрыгин Ю.С. и др.]; под ред. И.Д. Соколова – Л.: Химия, 1985. – 208 с.
12. Позин М.Е. Технология минеральных солей. Ч. 1 / М.Е. Позин – Л.: Химия, 1974. – 191 с.
13. Технология калийных удобрений / под ред. Печковского В.В. – Минск: Высшая школа, 1978. – 304 с.
14. Здановский А.Б. Галургия / А.Б. Здановский – Л.: Химия, 1972. – 408 с.
15. Окрепкий І.М. Результати роботи калійних виробництв Прикарпаття / І.М. Окрепкий, Б.М. Яремчук, Р.О. Марусяк // Хімічна промисловість України. – 1995. – № 2. – С. 35-41.
16. Яремчук Б.М. Техніко-економічний аналіз деяких основних технологічних схем переробки полімінеральних калійних руд Прикарпаття / Б.М. Яремчук, Д.В. Гребенюк // Хімічна промисловість України. – 2001. – № 1. – С. 62-68.
17. Смирнов Е.А. Некоторые вопросы теории и практики электрического обогащения калийных руд / Е.А. Смирнов // Вопросы механического обогащения калийных солей. – М.: Химия, 1966. – С. 107-121.

18. Знехлорення калійних руд Прикарпаття та їх концентратів / І.Ф. Мулярчук та ін. // Хімічна промисловість України. – 1995. – № 2. – С. 68-70.
19. Tu MindovanTongYunging, DangJexinLaiQuochang / Влияние примесей Na^+ , Mg^{2+} на получение бесхлорного калийного удобрения взаимодействием KCl и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ // J/ ChengdutUnsv. Sci. And Technol. – 1990. – № 2. – С. 45-51.
20. Пат. 5102441 США, МКИС05D 001/02. Method of making a langbeinite slurry as a binder for MgO-containing fertilizers therefrom / Н. Ferris, J. Michael (США). – № 551551; заявл. 11.07.90; опубл. 07.04.92; НКИ 71/63. – 9 с.
21. А.с. 1357405 СССР, МКл. С 05 D 1/02, С 05 G1/10. Способ получения бесхлорного калийного удобрения / В.С. Комаров, Х.М. Александрович, И.И. Гончарик и др. (СССР). – № 3501693; заявл. 11.06.87; опубл. 07.12.87, Бюл. № 45 – 3 с.
22. Яворський В.Т. Термофосфатні технології як перспективні напрямки переробки фосфорної та калійної сировини України / В.Т. Яворський, О.В. Ковальчук, Г.Л. Зозуля // Хімічна промисловість України. – 1998. – № 1. – С. 11.
23. Костив І.Ю. Исследование и разработка технологии получения азотнокислого калия из полиминеральных руд Прикарпатья: автореф. дис. на соискание уч. степени канд. техн. наук: спец. 05.17.01 "Технология неорганических веществ" / И.Ю. Костив. – Минск, 1982. – 17 с.
24. Соколов И.Д. Растворение полигалита в водных растворах HNO_3 / И.Д. Соколов, Н.К. Андреева, Ю.С. Сафрыгин и др. // Журнал прикладной химии. – 1979. – т. 52, № 6. – С. 1397-1399.
25. А.с. № 98020607. Україна, МКИ С 05В11/00 Спосіб одержання калію азотнокислого / Л.В. Дубров, В.І. Федоров, В.І. Калініченко і ін. – Оф. Бюл. "Промислова власність"; 1999. – № 8. – С. 155.
26. А.с. № 916399. СССР, МКИ С 01 D 9/04. Способ переработки калийной полиминеральной руды / И.Ю. Костив, В.Т. Яворский, Л.А. Походенко и др. (СССР) – № 135007; заявл. 07.06.79; опубл. 30.03.81, Бюл. № 12. – 4 с.
27. А.с. № 1150224. СССР, МКИ С 01 D 9/04. Способ переработки калийной полиминеральной руды с получением нитрата калия / В.Т. Яворский, И.Ю. Костив. – № 154583; заявл. 26.01.83; опубл. 15.04.85, Бюл. № 14. – 3 с.
28. А.с. № 1117290. СССР, МКИ С 05 D 1/00. Способ получения комплексного минерального удобрения / И.Д. Соколов, Ю.С. Сафрыгин, А.В. Муравьев и др. (СССР) – № 1375321; заявл. 12.05.79; опубл. 05.07.81, Бюл. № 3. – 3 с.
29. Пат. 73601 Україна, МКИ 7С05G1/00, С05G1/00. Рідке азотно-калійне добриво / О.І. Серебряков, В.Ф. Духанін (Росія). Заявлено 03.07.2001; опубл. 15.08.2005, Бюл. № 8 (1). – 3 с.
30. Перекупко Т.В. Технологічна схема перероблення лангбейнітового концентрату у безхлоридне калійно-магнієве добриво / Т.В. Перекупко, О.М. Басіста, І.Д. Пеліньо // Збірник матеріалів IV Укр. наук-техн. конф. з технології

неорг. речовин ["Сучасні проблеми технології неорган. речовин"], (Дніпродзержинськ, 2008 р.). – Дніпродзержинськ, 2008. – С. 137-138.

31. Перекупко Т.В. Лангбейнітовий концентрат. Розчинення у водних розчинах хлоридної кислоти і перероблення у шеніт / Т.В. Перекупко // Хімічна промисловість України. – 2005. – № 6. – С. 3-7.

32. Перекупко Т.В. Кінетичні особливості розчинення лангбейнітового концентрату у водних розчинах хлоридної кислоти. / Т.В. Перекупко, К.І. Блажівський, І.Є. Максимович, Л.М. Цвігун // Вісн. Нац. ун-ту "Львів. політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосув. – 2005. – № 536. – С. 3-6.

33. Перекупко Т.В. До питання кислотного перероблення лангбейнітового концентрату у водорозчинне калійне добриво / Т.В. Перекупко, Л.М. Псюк, К.І. Блажівський, І.Є. Максимович // Вісн. Нац. ун-ту "Львів. політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосув. – 2006. – № 553. – С. 21-24.

34. Перекупко Т.В. Кінетичні закономірності розчинення лангбейнітового концентрату в розчинах хлоридної кислоти за різних гідродинамічних умов / Т.В. Перекупко, І.Є. Максимович, К.І. Блажівський, М.Ф. Кошлай // Збірник матеріалів IV Укр. наук-техн. конф. з технології неорг. речовин ["Сучасні проблеми технології неорган. речовин"], (Дніпродзержинськ, 2008 р.). – Дніпродзержинськ, 2008. – С. 135-136.

35. Перекупко Т.В. Вплив температури на кінетику розчинення лангбейнітового концентрату у розчині хлоридної кислоти / Т.В. Перекупко, М.Ф. Кошлай, І.Є. Максимович, К.І. Блажівський // Вісн. Нац. ун-ту "Львів. політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосув. – 2007. – № 590. – С. 24-27.

36. Патент України на корисну модель № 25143. Спосіб перероблення важкорозчинної калійно-магнієвої руди / В.Т. Яворський, К.І. Блажівський, Т.В. Перекупко, І.Є. Максимович, І.Ю. Костів. Заявл. 27.03.2007. Опубл. 25.07.2007. Бюлл. № 11.

37. Яворський В.Т. Важкорозчинні калійні руди. Кислотне перероблення / В.Т. Яворський, К.І. Блажівський, Т.В. Перекупко, І.Є. Максимович, П.М. Бодак // Хімічна промисловість України. – 2005. – № 2. – С. 10-14.

38. Яворський В.Т. Важкорозчинні калійні руди. Кислотне перероблення 2. Випарювання нейтралізованих розчинів / В.Т. Яворський, К.І. Блажівський, Т.В. Перекупко, І.Є. Максимович, П.М. Бодак // Хімічна промисловість України. – 2005. – № 4. – С. 7-11.

39. Перекупко Т.В. Вплив температури на технологічні показники процесу розчинення лангбейнітового концентрату в розчинах фосфатної кислоти / Т.В. Перекупко, С.О. Гнатюк // Збірник матеріалів IV Української науково-технічної конференції з технології неорганічних речовин ["Сучасні проблеми технології неорганічних речовин"], (Дніпродзержинськ, 2008 р.). – Дніпродзержинськ, 2008. – С. 131-132.

40. Перекупко Т.В. Дослідження процесу розчинення лангбейнітового концентрату у водних розчинах фосфатної кислоти / Т.В. Перекупко, К.І.

Блажівський, І.Є. Максимович, О.М. Басіста // Тези доповідей міжнародної науково-технічної конференції ["Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій"], (Харків, 27-28 травня 2008 р.). – Х.: НТУ "ХП", 2010. – С. 57-59.

41. Ниязбердева М. Разложение полигалита Калушского месторождения фосфорной кислотой / М. Ниязбердева, Е.А. Яхонтова, В.Ф. Кармышов и др. / МХТИ им. Менделеева. – М., 1976. – 15 с. – Рус. – Деп. в ВНИИТИ 27.05.76, № 1890-76.

42. Пат. 62255 Україна, МКИ 7 С 05 G 1/06, С 05 В 11/04, С 05 В 7/00. Спосіб одержання складного зрівноваженого добрива / Е.О. Карпович, В.Г. Заречний, С.В. Вакал (Україна). Заявл. 13.02.2003; Опубл. 15.03.2005. Бюлл. № 3 (1). – 2 с.

43. Перекупко Т.В. Исследование конверсии хлористого калия с сульфатом аммония в ацетон-водном растворителе / Т.В. Перекупко, А.П. Пашковский, Я.М. Бабий // Тезисы докладов XI Всесоюзной научной межвузовской конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений. – ч. I. – Новочеркасск, 1978, – С. 189-190.

44. Перекупко Т.В. Комплексна переробка рідких відходів калійних виробництв з використанням органічних розчинників / Т.В. Перекупко // Хімічна промисловість України. – 2001. – № 5. – С. 16-21.

45. Яворський В.Т. Важкорозчинні калійні руди. Комплексне перероблення / В.Т. Яворський, К.І. Блажівський, Т.В. Перекупко та ін. // Хімічна промисловість України. – 2005. – № 2. – С. 10-14.

46. А.с. 622799 СССР, МКИ С 05 D 1/02. Способ получения бесхлорного калийсодержащего удобрения / Л.А. Походенко, Т.В. Перекупко, А.П. Пашковский. (СССР). – № 2437037/23 – 26; заявл. 25.12.76; опубл. 05.09.78, Бюл. № 33.

47. Перекупко Т.В. Виділення шеніту з кислотно-сольових розчинів за допомогою ацетону / Т.В. Перекупко, І.Є. Максимович, К.І. Блажівський, І.О. Голдак // Збірник матеріалів IV Укр. наук.-техн. конференції з технології неорг. речовин ["Сучасні проблеми технології неорган. речовин"], (Дніпродзержинськ, 2008 р.). – Дніпродзержинськ, 2008. – С. 133-134.

48. Яворський В.Т. Вивчення впливу інтенсивності перемішування на кінетику розчинення хлористого натрію в ацетон-водному розчиннику / В.Т. Яворський, Т.В. Перекупко, М.І. Чернописька // Вісник Львівського політехнічного інституту, № 111. Хімія і хім. технологія. – Львів: Вища школа, 1977. – С. 80-83.

49. Хархалис Б.И. Исследование и разработка методов утилизации калия из отходов переработки полиминеральных руд Прикарпатья: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: 05.17.01 / Б.И. Хархалис. – Львів, 1981. – 20 с.

50. Перекупко Т.В. До питання перероблення полімінеральної калійної руди із застосуванням ізопропілового спирту / Т.В. Перекупко, І.Є. Максимович, Л.І. Пічка // Вісник Національного університету "Львівська

політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2005. – № 529. – С. 13-15.

51. Блажівський К.І. Застосування етанолу для висолювання сульфатних солей із хлорид-сульфатних розчинів / К.І. Блажівський, Т.В. Перекупко, І.Є. Максимович, Г.О. Брик // Збірник матеріалів IV Української науково-технічної конференції з технології неорганічних речовин ["Сучасні проблеми технології неорганічних речовин"], (Дніпродзержинськ, 2008 р.). – Дніпродзержинськ, 2008. – С. 103-104.

52. А.с. 1247375 ССРСР, МКИ С 05 D 1/02. Способ получения бесхлорного калийного удобрения / В.Т. Орлова, И.И. Гончарик, И.Н. Лепешков и Х.М. Александрович. (СССР). – № 3854141/23 – 26; заявл. 13.02.85; опубл. 30.07.86, Бюл. № 28.

53. А.с. 767028 ССРСР, МКИ С 01 D 5/02. Способ получения сульфата калия / А.А. Волков, О.Е. Соснина. (СССР). – № 2634023/23 – 26; заявл. 27.06.78; опубл. 30.09.80, Бюл. № 36.

54. Яворский В.Т. Растворимость сульфатов калия и натрия в водных растворах диэтаноламина / В.Т. Яворский, Т.В. Перекупко, А.А. Низовцева – М., 1995. – 9 с. – Деп. в ВИНТИ, № 2501 – 85.

55. Яворський В.Т. Нова технологія переробки галіто-лангбейнітового залишку виробництва калійних добрив / В.Т. Яворський, Т.В. Перекупко, Л.М. Кропивницька // Хімічна промисловість України. – 2002. – № 2. – С. 3-8.

56. Кропивницька Л.М. Одержання лангбейнітового концентрату з галіто-лангбейнітового залишку калійних руд Прикарпаття: автореферат дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.01 "Технологія неорганічних речовин" / Л.М. Кропивницька. – Львів, 2002. – 20 с.

57. Перекупко Т.В. Исследование процесса разделения смеси сульфатов калия, натрия и магния с применением алканоломинов / Т.В. Перекупко // Вестник Львов. политехн. ин-та, № 149. Химия, технология веществ и их применение. – Львов: Вища школа, 1981. – С. 99-101.

58. А.с. 1825772 ССРСР, МКИ С 05 D 1/02, 5/00. Способ получения сульфатного калийно-магниевого удобрения / В.Т. Яворский, Т.В. Перекупко, Н.И. Блаживский и др. (СССР). – № 4883842/26; заявл. 20.11.90; опубл. 07.07.93, Бюл. № 25.

59. Походенко Л.А. Исследование процессов разделения смеси сульфатов и хлоридов калия, натрия и магния с применением органических растворителей / Л.А. Походенко, И.В. Жаровский, Т.В. Перекупко. – Москва, 1975. – 12 с. – Деп. в ВИНТИ, № 1851 – 75.

60. А.с. 716979 ССРСР. Способ выделения сульфата калия из полиминеральных калийных руд / А.Б. Мазуркевич, И.В. Жаровский, В.В. Вязовов и др. – Опубл. в Б.И. 1980, № 7.

61. Блажівський К.І. Висолювання сульфатних солей із хлорид-сульфатних розчинів етанолом / К.І. Блажівський, Т.В. Перекупко, Н.Б. Дрон // Тези доповідей міжнародної науково-технічної конференції ["Сучасні проблеми

нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій"]], (Харків, 27-28 травня 2008 р.). – Х.:, НТУ "ХП", 2010. – С. 5-7.

62. А.с. 385951 СССР, МКИ С 05 D 1/04; С 01 D 5/00. Способ получения сульфата калия / Л.А. Походенко, В.Т. Яворский, Т.В. Перекупко (СССР). – № 1732580/23 – 26; заявл. 29.12.1971; опубл. 14.06.73, Бюл. № 26.

63. Лунькова Ю.Н. Производство концентрированных калийных удобрений из полиминеральных руд / Ю.Н. Лунькова, Н.В. Хабер. – К.: Техника, 1980. – 158 с.

64. Хабер М.В. Виробництво калійних добрив в державному концерні "Оріана" / М.В. Хабер, Б.І. Бойко // Хімічна промисловість України. – 1995. – № 2. – С. 9-12.

65. Гребенюк Д.В. Исследование процесса гидратации лангбейнита в растворах природных солей / Д.В. Гребенюк, Н.П. Опанасик, Н.Н. Подобайло и др. // Журнал прикладной химии. – 1985. – № 9. – С. 2118-2120.

66. Гребенюк Д.В. Кучная шенитизация лангбейнитовых руд / Д.В. Гребенюк, В.В. Вязовов, И.М. Окрепский и др. // Калийная промышленность: реф. сборник. – 1977. – вып. 4. – С. 26-28.

67. Аксельруд Г.А. Метод повышения извлечения калия из лангбейнитовых руд Предкарпатья / Г.А. Аксельруд, Д.В. Гребенюк, А.Д. Молчанов // Вестник Львов. политехн. ин-та, № 139. Химия, технология веществ и их применение. – Львов: Вища школа, 1980. – С. 93-94.

68. Гребенюк Д.В. Дослідження процесу розчинення гідратованої лангбейнітової руди / Д.В. Гребенюк, Б.М. Яремчук // Хімічна промисловість України. – 1997. – №6. – С. 43-47.

69. Гребенюк Д.В. Дослідження впливу ступеня подрібнення, часу і температури на процес гідrataції лангбейнітових руд / Д.В. Гребенюк, І.М. Окрепкий // Хімічна промисловість України. – 1997. – №6. – С. 38-42.

70. Хацевич О.М. Полімінеральні калійні руди Прикарпаття. Нова технологія переробки / О.М. Хацевич, І.Ю. Костів, М.В. Хабер // Хімічна промисловість України. – 2005. – № 4. – С. 3-7.

71. Хацевич О.М. Технологія перероблення полімінеральної калійної руди з конверсією важкорозчинних мінералів у каїніт: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: 05.17.01 / О.М. Хацевич – Івано-Франківськ, 2007. – 20 с.

72. Костів І.Ю. Дослідження технології виділення каїніту із розчинів переробки полімінеральних калійних руд / І.Ю. Костів // Хімічна промисловість України. – 1995. – № 2. – С. 50-57.

73. Костів І.Ю. Технологія виробництву очищеного каїніту на основі полімінеральної калійної руди / І.Ю. Костів, Т.В. Мазур // Хімічна промисловість України. – 2000. – № 3. – С. 3-9.

74. Яворський В.Т. Дослідження процесу конверсії природного лангбейніту і розчину $MgCl_2$ в каїніт / В.Т. Яворський, І.Ю. Костів, Т.В. Мазур // Вісник ун-ту "Львів. політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування – 1997. – № 316. – С. 128-130.

75. Мазур Т.В. Технологія комплексної переробки полімінеральних калійних руд без хлоридмагнійових відходів / Т.В. Мазур // Вісник ун-ту "Львів. політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 1997. – № 333. – С. 26-29.

76. Мазур Т.В. Кинетика реакції конверсії природного лангбейніта розчином хлориду магнію / Т.В. Мазур, І.Ю. Костів, В.Т. Яворський // Журнал прикладної хімії. – 2001. – т. 74, № 5. – С. 705-708.

77. Карпець М.В. Полімінеральні калійні руди Прикарпаття. Перероблення з розчиненням у воді / М.В. Карпець, І.Ю. Костів // Хімічна промисловість України. – 2007. – № 2. – С. 29-32.

78. Карпець М.В. Технологія безхлоридного калійно-магнієвого добрива конверсією вторинного лангбейніту у шеніт: автореферат дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.01 "Технологія неорганічних речовин" / М.В. Карпець. – Львів, 2009. – 20 с.

79. А.с. 608762 ССРСР, МКл С 01 D 5/06. Спосіб розчинення полімінеральної хлоридно-сульфатної калійної руди / О.Д. Лях, Л.В. Писарев, А.П. Рубель. (СССР). – № 2033803/23 – 26; заявл. 17.06.74; опубл. 30.05.78, Бюл. № 20.

80. Иванченко Л.В. Новый способ выщелачивания полиминеральных руд Прикарпатья насыщенным сульфатным раствором / Л.В. Иванченко, О.Д. Лях, Л.Н. Эрайзер // Труды Одесского политехнического университета. – Одесса. – 1998. – Вып. 1 (5). – С. 261-263.

81. Иванченко Л.В. Кинетика процесса выщелачивания полиминеральной руды Прикарпатья сульфатным методом / Л.В. Иванченко, Л.Н. Эрайзер, О.Д. Лях // Труды Одесского Политехнического Университета. – Одесса. – 2000. – Вып. 3 (12). – С. 188-189.

82. Иванченко Л.В. Розробка методів одержання і дослідження властивостей штучного лангбейніту / Л.В. Иванченко, Л.М. Ерайзер, І.П. Ковалевська // Вісник Львівського університету. – Львів. – 2004. – Серія хімічна. Вип. 45. – С. 17-21.

83. Ерайзер Л.М. Розробка технології комплексної переробки полімінеральних калійних руд методом сульфатного вилуговування / Л.М. Ерайзер, Л.В. Иванченко // Вісник НТУ "Харківський політехнічний інститут". Збірник наукових праць. Тематичний випуск: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Харків: НТУ "ХПІ". – 2011. – № 65. – С. 46-53.

84. Эрайзер Л.М. Фізико-хімічний аналіз процесів рудопідготовки в галургії / Л.М. Эрайзер, Л.В. Иванченко // Вопросы химии и химической технологии. – Дніпропетровськ: ДВНЗ "УДХТУ". – 2012. – № 1. – С. 142-144.

85. Эрайзер Л.Н. Исследование процесса разделения суспензий, образующихся при галургической переработке полиминеральных руд / Л.Н. Эрайзер, Л.В. Иванченко, О.Д. Лях // Современные проблемы химической технологии неорганических веществ: междунар. науч.-техн. конф., 2001 г.: сб. науч. трудов – Одесса. – 2001. – т. 2 – С. 273-275.

86. Эрайзер Л.Н. Исследование кинетики сульфатного выщелачивания методом вращающегося диска / Л.Н. Эрайзер, Л.В. Иванченко, Л.Г. Чумак // Современные проблемы химической технологии неорганических веществ: междунар. науч.-техн. конф., 2001 г.: сб. науч. трудов – Одесса. –2001. – т. 2 – С. 275-278.

87. Лях О.Д. Разработка метода комплексной переработки полиминеральных руд Прикарпатья и утилизации накопившихся отходов / О.Д. Лях, Л.Н. Эрайзер, Л.В. Иванченко, В.Я. Кожухар // XVI Українська конф. з неорганічної хімії, 2004 р.: тези допов. – Ужгород. – 2004. – С. 238-239.

88. Эрайзер Л.Н. Расчет солевого и минералогического состава полиминеральных руд и продуктов их переработки / Л.Н. Эрайзер, Л.В. Иванченко, А.Н. Селянинов // I Всеукраинская научно-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, 2006 г.: тезисы докл. – Киев. – 2006. – С. 178.

89. Эрайзер Л.Н. Определение оптимального соотношения твердой и жидкой фаз при сульфатном выщелачивании полиминеральных руд / Л.Н. Эрайзер, Л.В. Иванченко, Ю.П. Щербакова // I Всеукраинская научно-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, 2006 г.: тезисы докл. – Киев. – 2006. – С. 179.

90. Эрайзер Л.Н. Безотходный способ переработки калийно-магниевого руд Прикарпатья методом сульфатного выщелачивания / Л.Н. Эрайзер, Л.В. Иванченко, О.Д. Лях // III Українська наук.-техн. конф. з технології неорганічних речовин, 2006: тези допов. – Дніпропетровськ. – 2006. – С. 72-73.

91. Иванченко Л. Екологічні аспекти переробки полімінеральних руд Прикарпаття на калійні добрива / Л. Иванченко, Л. Ерайзер // Львівські хімічні читання – 2007: XI наук. конф.: зб. наук. праць – Львів. – 2007. – С. Т 29.

92. Ерайзер Л.М. Безвідхідна переробка калійних руд Прикарпаття та утилізація відходів / Л.М. Ерайзер, Л.В. Иванченко // Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих технологій: міжнар. наук.-техн. конф.: тези допов. – Харків. – 2010. – С. 282.

93. Ерайзер Л.М. Дослідження процесу переробки полімінеральних руд Прикарпаття на калійні добрива методом сульфатного вилуджування / Л.М. Ерайзер, Л.В. Иванченко // Сучасний університет: перспективи розвитку: міжнар. наук.-практ. конф.: зб. наук. праць – Черкаси, ЧТІ. – 2010. – С. 10-14.

94. Ерайзер Л.М. Фізико-хімічний аналіз галургійного способу переробки полімінеральних руд методом сульфатного вилуджування / Л.М. Ерайзер, Л.В. Иванченко // Сучасний університет: перспективи розвитку: міжнар. наук.-практ. конф.: зб. наук. праць – Черкаси, ЧТІ. – 2010. – С. 10-14

95. Эрайзер Л.Н. Графоаналитическое исследования сульфатного способа выщелачивания полиминеральных руд / Л.Н. Эрайзер, Л.В. Иванченко // Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем: VI Міжнар. наук.-технічна конф.: зб. наук. праць – Одеса, 2013 р. – С.239-244.

96. Эрайзер Л.Н. Физико-химический анализ шенитизации полиминеральных руд / Л.Н. Эрайзер, Л.В. Иванченко // Новітні енерго- та

ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем: VI Міжнар. наук.-технічна конф.: зб. наук. праць – Одеса, 2013 р. – С.245-241.

97. Ерайзер Л.М. Робоча діаграма вилуговування полімінеральних руд в сульфатний спосіб / Л.М. Ерайзер, Л.В. Іванченко // Праці Одеського політехн. ун-ту. – Одеса, 2013. – Вып. 3 (42). – С. 199-204.

98. Ерайзер Л.М. Графічне відображення процесів підготовки руди до галургійного перероблення. / Л.М. Ерайзер, Л.В. Іванченко // Праці Одеського політехн. ун-ту. – Одеса, 2013. – Вып. 3 (42). – С. 196-198.

99. Ерайзер Л.М. Галургійне перероблення полімінеральних калійних руд в метод сульфатного вилуговування оборотними розчинами на основі шеніту. / Л.М. Ерайзер, Л.В. Іванченко // Science and Education a New Dimension: Natural and Technical Sciences. –2014. – № 21. – С. 58-62.

100. Ерайзер Л.М. Дослідження процесу перероблення відходів калійних виробництв Прикарпаття в товарні продукти. / Л.М. Ерайзер, Л.В. Іванченко // Праці Одеського політехн. ун-ту. – Одеса, 2014. – Вып. 2 (44). – С. 171-176.

101. Патент 95089, Україна, МПК С01D 3/04. Спосіб розчинення полімінеральної хлоридно-сульфатної калійної руди сульфатним розчином / Л.М. Ерайзер, Л.В. Іванченко, Д.В. Чепурна, Д. Хан-Ака. Заявл. 23.06.2014, опубліковано 10. 12.2014, Бюл. № 23/2014.

102. Перельман Ф.М. Изображение химических систем с любым числом компонентов / Ф.М. Перельман. – М.: Наука, 1965. – 100 с.

103. Перельман Ф.М. Методы изображения многокомпонентных систем. Системы пятикомпонентные / Ф.М. Перельман. – М.: Наука, 1959. – 135 с.

104. Грабовенко В.А. Графоаналитические исследования процессов переработки полиминеральных руд / В.А. Грабовенко, Т.И. Черепанова // Химическая промышленность. – 1982. – № 9. – С. 5 – 9.

105. Грабовенко В.А. Теоретические и технологические основы переработки полиминеральных руд в бесхлорные калийные и комплексные удобрения: автореферат дис. на соискание уч. степени доктора техн. наук: спец. 05.17.01 "технология неорганических веществ" / В.А. Грабовенко. – Л., 1985. – 37 с.

106. Пельш А.Д. Квадратная диаграмма для изображения пятерной взаимной системы $\text{Na} - \text{K} - \text{Mg} \parallel \text{Cl} - \text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ / А.Д. Пельш // Методы изучения и пути использования соляных озер: труды ВНИИГ. – Вып. 24. – М. – Л.: Химия, 1952. – С. 84-92.

107. Ксендзенко В.И. Теоретические основы процессов переработки галургического сырья: учебное пособие [для студентов высших учебных заведений] / В. И. Ксендзенко, Г.Н. Кононова. – М.: Химия, 1982 – 328 с.

108. Валяшко В.М. Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем / В.М. Валяшко. – М.: Наука, 1990. – 270 с.

109. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д.А. Франк-Каменецкий. – М.: Наука, 1987. – 490 с.

110. Вигдорчик Е.М. Математическое моделирование непрерывных процессов растворения / Е.М. Вигдорчик, А.Б. Шейнин. – Л.: Химия, 1971. – 248 с.
111. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика / В.Г. Левич. – М.: Физматгиз, 1959. – 700 с.
112. Спирин Н.С. Исследование процесса растворения минеральных солей / Н.С. Спирин // Вопросы технологии переработки галургического сырья; под ред. В.В. Вязовова и О.Д. Кашкарова. – М.– Л.: Химия, 1967. – С. 10-101.
113. Здановский А.Б. Кинетика растворения природных солей в условиях вынужденной конвекции / А.Б. Здановский; под ред. В.В. Вязовова. – Л.: Госхимиздат, 1956. – 219 с.
114. Николаев А.В. Защитные пленки на слоях / А.В. Николаев. – М.– Л.: Изд-во АН СССР, 1944. – 137 с.
115. Каражанов Н.А. Основы кинетики растворения солей / Н.А. Каражанов – Алма-Ата: Наука, Казахской ССР, 1989. – 192 с.
116. Блаживський Н.И. Разработка технологии переработки галитолангбейнитового остатка после растворения полиминеральной руды Прикарпатья на комплексные удобрения: автореферат дис. на соискание уч. степени канд. техн. наук: спец. 05.17.01 "Технология неорганических веществ" / Н.И. Блаживський. – Львів, 1990. – 17 с.
117. Песков Ю.В. Вращающийся дисковый электрод / Ю.В. Песков, В.Ю. Филипповский. – М.: Наука, 1972. – 345 с.
118. Кишиневский М.Х. Кинетика массоотдачи вращающегося диска при ламинарном режиме движения / М.Х. Кишиневский, Т.Б. Денисова // ЖПХ. – 1964. – № 7. – С. 1544-1550.
119. Денисова Т.Б. Кинетика массоотдачи от вращающегося диска при турбулентном течении / Т.Б. Денисова, М.Х. Кишиневский // Процессы химической технологии. Гидродинамика, тепло- и массопередача: сб. статей под ред. М.Е. Позина. – М. – Л.: Наука, 1965. – С. 165-169.
120. Кишиневский М.Х. Тепло- и массоотдача от вращающегося диска при турбулентном течении / М.Х. Кишиневский // Процессы химической технологии: сб. статей под ред. М.Е. Позина. – М. – Л.: Наука, 1965. – С. 160-168.
121. Кричевский И.Р. Растворение твердых кислот в двойных жидких растворах в критической области / И.Р. Кричевский, Ю.В. Цеханская // Журнал физической химии. – 1959. – т. 39. – № 10. – С. 2332- 2338.
122. Кричевский И.Р. Диффузия и растворение в жидких растворах в критической области / И.Р. Кричевский, Ю.В. Цеханская // Журнал физической химии. – 1956. – т. 30. – № 10. – С. 2316- 2325.
123. Кричевский И.Р. Конвективная диффузия в жидких растворах при турбулентном режиме / И.Р. Кричевский, Ю.В. Цеханская // Доклады АН СССР. – 1958. – т. 122. – № 2. – С. 258-259.

124. Равдель А.А. Установка для исследования процесса растворения методом вращающегося диска / А.А. Равдель, Г.Н. Горелик // ЖПХ. – 1964. – № 1. – С. 65-69.

125. Товбин М. Кинетика растворения монокристаллов хлорида натрия / М. Товбин, О. Барам // Журнал физической химии. – 1949. – т. 33. – № 4. – С. 406-412.

126. Зайцев И.Д. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ / И.Д. Зайцев, Г.Г. Асеев. – М.: Химия, 1988. – 416 с.

127. Кунь Шань-шоу. Экспериментальное исследование массообмена около вращающегося диска в однородном потоке / Кунь Шань-шоу, Р. Блэкшир // Теплопередача: труды американского общества инженеров-механиков. – 1965. – № 3. – С. 116-117.

128. Здановский А.Б. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Том 2. Четырехкомпонентные и более сложные системы / А.Б. Здановский, Е.И. Ляховская, Р.Э. Шлеймович. – М. – Л.: ГНТИХЛ, 1954. – 1272 с.

ДОДАТКИ

Додаток А. Розчинність у системі Na^+ , K^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} , H_2O

Дані за розчинністю солей в даній п'ятикомпонентній системі є довідковими [128]. У довіднику приведені відношення числа молей кожної індивідуальної солі в конкретній точці до 1000 молей води. Для представлення діаграми в еквівалент-індексах необхідно зробити перерахунок за такою схемою. Довідкові дані:

Сіль	2 NaCl	2 KCl	K ₂ SO ₄	MgCl ₂	MgSO ₄
$\frac{M}{1000M\text{H}_2\text{O}}$	25,55	9,6	-	21,45	11,35

Сумарна кількість молей солей, виключаючи 2 NaCl:

$$9,6 + 21,45 + 11,35 = 42,4 \text{ моля.}$$

Еквівалент-індекс солей:

$$2 \text{ KCl} - \frac{9,6}{42,4} = 0,23$$

$$\text{MgCl}_2 - \frac{21,45}{42,4} = 0,51$$

$$\text{MgSO}_4 - \frac{11,35}{42,4} = 0,26$$

Еквівалент-індекс SO_4^{2-} : $x = 0,26$

Еквівалент-індекс Mg^{2+} : $y = 0,51 + 0,26 = 0,77$

Еквівалент-індекс Na^+ : $n = \frac{25,55}{42,4} = 0,6$

Еквівалент-індекс H_2O : $\omega = \frac{1000}{42,4} = 23,58$

Таблиця А.1 – Еквівалент-індекси насичених розчинів в вузлових точках п'ятикомпонентної системи Na^+ , K^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} , H_2O за 0, 25, 50, 75 та 100 °С

t, °С	№ точки	рідка фаза				тверда фаза
		x	y	n	ω	
0	1	0,26	0	3,71	73,53	Ga + Mi + Si
	2	0,26	0,77	0,6	23,58	Ga + Mi + Si + Sch
	3	0,11	0,9	0,12	15,72	Ga + Si + Sch + Eps
	4	0,08	0,95	0,04	13,61	Ga + Si + Kr + Eps
	5	0	0,94	0,06	14,1	Ga + Si + Kr
	6	0,33	0,84	0,47	21,14	Ga + Mi + Sch + Eps
	7	0,33	1	0,69	27,03	Ga + Mi + Eps

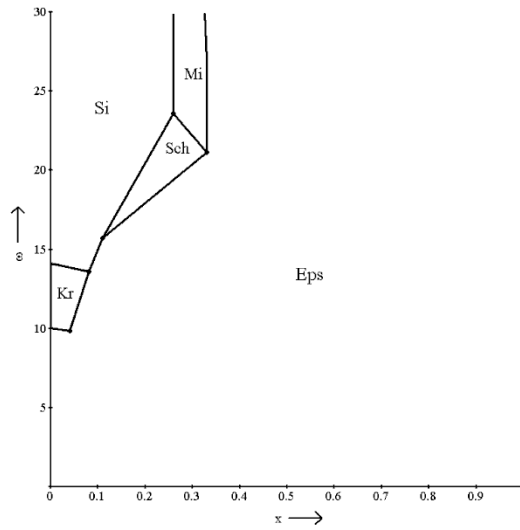
	8	0,04	1	0	9,84	Ga + Bi + Kr + Eps
	9	0	0,998	0,01	10,05	Ga + Bi + Kr
	10	0,04	1	0,01	9,91	Ga + Bi + Eps
25	11	0,22	0	2/39	49,63	Ga + Gl + Si
	12	0,22	0,21	1,73	40,32	Ga + Gl + Si
	13	0,21	0,39	1,25	32,41	Ga + Gl + Si
	14	0,23	0,57	0,79	25,25	Ga + Gl + Si
	15	0,28	0,71	0,46	19,31	Ga + Gl + Si + Sch
	16	0,26	0,74	0,36	18,33	Ga + Le + Si + Sch
	17	0,23	0,82	0,21	15,96	Ga + Le + Si
	18	0,2	0,87	0,13	14,35	Ga + Le + Si + Ka
	19	0,13	0,9	0,09	13,49	Ga + Si + Ka
	20	0,06	0,93	0,04	12,59	Ga + Si + Ka + Kr
	21	0	0,92	0,05	13	Ga + Si + Kr
	22	0,58	0	1,8	40,9	Ga + Gl + Th
	23	0,95	0,65	2,03	42,19	Ga + Gl + Th + As
	24	1	0,84	2,45	51,95	Ga + Th + As
	25	0,41	0,77	0,61	21,95	Ga + As + Sch + Gl
	26	0,4	0,79	0,55	20,73	Ga + As + Sch + Le
	27	0,28	0,89	0,15	14,61	Ga + As + Le + Eps
	28	0,27	1	0,2	16,61	Ga + As + Eps
	29	0,27	0,9	0,13	13,74	Ga + Ka + Le + Eps
	30	0,16	0,94	0,05	12,26	Ga + Ka + Sa + Eps
	31	0,14	0	0,05	12,7	Ga + Sa + Eps
	32	0,11	0,98	0,02	10,85	Ga + Sa + Ka + MgSO ₄ · 5 H ₂ O
	33	0,1	1	0,02	10,78	Ga + Sa + MgSO ₄ · 5 H ₂ O
	34	0,09	0,99	0,01	10,34	Ga + Ka + MgSO ₄ · 5 H ₂ O + MgSO ₄ · 4H ₂ O
	35	0,08	1	0,01	10,32	Ga + MgSO ₄ · H ₂ O + MgSO ₄ · 4 H ₂ O
	36	0,08	0,99	0,01	10,15	Ga + Ka + Kr + MgSO ₄ · 4H ₂ O
	37	0,05	0,997	0,003	9,31	Ga + Bi + Kr + MgSO ₄ · 4H ₂ O
	38	0	0,998	0,01	9,57	Ga + Ka + Kr
	39	0,05	1	0,01	9,32	Ga + Bi + MgSO ₄ · 4H ₂ O
	50	40	0,15	0	1,66	36,17
41		0,16	0,18	1,24	30,44	Ga + Gl + Si
42		0,19	0,35	0,91	25,48	Ga + Gl + Si
43		0,23	0,52	0,61	20,53	Ga + Gl + Si
44		0,27	0,65	0,42	17,17	Ga + Gl + Si + Le
45		0,23	0,74	0,26	15,03	Ga + Si + Le + Ka
46		0,04	0,91	0,04	11,44	Ga + Si + Ka + Kr
47		0	0,91	0,05	11,9	Ga + Si + Kr
48		0,85	0	3,92	69,44	Ga + Th + Gl

	49	0,7	0,41	2,16	44,84	Ga + Th + Gl + Va
	50	0,83	1	2,44	50,89	Ga + Th + Va
	51	0,66	0,5	1,75	37,31	Ga + Gl + Va + As
	52	0,69	1	1,83	41,84	Ga + Va + As
	53	0,44	0,7	0,69	21,44	Ga + Gl + As + Le
	54	0,31	0,81	0,27	16,79	Ga + As + Le + Lö
	55	0,21	1	0,26	15,65	Ga + As + Lö
	56	0,26	0,83	0,24	15,94	Ga + Le + Lö + La
	57	0,23	0,77	0,22	14,39	Ga + Le + La + Ka
	58	0,15	0,92	0,07	12,8	Ga + Lö + La + Ki
	59	0,16	1	0,06	12,48	Ga + Lö + Ki
	60	0,13	0,94	0,05	11,79	Ga + Ka + La + Ki
	61	0,04	0,94	0,02	10,91	Ga + Ka + Kr + Ki
	62	0,03	0,996	0,003	8,83	Ga + Bi + Kr + Ki
	63	0	0,996	0,01	8,92	Ga + Bi + Kr
	64	0,03	1	0,006	8,82	Ga + Bi + Ki
75	65	0,12	0	1,23	27,93	Ga + Gl + Si
	66	0,15	0,14	1,01	24,81	Ga + Gl + Si
	67	0,19	0,29	0,82	21,91	Ga + Gl + Si
	68	0,26	0,42	0,67	19,59	Ga + Gl + Si + La
	69	0,19	0,52	0,49	17,38	Ga + Si + La
	70	0,13	0,66	0,28	14,79	Ga + Si + La
	71	0,09	0,8	0,11	12,17	Ga + Si + La + Ka
	72	0,03	0,89	0,04	10,33	Ga + Si + Ka + Ki
	73	0,03	0,89	0,04	10,27	Ga + Si + Kr + Ki
	74	0	0,89	0,05	10,8	Ga + Si + Kr
	75	0,59	0	2,9	52,91	Ga + Th + Gl
	76	0,5	0,28	1,76	35,03	Ga + Th + Gl + Va
	77	0,8	1	3,4	66,67	Ga + Th + Va
	78	0,38	0,52	0,74	20,08	Ga + Gl + Va + Lö
	79	0,42	1	1,19	32,05	Ga + Va + Lö
	80	0,34	0,57	0,6	19,08	Ga + Gl + La + Lö
	81	0,21	0,9	0,15	14,52	Ga + La + Lö + Ki
	82	0,19	1	0,24	15,72	Ga + Lö + Ki
	83	0,07	0,9	0,05	10,8	Ga + La + Ka + Ki
	84	0,01	0,99	0,003	8,22	Ga + Kr + Bi + Ki
85	0	0,995	0,01	8,12	Ga + Kr + Bi	
86	0,1	1	0,005	8,18	Ga + Bi + Ki	
100	87	0,11	0	0,98	22,73	Ga + Gl + Si
	88	0,14	0,09	0,88	21,19	Ga + Gl + Si
	89	0,17	0,2	0,76	19,36	Ga + Gl + Si + La
	90	0,09	0,4	0,49	16,39	Ga + Si + La
	91	0,06	0,57	0,29	14,3	Ga + Si + La

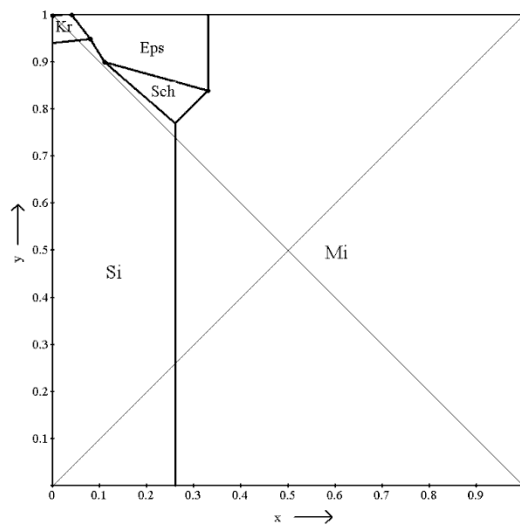
92	0,05	0,74	0,12	11,98	Ga + Si + La
93	0,03	0,88	0,05	9,51	Ga + Si + La + Ki
94	0,02	0,88	0,05	9,39	Ga + Si + Kr + Ki
95	0	0,88	0,05	9,59	Ga + Si + Kr
96	0,48	0	2,33	42,92	Ga + Th + Gl
97	0,36	0,24	1,36	23,15	Ga + Th + Gl + Va
98	1	1	6,7	116,28	Ga + Th + Va
99	0,3	0,47	0,54	17,57	Ga + Gl + Va + La
100	0,29	0,5	0,51	17,27	Ga + Va + La + Lō
101	0,38	1	1,65	38,68	Ga + Va + Lō
102	0,27	0,79	0,34	16,39	Ga + La + Lō + Ki
103	0,22	1	0,55	20,41	Ga + Lō + Ki
104	0,01	0,99	0,01	7,4	Ga + Kr + Bi + Ki
105	0	0,99	0,01	7,16	Ga + Kr + Bi
106	0,01	0,99	0,003	7,22	Ga + Bi + Ki

Ga – галіт; Si – сильвін; La – лангбейніт; Le – леоніт; Sch – шеніт; Ka – каїніт ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$); Kr – карналіт ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$); Ki – кізерит ($MgSO_4 \cdot H_2O$); Bi – бішофіт ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$); Eps – епсоміт ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$); Sa – сакііт ($MgSO_4 \cdot 6H_2O$); Lō – левеїт; Mi – мірабіліт; Th – тенардіт; As – астраханіт ($Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$); Gl – глазерит ($3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$); Va – вантгоффіт.

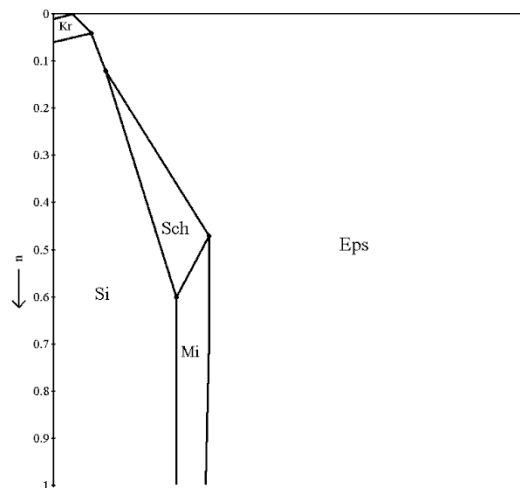
За даними табл. А.1 побудовані ізотерми п'ятикомпонентної системи K^+ , Na^+ , $Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}$, Cl^- , H_2O (рис. А.1...А.5).



а



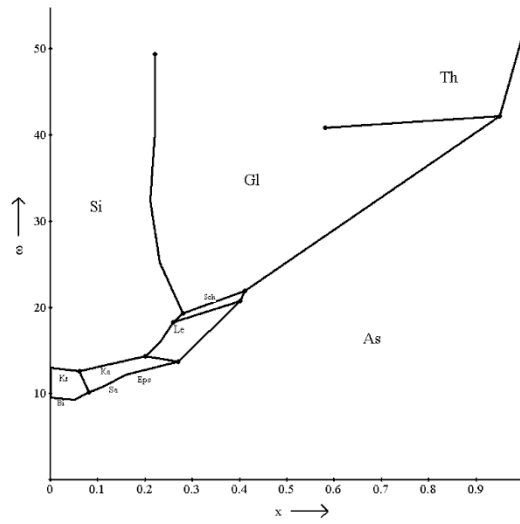
б



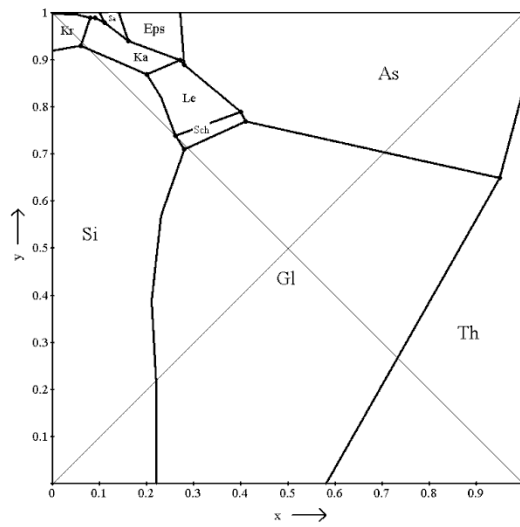
в

а – водна проекція; б – сольова проекція; в – натронна проекція.

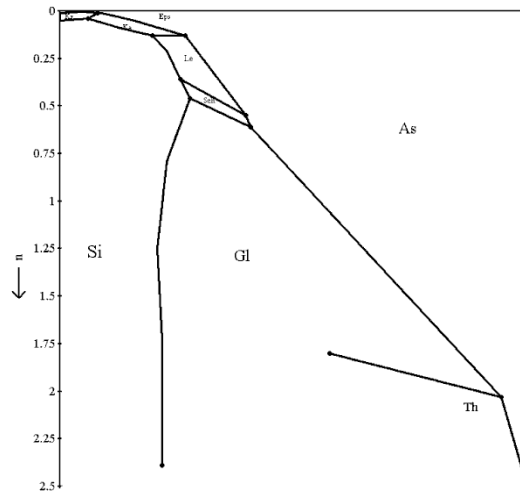
Рис. А.1 – Ізотерма розчинності за 0 °С в п'ятикомпонентній системі K^+ , Na^+ , $Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}$, Cl^- , H_2O



а



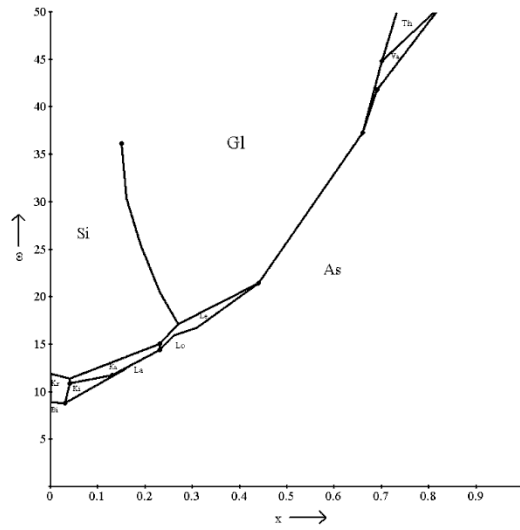
б



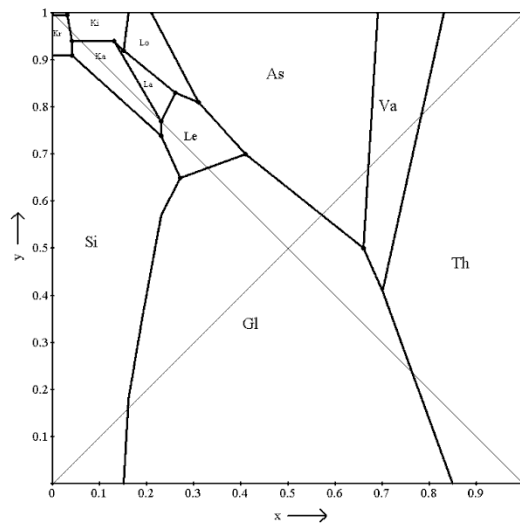
в

а – водна проекція; б – сольова проекція; в – натронна проекція.

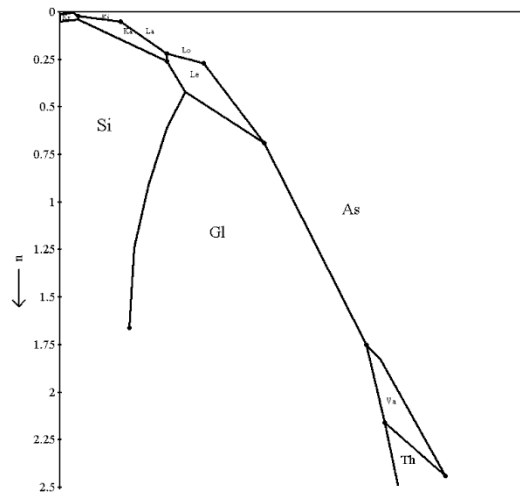
Рис. А.2 – Ізотерма розчинності за 25 °С в п'ятикомпонентній системі K^+ , Na^+ , $Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}$, Cl^- , H_2O



а

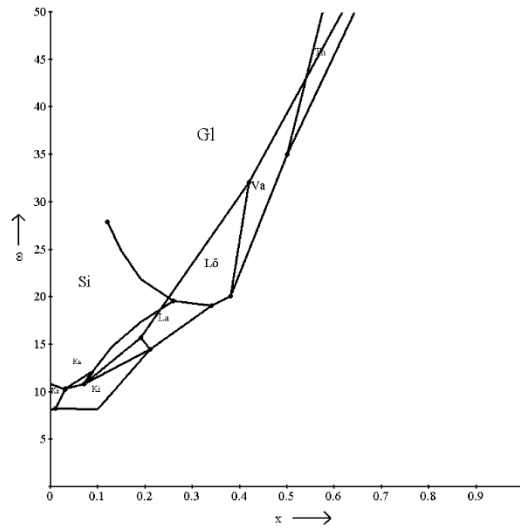


б

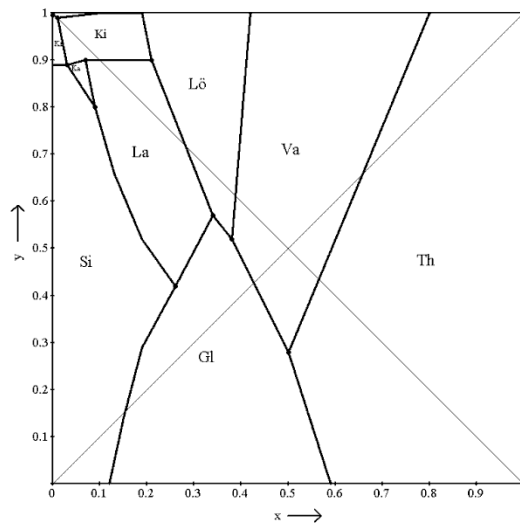


в

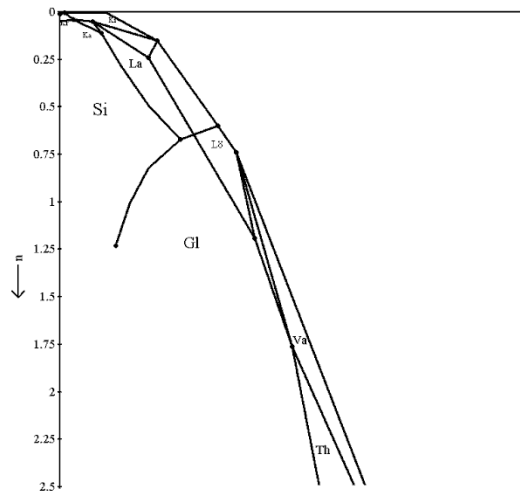
а – водна проекція; б – сольова проекція; в – натронна проекція.
 Рис. А.3 – Ізотерма розчинності за 50 °С в п'ятикомпонентній системі K^+ , Na^+ , $Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}$, Cl^- , H_2O



а



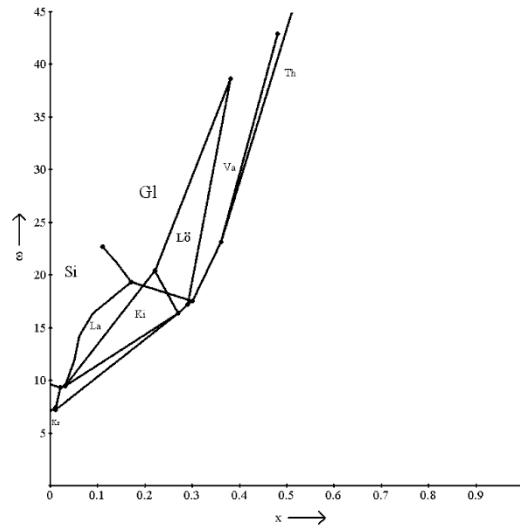
б



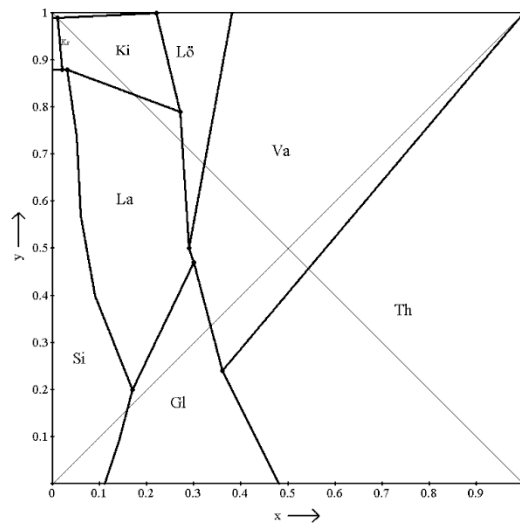
в

а – водна проекція; б – сольова проекція; в – натронна проекція.

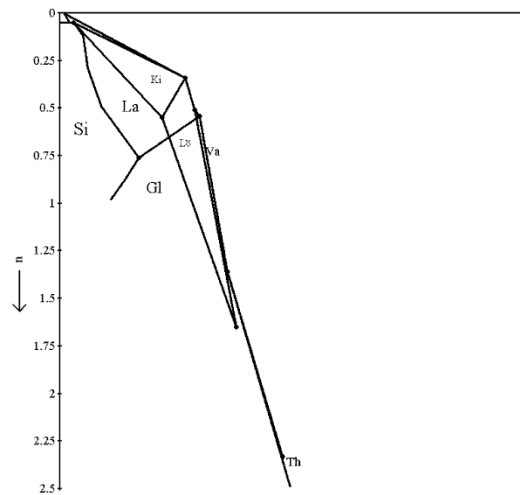
Рис. А.4 – Ізотерма розчинності за 75 °С в п'ятикомпонентній системі K^+ , Na^+ , $Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}$, Cl^- , H_2O



а



б



в

а – водна проекція; б – сольова проекція; в – натрієва проекція.

Рис. А.5 – Ізотерма розчинності за 100 °С в п'ятикомпонентній системі $K^+, Na^+, Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}, Cl^-, H_2O$

Додаток Б. Рентгенограми лангбейніту

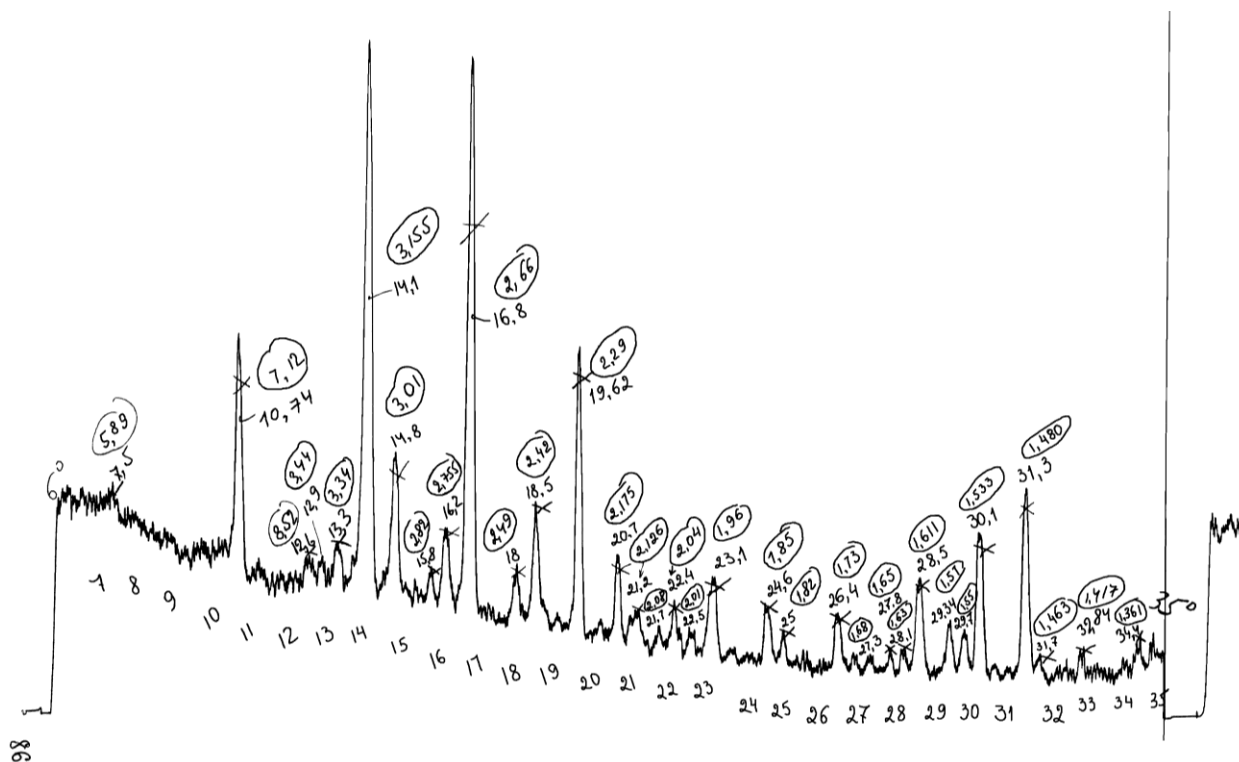


Рис. Б.1 – Рентгенограма природного лангбейніту

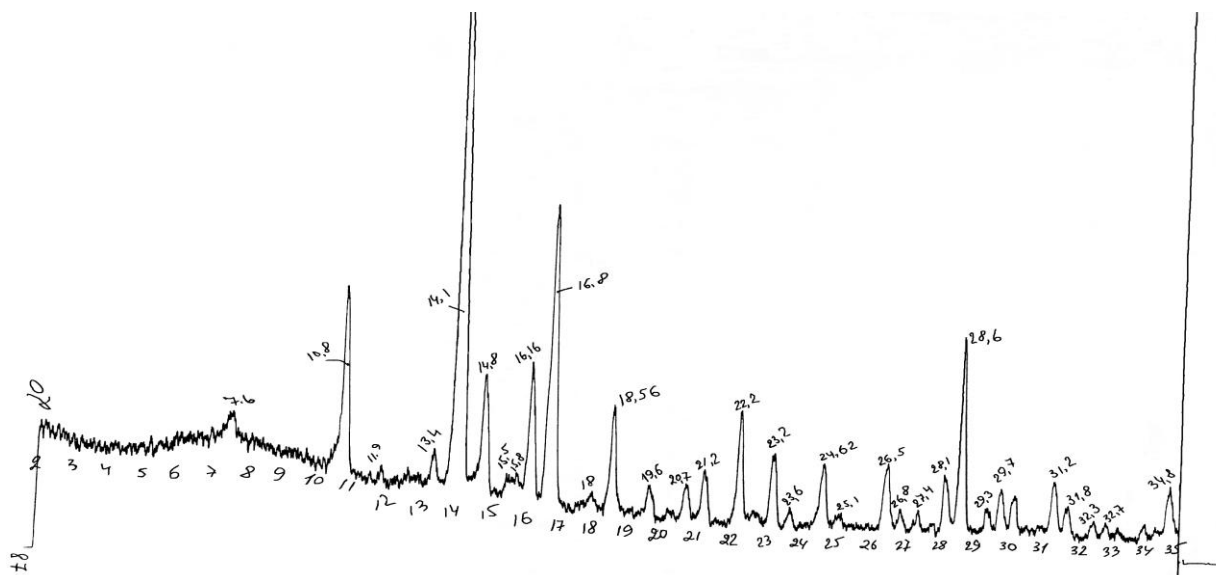


Рис. Б.2 – Рентгенограма синтезованого лангбейніту

Додаток В. Хімічний та мінералогічний склад сировини

У якості сировини використовували полімінеральну руду та галіто-лангбейнітові залишки, зразки яких здобути на Калуському концерні "Оріана". Аналіз вихідної сировини, розчинів та осадів, що утворюються у процесі галургійного перероблення полімінеральної руди проводили стандартними методами: вміст йонів K^+ – ваговим методом за допомогою натрій тетрафенілборату; вміст йонів Ca^{2+} , Mg^{2+} – комплексонометричним методом титруванням розчином трилону Б; йони SO_4^{2-} визначали об'ємним методом під час їх осадження барій хлоридом; вміст йонів Na^+ розраховували за різницею між сумою грам-еквівалентів аніонів і сумою грам-еквівалентів катіонів. Тобто:

$$\text{г-екв } Na^+ = (\text{г-екв } SO_4^{2-} + \text{г-екв } Cl^-) - (\text{г-екв } K^+ + \text{г-екв } Mg^{2+} + \text{г-екв } Ca^{2+}).$$

Одержані результати аналізу вихідних полімінеральної руди та галіто-лангбейнітового залишку наведено у табл. В.1.

Таблиця В.1 – Йонний склад руди і ГЛЗ

Сировина	Компонент, % мас.							
	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	SO_4^{2-}	Cl^-	H_2O	н.з.
ПМР	10,46	4,40	0,48	13,91	24,61	26,46	10,04	9,64
ГЛЗ	6,6	4,3	1,2	19,4	23,0	33,8	10,9	0,8

Як видно з табл. В.1, бруutto-склад галіто-лангбейнітового залишку за основними йонами дуже близький до складу полімінеральної руди. У той же час вміст йонів Na^+ і Cl^- , а також Ca^{2+} у ГЛЗ більше, а нерозчинного залишку значно менше, чим і руді.

За результатами цього аналізу можна розрахувати наближений мінеральний склад полімінеральної руди.

Для розрахунку сольового і мінерального складу сировини розроблена програма на ПЕОМ, яка теж дає змогу розрахувати еквівалент-індекси, що необхідно для графічного зображення процесу на сольовій, водній та натронній проєкціях системи. Алгоритм розрахунку наведено на рис. В.1.

У відповідності з законом Ферсмана послідовності осадження солей із морських розсолів, розрахунок починають з обчислення кількості кальцій сульфату за числом еквівалентів йонів Ca^{2+} . В залежності від кількості сульфат-іону, що залишився ($E_{SO_4^{2-}} - E_{Ca^{2+}}$), подальший розрахунок сольового складу ведуть за одним з трьох варіантів:

$$1. (E_{SO_4^{2-}} - E_{Ca^{2+}}) < E_{Mg^{2+}};$$

$$2. E_{Mg^{2+}} < (E_{SO_4^{2-}} - E_{Ca^{2+}});$$

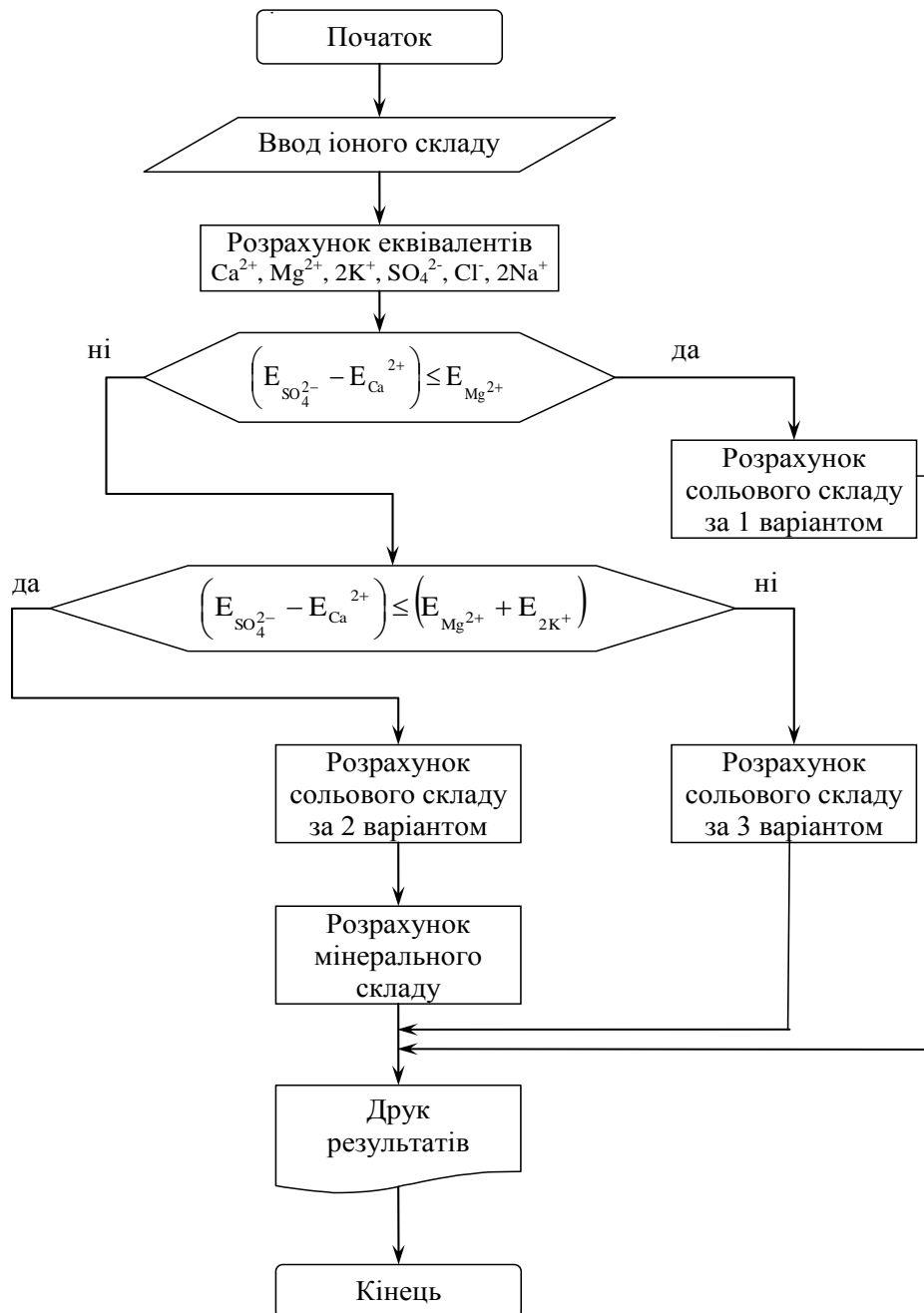


Рис. В.1 – Алгоритм розрахунку сольового та мінерального складу

$$3. (E_{\text{SO}_4^{2-}} - E_{\text{Ca}^{2+}}) > (E_{\text{Mg}^{2+}} + E_{\text{K}^+}).$$

В процесі розрахунку за першим варіантом сольовий склад такий: CaSO_4 , MgSO_4 , MgCl_2 , KCl , NaCl , що імовірно відповідає такому мінеральному складу: ангідрит, кізерит, каїніт, карналіт, бішофіт, сильвін, галіт, але розрахунок мінерального складу без імерсійного аналізу представляє значні труднощі.

Сольовий склад за другим варіантом – CaSO_4 , MgSO_4 , K_2SO_4 , KCl , NaCl – характерний для ПМР.

Сольовий склад за третім варіантом – CaSO_4 , MgSO_4 , K_2SO_4 , Na_2SO_4 , NaCl – відрізняється присутністю натрій сульфату. У даному випадку також необхідний попередній імерсійний аналіз.

Результати розрахунку наведено у табл. В.2.

Таблиця В.2 – Розрахунковий мінеральний склад руди

Мінерал	Кількість в руді, %
Галіт (NaCl)	35,38
Сильвін (KCl)	4,3
Кізерит ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	2,7
Каїніт ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	20,74
Лангбейніт ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$)	3,77
Шеніт ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	2,01
Леоніт ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	0,73
Полігаліт ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	2,89
Ангідрит (CaSO_4)	0,33
Арканіт (K_2SO_4)	3,18

Проведенні аналіз та розрахунок мінерального складу руди підтвердив, що основну масу складає галіт. Калієвмісні мінерали представлені в основному каїнітом та лангбейнітом. Хоча бруutto-состави ПМР та ГЛЗ близькі, їхній мінеральний склад відрізняється, і галіто-лагбейнітовий залишок складається з галіту та важкорозчинних мінералів.

Додаток Д. Експериментальні дані сульфатного вилуговування

Таблиця Д.1 – Експериментальні дані сульфатного вилуговування у першому циклі

Цикл № 1	Тверді матеріали				Рідкі матеріали						К _{вит} , %
	Руда	Сульфат. кек (СК)	Мулистий кек (МК)	Відвал. кек (ВК)	Вхідні			Вихідні			
					Оборотний сульфатний розчин (ОСР)	Реген. розчин (РР)	Н ₂ О	Хлоридно- сульфатний розсіл (ХСР)	Фільтрат (Ф)	Промвода (ПВ)	
Маса, г	50	62,4	34,0	21,0	106,4	43,2	65,0	94,0	111,6	38,0	
Об'єм, см ³					80	32,5	65	72,5	84,5	33	
Густина, г/см ³					1,33	1,33	1,0	1,30	1,32	1,15	
K ⁺ , %	10,46			9,90				3,35			60,2
г	5,23			2,08				3,15			
Mg ²⁺ , %	4,40			5,24				1,17			50,0
г	2,20			1,10				1,10			
Ca ²⁺ , %	0,48			1,14				0			
г	0,24			0,24				0			
Na ⁺ , %	13,91			3,81				8,94			
г	6,96			0,80				8,40			
Cl ⁻ , %	26,46			9,19				12,02			85,4
г	13,23			1,93				11,30			
SO ₄ ²⁻ , %	24,61			29,81				11,15			
г	12,30			6,26				10,48			
H ₂ O, %	10,04			17,96				63,37			
г	5,02			3,77				59,57			
н.з., %	9,64			22,95				0			
г	4,82			4,82				0			

Таблиця Д.2 – Експериментальні дані сульфатного вилуговування у другому циклі

Цикл № 2	Тверді матеріали				Рідкі матеріали						К _{вит} , %
	Руда	Сульфат. кек (СК)	Мулистий кек (МК)	Відвал. кек (ВК)	Вхідні			Вихідні			
					Оборотний сульфатний розчин (ОСР)	Реген. розчин (РР)	Н ₂ О	Хлоридно- сульфатний розсіл (ХСР)	Фільтрат (Ф)	Промвода (ПВ)	
Маса, г	50	64,8	27,8	18,2	111,6	38,0	65,0	96,8	115,0	34,6	
Об'єм, см ³					84	33	65	74	87	31	
Густина, г/см ³					1,32	1,15	1,0	1,31	1,32	1,12	
K ⁺ , %	10,46			7,64				3,97			73,42
г	5,23			1,39				3,84			
Mg ²⁺ , %	4,40			4,45				1,44			63,18
г	2,20			0,81				1,39			
Ca ²⁺ , %	0,48			1,32				0			
г	0,24			0,24				0			
Na ⁺ , %	13,91			3,72				8,03			
г	6,96			0,68				7,77			
Cl ⁻ , %	26,46			6,32				12,48			91,31
г	13,23			1,15				12,08			
SO ₄ ²⁻ , %	24,61			29,36				10,49			
г	12,30			5,34				10,16			
H ₂ O, %	10,04			20,71				63,59			
г	5,02			3,77				61,56			
н.з., %	9,64			26,48				0			
г	4,82			4,82				0			

Таблиця Д.3 – Експериментальні дані сульфатного вилуговування у третьому циклі

Цикл № 3	Тверді матеріали				Рідкі матеріали						K _{вит.} %
	Руда	Сульфат. кек (СК)	Мулистий кек (МК)	Відвал. кек (ВК)	Вхідні			Вихідні			
					Оборотний сульфатний розчин (ОСР)	Реген. розчин (РР)	H ₂ O	Хлоридно- сульфатний розсіл (ХСР)	Фільтрат (Ф)	Промвода (ПВ)	
Маса, г	50	65,4	23,6	15,4	115,0	34,6	65,0	99,6	116,4	33,2	
Об'єм, см ³					87	31	65	76	88	30,5	
Густина, г/см ³					1,32	1,12	1,0	1,31	1,32	1,09	
K ⁺ , %	10,46			4,35				4,58			87,19
г	5,23			0,67				4,56			
Mg ²⁺ , %	4,40			2,08				1,89			85,45
г	2,20			0,32				1,88			
Ca ²⁺ , %	0,48			1,56				0			
г	0,24			0,24				0			
Na ⁺ , %	13,91			3,70				6,92			
г	6,96			0,57				6,88			
Cl ⁻ , %	26,46			0,32				13,24			99,62
г	13,23			0,05				13,18			
SO ₄ ²⁻ , %	24,61			18,83				9,64			
г	12,30			2,90				9,59			
H ₂ O, %	10,04			37,86				63,73			
г	5,02			5,83				63,42			
н.з., %	9,64			31,30				0			
г	4,82			4,82				0			

Таблиця Д.4 – Експериментальні дані сульфатного вилуговування у четвертому циклі

Цикл № 4	Тверді матеріали				Рідкі матеріали						К _{вит} , %
	Руда	Сульфат. кек (СК)	Мулистий кек (МК)	Відвал. кек (ВК)	Вхідні			Вихідні			
					Оборотний сульфатний розчин (ОСР)	Реген. розчин (РР)	H ₂ O	Хлоридно- сульфатний розсіл (ХСР)	Фільтрат (Ф)	Промвода (ПВ)	
Маса, г	50	64,9	19,7	13,5	116,4	33,2	65,0	101,5	118,4	31,2	
Об'єм, см ³					88	30,5	65	77,5	89,5	30	
Густина, г/см ³					1,32	1,09	1,0	1,31	1,32	1,04	
K ⁺ , %	10,46			5,11				4,48			86,81
г	5,23			0,69				4,54			
Mg ²⁺ , %	4,40			2,22				1,87			86,36
г	2,20			0,30				1,90			
Ca ²⁺ , %	0,48			1,78				0			
г	0,24			0,24				0			
Na ⁺ , %	13,91			0,96				6,73			
г	6,96			0,13				6,83			
Cl ⁻ , %	26,46			0,22				13,00			99,77
г	13,23			0,03				13,20			
SO ₄ ²⁻ , %	24,61			20,01				9,46			
г	12,30			2,70				9,60			
H ₂ O, %	10,04			34,00				64,46			
г	5,02			4,59				65,43			
н.з., %	9,64			35,70				0			
г	4,82			4,82				0			

Таблиця Д.5 – Експериментальні дані сульфатного вилуговування у п'ятому циклі

Цикл № 5	Тверді матеріали				Рідкі матеріали						К _{вит.} %
	Руда	Сульфат. кек (СК)	Мулистий кек (МК)	Відвал. кек (ВК)	Вхідні			Вихідні			
					Оборотний сульфатний розчин (ОСР)	Реген. розчин (РР)	Н ₂ O	Хлоридно- сульфатний розсіл (ХСР)	Фільтрат (Ф)	Промвода (ПВ)	
Маса, г	50	66,6	19,4	13,2	118,4	31,5	65,0	101,8	118,4	31,2	
Об'єм, см ³					89,5	31,5	65	77,5	89,5	30	
Густина, г/см ³					1,32	1,05	1,0	1,31	1,32	1,04	
K ⁺ , %	10,46			4,77				4,52	1,54	0,58	87,95
г	5,23			0,63				4,60	1,82	0,18	
Mg ²⁺ , %	4,40			2,12				1,89	0,77	0,29	87,27
г	2,20			0,28				1,92	0,91	0,09	
Ca ²⁺ , %	0,48			1,82				0	0	0	
г	0,24			0,24				0	0	0	
Na ⁺ , %	13,91			1,33				6,66	8,32	2,98	
г	6,96			0,18				6,78	9,85	0,93	
Cl ⁻ , %	26,46			0,23				12,97	3,29	0,61	99,77
г	13,23			0,03				13,20	3,90	0,19	
SO ₄ ²⁻ , %	24,61			20,95				9,36	17,83	7,21	
г	12,30			2,76				9,54	21,11	2,25	
H ₂ O, %	10,04			32,27				64,60	68,25	88,33	
г	5,02			4,26				65,76	80,81	27,56	
н.з., %	9,64			36,51				0	0	0	
г	4,82			4,82				0	0	0	

Додаток Е. Приклад розрахунку еквівалент-індексів точки

Таблиця Е.1 – Склад хлоридно-сульфатного розсолу

Компонент	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O
Маса, г	9,2	3,84	13,56	26,40	19,08	131,52

Кількість йонів Cl⁻, пов'язаних з йонами Na⁺: $\frac{13,56 \cdot 35,5}{23} = 20,93$ г.

Кількість грам-еквівалентів йонів:

$$2K^+ - 9,2/78 = 0,1179;$$

$$Mg^{2+} - 3,84/24 = 0,1600;$$

$$2Cl^- - (26,4 - 20,93)/71 = 0,0770;$$

$$SO_4^{2-} - 19,08/96 = 0,1988;$$

$$H_2O - 131,52/18 = 7,3067;$$

$$2 Na^+ - 13,56/46 = 0,2948.$$

$$2K^+ + Mg^{2+} = 0,1179 + 0,1600 = 0,2779.$$

$$\text{Еквівалент-індекс } SO_4^{2-}: x = 0,1988/0,2779 = 0,72;$$

$$\text{Еквівалент-індекс } Mg^{2+}: y = 0,1600/0,2779 = 0,58;$$

$$\text{Еквівалент-індекс } Na^+: n = 0,2948/0,2779 = 1,06;$$

$$\text{Еквівалент-індекс } H_2O: w = 7,3067/0,2779 = 26,29;$$

$$\text{Еквівалент-індекс } Cl^-: u = 1 - 0,72 = 0,28;$$

$$\text{Еквівалент-індекс } K^+: z = 1 - 0,58 = 0,42.$$

Додаток Ж. Експериментальні дані шенітового вилуговування

Таблиця Ж.1 – Експериментальні дані шенітового вилуговування у першому циклі

Цикл № 1	Тверді матеріали				Рідкі матеріали						К _{вит} , %
					Вхідні			Вихідні			
	Руда	Сульфат. кек (СК)	Мулистий кек (МК)	Відвал. кек (ВК)	Оборотний сульфатний розчин (ОСР)	Реген. розчин (РР)	Н ₂ О	Хлоридно- сульфатний розсіл (ХСР)	Фільтрат (Ф)	Промвода (ПВ)	
Маса, г	50	50,5	25,6	18,2	130,8	53,1	65,0	130,3	118,0	32,4	
Об'єм, см ³					98	40	65	98	89	29,5	
Густина, г/см ³					1,33	1,33	1,0	1,33	1,32	1,10	
K ⁺ , %	10,46			9,23				5,87			146,3
г	5,23			1,68				7,65			
Mg ²⁺ , %	4,40			4,51				2,21			130,9
г	2,20			0,82				2,88			
Ca ²⁺ , %	0,48			1,32				0			
г	0,24			0,24				0			
Na ⁺ , %	13,91			4,67				4,69			87,79
г	6,96			0,85				6,11			
Cl, %	26,46			7,20				9,15			90,10
г	13,23			1,31				11,92			
SO ₄ ²⁻ , %	24,61			32,31				15,96			169,0
г	12,30			5,88				20,79			
H ₂ O, %	10,04			14,28				62,12			
г	5,02			2,60				80,95			
н.з., %	9,64			26,48				0			
г	4,82			4,82				0			

Таблиця Ж.2 – Експериментальні дані шенітового вилуговування у другому циклі

Цикл № 2	Тверді матеріали				Рідкі матеріали						К _{вит} , %
	Руда	Сульфат. кек (СК)	Мулистий кек (МК)	Відвал. кек (ВК)	Вхідні			Вихідні			
					Оборотний сульфатний розчин (ОСР)	Реген. розчин (РР)	Н ₂ О	Хлоридно- сульфатний розсіл (ХСР)	Фільтрат (Ф)	Промвода (ПВ)	
Маса, г	50	49,8	18,1	15,5	118,0	32,4	65,0	118,2	104,1	27,6	
Об'єм, см ³					89	29,5	65	89	79	26,5	
Густина, г/см ³					1,32	1,10	1,0	1,32	1,32	1,04	
K ⁺ , %	10,46			7,22				5,01			113,9
г	5,23			1,12				5,92			
Mg ²⁺ , %	4,40			3,35				2,08			111,8
г	2,20			0,52				2,46			
Ca ²⁺ , %	0,48			1,55				0			
г	0,24			0,24				0			
Na ⁺ , %	13,91			1,74				5,66			96,12
г	6,96			0,27				6,69			
Cl ⁻ , %	26,46			2,71				10,84			96,83
г	13,23			0,42				12,81			
SO ₄ ²⁻ , %	24,61			25,87				14,38			138,2
г	12,30			4,01				17,00			
H ₂ O, %	10,04			26,46				62,03			
г	5,02			4,10				73,32			
н.з., %	9,64			31,10				0			
г	4,82			4,82				0			

Таблиця Ж.3 – Експериментальні дані шенітового вилуговування у третьому циклі

Цикл № 3	Тверді матеріали				Рідкі матеріали						К _{вит} , %
	Руда	Сульфат. кек (СК)	Мулистий кек (МК)	Відвал. кек (ВК)	Вхідні			Вихідні			
					Оборотний сульфатний розчин (ОСР)	Реген. розчин (РР)	Н ₂ О	Хлоридно- сульфатний розсіл (ХСР)	Фільтрат (Ф)	Промвода (ПВ)	
Маса, г	50	44,6	15,4	13,6	104,1	27,6	65,0	109,5	96,8	26,8	
Об'єм, см ³					79	26,5	65	83	73,5	26	
Густина, г/см ³					1,32	1,04	1,0	1,32	1,32	1,03	
K ⁺ , %	10,46			4,26				4,69			98,28
г	5,23			0,58				5,14			
Mg ²⁺ , %	4,40			2,28				1,92			95,45
г	2,20			0,31				2,10			
Ca ²⁺ , %	0,48			1,76				0			
г	0,24			0,24				0			
Na ⁺ , %	13,91			0,07				6,35			99,86
г	6,96			0,01				6,95			
Cl ⁻ , %	26,46			0,15				12,05			99,92
г	13,23			0,02				13,20			
SO ₄ ²⁻ , %	24,61			19,12				13,35			118,8
г	12,30			2,60				14,62			
H ₂ O, %	10,04			36,91				61,63			
г	5,02			5,02				67,49			
н.з., %	9,64			35,44				0			
г	4,82			4,82				0			

Таблиця Ж.4 – Експериментальні дані шенітового вилуговування у четвертому циклі

Цикл № 4	Тверді матеріали				Рідкі матеріали						К _{вит} , %
	Руда	Сульфат. кек (СК)	Мулистий кек (МК)	Відвал. кек (ВК)	Вхідні			Вихідні			
					Оборотний сульфатний розчин (ОСР)	Реген. розчин (РР)	Н ₂ О	Хлоридно- сульфатний розсіл (ХСР)	Фільтрат (Ф)	Промвода (ПВ)	
Маса, г	50	42,1	14,3	12,5	96,8	26,8	65,0	104,7	94,6	26,8	
Об'єм, см ³					73,5	26	65	80	71,5	26	
Густина, г/см ³					1,32	1,03	1,0	1,31	1,32	1,03	
K ⁺ , %	10,46			4,16				4,50			90,06
г	5,23			0,52				4,71			
Mg ²⁺ , %	4,40			2,24				1,83			87,27
г	2,20			0,28				1,92			
Ca ²⁺ , %	0,48			1,92				0			
г	0,24			0,24				0			
Na ⁺ , %	13,91			0,12				6,64			99,86
г	6,96			0,01				6,95			
Cl ⁻ , %	26,46			0,08				12,63			99,92
г	13,23			0,01				13,22			
SO ₄ ²⁻ , %	24,61			18,60				9,52			81,06
г	12,30			2,33				9,97			
H ₂ O, %	10,04			34,32				64,88			
г	5,02			4,29				67,93			
н.з., %	9,64			38,56				0			
г	4,82			4,82				0			

Таблиця Ж.5 – Експериментальні дані шенітового вилуговування у п'ятому циклі

Цикл № 5	Тверді матеріали				Рідкі матеріали						К _{вит} , %
	Руда	Сульфат. кек (СК)	Мулистий кек (МК)	Відвал. кек (ВК)	Вхідні			Вихідні			
					Оборотний сульфатний розчин (ОСР)	Реген. розчин (РР)	Н ₂ О	Хлоридно- сульфатний розсіл (ХСР)	Фільтрат (Ф)	Промвода (ПВ)	
Маса, г	50	42,1	14,3	12,5	94,6	26,8	65,0	102,5	94,6	26,8	
Об'єм, см ³					71,5	26	65	78	71,5	26	
Густина, г/см ³					1,32	1,03	1,0	1,31	1,32	1,03	
K ⁺ , %	10,46			4,16				4,60	3,99	0,93	90,06
г	5,23			0,52				4,71	3,77	0,25	
Mg ²⁺ , %	4,40			2,24				1,87	1,97	0,49	87,27
г	2,20			0,28				1,92	1,86	0,13	
Ca ²⁺ , %	0,48			1,92				0	0	0	
г	0,24			0,24				0	0	0	
Na ⁺ , %	13,91			0,12				6,77	2,83	0,49	99,86
г	6,96			0,01				6,95	2,67	0,13	
Cl ⁻ , %	26,46			0,08				12,90	3,48	0,63	99,92
г	13,23			0,01				13,22	3,29	0,17	
SO ₄ ²⁻ , %	24,61			18,60				9,74	13,89	3,25	81,06
г	12,30			2,33				9,97	13,14	0,87	
H ₂ O, %	10,04			34,32				64,12	73,84	94,21	
г	5,02			4,29				65,73	69,87	25,25	
н.з., %	9,64			38,56				0	0	0	
г	4,82			4,82				0	0	0	

Додаток 3. Еквівалент-індекси продуктів шенітового вилуговування

Таблиця 3.1 – Еквівалент-індекси продуктів, що утворюються в процесі вилуговуванні руди розчином шеніту

Найменування потоку	Еквівалент-індекси					
	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	H ₂ O
	x	u	y	z	n	w
Хлоридно-сульфатний розсіл	0,74	0,26	0,57	0,43	1,07	26,0
Оборотний розчин	1,09	-0,09	0,62	0,38	0,46	30,83
Сульфатний кек	1,08	-0,08	0,62	0,38	0,41	3,53
Мулистий кек	1,01	-0,01	0,63	0,37	0,12	9,36
Відвальний кек	0,99	0,01	0,64	0,36	0,02	13,02
Промивна вода	1,05	-0,05	0,63	0,37	0,33	163,12
Руда	0,77	0,23	0,58	0,42	0,95	1,76
Вода	-	-	-	-	-	∞

Таблиця 3.2 – Еквівалент-індекси точок розгалуження в процесах змішування-розділення в процесі вилуговуванні руди розчинами шеніту

Стадія	Продукти змішування	Продукти розділення	Точка розгалуження				
			Номер на діагр.	Індекси			
				x	y	n	w
Вилуговування	Руда	ХСР	1	0,91	0,59	0,74	14,62
	ОСР	СК					
Приготовлення регенер. розчину	ПВ	РР	4	1,05	0,63	0,33	421,51
	Вода						
Регенерація	СК	МК	2	1,07	0,62	0,40	27,05
	РР	ОСР					
Промивка	МК	ВК	3	1,01	0,63	0,12	61,00
	Вода	ПВ					
Сумарний процес	Руда	ХСР	5	0,77	0,58	0,95	24,51
	Вода	ВК					

Додаток II. Експериментальні і розрахункові дані фільтрації хлоридного та сульфатного кеків

Таблиця II.1 – Експериментальні і розрахункові дані фільтрації хлоридного кеку

$l \cdot 10^3, \text{ м}$	$\Delta P, \text{ Па}$	$V \cdot 10^6, \text{ м}^3$	$\tau_{\phi}, \text{ с}$	$\omega \cdot 10^8, \text{ м}^3/\text{с}$	$R_{oc}, \text{ м}^{-1}$
7,0	784,532	25,0	14563	0,172	32,04
	1569,064		7287,0	0,343	64,08
	3138,128		3642,0	0,686	128,16
	784,532	12,5	7281,0	0,172	32,04
	1569,064		3646,0	0,343	64,08
	3138,128		1824,0	0,683	128,16
3,5	784,532	25,0	7283,0	0,343	64,08
	1569,064		3643,0	0,686	128,16
	3138,128		1823,0	1,370	256,32
	784,532	12,5	3646,0	0,343	64,08
	1569,064		1824,0	0,685	128,16
	3138,128		914,0	1,368	256,32
10,5	784,532	25,0	21854	0,114	21,36
	1569,064		10929	0,229	42,72
	3138,128		5465,0	0,457	85,44
	784,532	12,5	10927	0,114	21,36
	1569,064		5469,0	0,229	42,72
	3138,128		2736,0	0,457	85,44

Таблиця И.2 – Експериментальні і розрахункові дані фільтрації сульфатного кеку

$l \cdot 10^3, \text{ м}$	$\Delta P, \text{ Па}$	$V \cdot 10^6, \text{ м}^3$	$\tau_{\phi}, \text{ с}$	$\omega \cdot 10^8, \text{ м}^3/\text{с}$	R_{oc}
8,0	784,532	25,0	5354,0	0,467	28,035
	1569,064		2677,0	0,934	56,07
	3138,128		1338,5	1,868	112,14
	784,532	12,5	2677,0	0,467	28,035
	1569,064		1341,0	0,932	56,07
	3138,128		670,0	1,866	112,14
4,0	784,532	25,0	2676,0	0,934	56,07
	1569,064		1337,0	1,870	112,14
	3138,128		671,0	3,726	224,28
	784,532	12,5	1340,0	0,933	56,07
	1569,064		668,0	1,870	112,14
	3138,128		332,0	3,765	224,28
12,0	784,532	25,0	8033,0	0,311	18,69
	1569,064		4016,0	0,623	37,38
	3138,128		2006,0	1,246	74,76
	784,532	12,5	4015,0	0,311	18,69
	1569,064		2006,0	0,623	37,38
	3138,128		1002,0	1,248	74,76