УДК 631.833.2

Л.М. Ерайзер, д-р техн. наук, проф.,
Л.В. Іванченко, канд. техн. наук,
Одес. нац. політехн. ун-т

РОБОЧА ДІАГРАМА ВИЛУГОВУВАННЯ ПОЛІМІНЕРАЛЬНИХ РУД В СУЛЬФАТНИЙ СПОСІБ

Л.М. Ерайзер, Л.В. Іванченко. Робоча діаграма вилуговування полімінеральних руд в сульфатний спосіб. Новий спосіб сульфатного вилуговування полімінеральних руд дає змогу здійснювати комплексне безвідхідне перероблення сировини на відміну від загальноприйнятої технології хлоридного вилуговування. Узагальнено результати нової технології за допомогою методу фізико-хімічного аналізу процесу в п'ятикомпонентній водно-сольовій системі K^+ , Na^+ , Mg^{2+} // SO_4^{2-} , Cl^- , H_2O .

Ключові слова: полімінеральна калійна руда, сульфатне вилуговування, комплексне перероблення.

Л.Н. Эрайзер, Л.В. Иванченко. Рабочая диаграмма выщелачивания полиминеральных руд сульфатным способом. Новый способ сульфатного выщелачивания полиминеральных руд позволяет осуществлять комплексную безотходную переработку сырья в отличие от общепринятой технологии хлоридного выщелачивания. Обобщены результаты новой технологии с помощью метода физико-химического анализа процесса в пятикомпонентной водно-солевой системе K^+ , Na^+ , Mg^{2+} // SO_4^{2-} , Cl^- , H_2O .

Ключевые слова: полиминеральная калийная руда, сульфатное выщелачивание, комплексная переработка.

L.N. Erayzer, L.V. Ivanchenko. Operating flow chart of polymineral ore leaching by the sulphate method. The new method of sulphate leaching of polymineral ores allows for complex waste-free processing of raw materials, in contrast to the conventional technology of chloride leaching. The results of the new technology using the method of physical-chemical analysis in the five-component water-salt system K^+ , Na^+ , Mg^{2+} // SO_4^{2-} , Cl^- , H_2O are summarized.

Keywords: polymineral potash ore, sulphate leaching, complex processing.

Полімінеральні руди (ПМР) Прикарпаття, що містять у своєму складі більше двох десятків мінералів і належать до системи K^+ , Na^+ , Mg^{2+} // SO_4^{2-} , Cl^- , H_2O , служать сировиною для виробництва безхлоридних калійних добрив та інших корисних продуктів. Відмінною їх особливістю порівняно з аналогічними зарубіжними родовищами є строкатість мінералогічного складу та надзвичайно високий вміст мулисто-піскової фракції — до 20 %. Сумарний вміст калію, що входить до складу різних мінералів, невеликий — 10...14 % в перерахунку на K_2O , вміст основного мінералу галіту досягає 30...40 % $NaCl$. Всі ці чинники суттєво ускладнюють перероблення руди. Разом з тим, наявність такої багатой сировинної бази дає змогу одержувати широкий асортимент товарної продукції.

За існуючою галургійною технологією вилуговування калієвмісних мінералів здійснюють з подрібненої руди вибірково оборотними розчинами, насиченими натрію хлоридом, з таким розрахунком, щоб залишити основну масу галіту у відвалі та вивести його разом з мулисто-пісковою фракцією з системи у голові процесу [1]. Концентрований луг після очищення від глинистого та сольового шламу піддають селективній кристалізації, чергуючи процеси випарювання-охолодження, і одержують товарні продукти — калію сульфат, калімагnezію, кухонну сіль харчову і технічну, магнезію хлорид для електролізу та ін.

Ступінь витягу корисних компонентів з руди в луги за існуючою технологією невеликий і зазвичай не перевищує 50...60 %. Значна частина калію залишається у вигляді важкорозчинних мінералів лангбейніту та полігаліту у відвалі разом з галітом. Це не тільки призводить до втрат цінної сировини, але і є потенційно небезпечним з екологічної точки зору.

Спосіб сульфатного вилуговування на відміну від традиційної технології хлоридного вилуговування передбачає витяг з руди всіх розчинних мінералів, в тому числі і галіту [2]. Це досягається завдяки принципово іншій організації головного реакторного процесу. Сутність спо-

собу полягає в тому, що вилуговування руди сульфатними розчинами супроводжується конверсійним процесом — переходом у розчин хлоридів з одночасним випаданням в осад сульфатів:

де $\text{Me} — \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}$.

Разом з сульфатами осаджуються дрібнодисперсні глинисті і мулисті частинки, що полегшує розподілення технологічних суспензій.

Схема сульфатного вилуговування включає дві основні стадії: власно вилуговування руди 1 оборотними сульфатними розчинами (ОСР) і стадію регенерації сульфатів 2 (рис. 1). Регенерація полягає в розчиненні сульфатного кека (СК), що утворився після вилуговування руди балансовою кількістю води, що надходить з розчином регенерації (РР). Остаточне вилучення сульфатів відбувається на стадії 3 відмивання мулистого кека (МК). Промивні води (ПВ) змішуються на стадії 4 з чистою водою (відповідно 40 і 60 % від балансу), утворюючи регенераційний розчин. Хлоридно-сульфатний розсіл (ХСР) спрямовують на перероблення в цільові продукти. Відмитий мулистий кек (МК) містить важкорозчинні калійні мінерали, але не містить галіту і може використовуватися як бесхлоридне калійне добриво пролонгованої дії.

Рис. 1. Схема вилуговування ПМР сульфатними розчинами

Традиційна технологія хлоридного вилуговування добре вивчена за допомогою методу фізико-хімічного аналізу системи $\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}$. Для сульфатного методу вилуговування такий аналіз відсутній. З цією метою проведено оброблення експериментальних даних, одержаних в процесі сульфатного вилуговування типової каїніто-лангбейніто-сильвінової руди такого іонного складу: $\text{K}^+ — 10,46$; $\text{Mg}^{2+} — 4,40$; $\text{Ca}^{2+} — 0,48$; $\text{Na}^+ — 13,91$; $\text{SO}_4^{2-} — 24,61$; $\text{Cl}^- — 26,46$; $\text{H}_2\text{O} — 10,04$ мас. %, нерозчинний залишок — 9,64 мас. %. Методика експеримен-

ту детально описана [2, 3]. Для пуску процесу в першому циклі на вилуговування подавали насичений розчин натрію сульфату, взятий в нормі 120 % від стехіометричної кількості, що розрахована за рівнянням (1). Тривалість вилуговування становила 30 хв, температура 70 °С. На регенерацію сульфатного розчину надавали надлишок води з розрахунку 1,3 мас. частини на 1 мас. частину руди. Після виходу на стаціонарний режим визначали іонний склад та масу потоків.

Для побудови робочої діаграми та проведення на ній графоаналітичних розрахунків результати аналізу названих потоків перераховували в еквівалент-індекси за загальноприйнятою методикою — як відношення еквівалентів даного компонента до суми еквівалентів калію і магнію [4, 5], у тому числі:

$$x = \frac{E_{\text{SO}_4^{2-}}}{E_{\text{K}^+} + E_{\text{Mg}^{2+}}}; \quad (2)$$

$$y = \frac{E_{\text{Mg}^{2+}}}{E_{\text{K}^+} + E_{\text{Mg}^{2+}}}; \quad (3)$$

$$n = \frac{E_{\text{Na}^+}}{E_{\text{K}^+} + E_{\text{Mg}^{2+}}}; \quad (4)$$

$$w = \frac{E_{\text{H}_2\text{O}}}{E_{\text{K}^+} + E_{\text{Mg}^{2+}}}, \quad (5)$$

де x, y, n, w — еквівалент-індекси іонів SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Na^+ та води, відповідно.

Потім на сольову ($x - y$), водну ($x - w$) та натронну ($x - n$) проекції діаграми системи K^+ , Na^+ , Mg^{2+} // SO_4^{2-} , Cl^- , H_2O нанесено фігуративні точки складів матеріальних потоків (рис. 2). З'єднавши попарно на робочій діаграмі, точки (затушовані) відповідних вхідних і вихідних потоків (правило з'єднувальної прямої), визначаємо фігуративні точки перетинів (не затушовані). Вони відповідають стадіям сульфатного процесу, позначених тими ж цифрами на схемі (див. рисунок 1).

Як видно з рисунку 2, основні побудови робочого процесу на сольовій проекції виходять за межі квадратної діаграми, де еквівалент-індекс сульфат-іона $x > 1$. Це пояснюється тим, що значення еквівалент-індексів розраховано згідно з формальним їх визначенням, як це прийнято в технології хлоридного вилуговування, але відображають специфіку сульфатного вилуговування в умовах надмірного вмісту сульфат-іона. Однак, можна показати, що для сольової та для натронної проекцій залишаються справедливими обидва правила — і правило з'єднувальної прямої, і правило важеля. Кажуть, що такі діаграми мають повну баріцентричність. На водній проекції ($x - w$) фігуративна точка води видалена в нескінченність. Тому для процесів, пов'язаних з використанням чистої води, таких як промивання мулистого кеку, приготування регенеруючого розчину та сумарний процес вилуговування, для цих процесів залишається справедливим правило з'єднувальної прямої (з'єднувальні паралельні осі w); правило важеля тут незастосовне. Тобто стосовно трьох названих процесів водна проекція має часткову баріцентричність.

Отже, загальноприйняті правила графічного відображення галургійних процесів перероблення ПМР на діаграмі п'ятикомпонентної системи K^+ , Na^+ , Mg^{2+} // SO_4^{2-} , Cl^- , H_2O зберігають свою наукову і практичну цінність і для сульфатного способу вилуговування руди. Це дає змогу вирішувати найрізноманітніші технологічні завдання.

З урахуванням особливостей робочої діаграми проведено графоаналітичний розрахунок узагальненого матеріального балансу процесу сульфатного вилуговування руди. Ефективність сульфатного вилуговування в цілому як головного процесу комплексного перероблення руди оцінювали, виходячи з показників хлоридно-сульфатного розсолу і відвального кеку — тих напівпродуктів, які підлягають подальшому переробленню в цільові продукти.

Рис. 2. Робоча діаграма процесу вилугування руди розчином натрію сульфату:
водна проекція (а); сольова проекція (б); натронна проекція (в)

Основний показник — коефіцієнт витягу — розраховували як відношення маси даного компонента в хлоридно-сульфатному розчині до його маси у вихідній руді. Для калію і магнію

він становить відповідно 90 і 88 %. Настільки високі значення коефіцієнтів витягу корисних компонентів у порівнянні з традиційною технологією хлоридного вилуговування пояснюються більш високою розчинювальною ємністю сульфатного розчину і збільшенням поверхні розділу фаз внаслідок розсіпання зерен руди в процесі сульфатного вилуговування на дрібний кристали окремих мінералів, що спостерігалось експериментально. Коефіцієнти витягу іонів хлору і натрію в розсіл ще вище і наближаються до 100 %, що підтверджується майже повною їх відсутністю в твердому залишку — відвальному кекі. Другий напівпродукт — відвальний кек — містить до 13 % K_2O від його кількості в руді у вигляді важкорозчинних калійних мінералів та піщово-мулистий залишок, що містить мікроелементи.

Результати експериментальних і графоаналітичних досліджень сульфатного методу вилуговування свідчать про можливість організації комплексного безвідходного перероблення полімінеральної руди. У відповідності з розробленою схемою одержаний в процесі вилуговування хлоридно-сульфатний розсіл переробляють в товарні продукти за звичайною технологією з максимальним використанням існуючого обладнання. Відвальний кек після гранулювання і сушіння служить бесхлоридним калійним добривом пролонгованої дії з мікроелементами [6]. Ця схема придатна також для утилізації вже накопичених техногенно небезпечних багатотоннажних галіто-лангбейнітових відвалів.

Впровадження способу сульфатного вилуговування дасть змогу не тільки поліпшити техніко-економічні показники виробництва, але і вирішити екологічні проблеми галургійного перероблення полімінеральної руди.

Література

1. Лунькова, Ю.Н. Производство концентрированных калийных удобрений из полиминеральных руд / Ю.Н. Лунькова, Н.В. Хабер. — К.: Техника, 1980. — 158 с.
2. Иванченко, Л.В. Новый способ выщелачивания полиминеральных руд Прикарпатья насыщенными сульфатными растворами / Л.В. Иванченко, О.Д. Лях, Л.Н. Эрайзер // Тр. Одес. политехн. ун-та. — Одесса, 1998. — Вып. 1(5). — С. 261 — 263.
3. Эрайзер, Л.М. Безвідхідна переробка калійних руд Прикарпаття та утилізація відходів / Л.М. Эрайзер, Л.В. Иванченко // Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих екологічно орієнтованих технологій: міжнар. наук.-техн. конф.: тези допов. — Харків, 2010. — С. 282.
4. Кашкаров, О.Д. Технология калийных удобрений / О.Д. Кашкаров, М.Д. Соколов. — Л.: Химия, 1978. — 248 с.
5. Грабовенко, В.А. Производство бесхлорных калийных удобрений / В.А. Грабовенко. — Л.: Химия, 1980. — 256 с.
6. Эрайзер, Л.М. Розробка технології комплексної переробки полімінеральних калійних руд методом сульфатного вилуговування / Л.М. Эрайзер, Л.В. Иванченко // Вісн. НТУ “Харків. політехн. ін-т”. Зб. наук. пр. Темат. вип.: Хімія, хім. технологія та екологія. — Харків: НТУ “ХПІ”, 2011. — № 65. — С. 46 — 53.

References

1. Lun'kova, Yu.N. Proizvodstvo kontsentrirrovannykh kaliynykh udobreniy iz polimineralnykh rud [Production of concentrated potassium fertilizers from polymineral ores] / Yu.N. Lun'kova, N.V. Khaber. — Kyiv, 1980. — 158 p.
2. Ivanchenko, L.V. Novyy sposob vyshchelachivaniya polimineralnykh rud Prikarpat'ya nasyshchennym sul'fatnym rastvorom [A new way of leaching polymineral ores of Subcarpathia with a sulphate solution] / L.V. Ivanchenko, O.D. Lyakh, L.N. Erayzer // Trudy Odesskogo politekhnicheskogo universiteta [Proc. of Odessa Polytech. Univ.]. — Odessa. — 1998. — Vol. 1 (5). — pp. 261 — 263.
3. Eraizer, L.M. Bezvidkhdna pererobka kaliynykh rud Prykarpattia ta utylizatsiia vidkhdov [Waste-free processing of Subcarpathian potassium ores and recycling of wastes] / L.M. Eraizer, L.V. Ivanchenko // Suchasni problemy nano-, enerho- ta resursozberihaiuchykh i ekolohichno oriietovanykh tekhnolohii:

- mizhnar. nauk.-tekhn. konf.: tezy dopov. [Contemporary problems of nano-, energy- and resource-saving and environmentally oriented technologies: Intern. Sci.-Tech. Conf.: abstracts] — Kharkiv, 2010. — p. 282.
4. Kashkarov, O.D. Tekhnologiya kaliynykh udobreniy [Technology of potassium fertilizers] / O.D. Kashkarov, M.D. Sokolov. — St.-Petersburg, 1978. — 248 p.
 5. Grabovenko, V.A. Proizvodstvo beskhlornykh kaliynykh udobreniy [Production of chlorine-free potassium fertilizers] / V.A. Grabovenko. — St.-Petersburg, 1980. — 256 p.
 6. Eraizer, L.M. Rozrobka tekhnolohii kompleksnoi pererobky polimineralnykh kaliynykh rud meto-dom sulfatnoho vyluhovuvannia [Development of the technology for complex processing of polymineral potassium ores by the sulphate leaching method] // L.M. Eraizer, L.V. Ivanchenko // Visn. NTU "Kharkiv. politekhn. in-t". Zb. nauk. pr. Temat. vyp.: Khimiia, khim. tekhnolohiia ta ekolohiia [Herald of the NTU "Kharkiv Polytechnic Institute". Coll. Sci. Papers. Subject issue: Chemistry, Chemical Technology and Ecology]. — Kharkiv. — 2011. — # 65 — pp. 46 — 53.

Рецензент д-р техн. наук, проф. Одес. нац. політехн ун-ту Кожухар В.Я.

Надійшла до редакції 18 жовтня 2013 р.