

XІМІЯ
XІМТЕХНОЛОГІЯ
CHEMISTRY
CHEMICAL ENGINEERING

УДК 631.833.2

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

**ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ВІДХОДІВ
КАЛІЙНИХ ВИРОБНИЦТВ ПРИКАРПАТТЯ
В ТОВАРНІ ПРОДУКТИ**

Вступ. Кризова ситуація в калійній промисловості України призвела до різкого зменшення обсягів внесення калійних добрив. Для підтримання на належному рівні врожайності та якості сільськогосподарської продукції і уникнення деградації земель Україна вимушена в найближчі роки імпортувати сотні тисяч тонн калійних добрив. Водночас у Прикарпатті розташоване одне з найбільших у світі родовищ полімінеральних калійних руд та потужна виробнича база для їх перероблення на безхлоридні калійні добрива у Калуші та Стебнику. Однак, перероблення руди на цих підприємствах в даний час не здійснюється. Це пов'язано в тому числі із недосконалістю, складністю та енерговитратністю галургійної технології перероблення руди в так званий спосіб хлоридного вилуговування, яку використовували.

Аналіз останніх досліджень та публікацій, представлених в науково-технічній літературі щодо мінерального складу калієвмісних руд Прикарпаття та способів їхнього перероблення, показав принципову неможливість забезпечення безвідхідності хлоридного метода вилуговування полімінеральних руд (ПМР) Прикарпаття [1, 2]. За цією технологією ступінь витягу калію і переходу його в цільовий продукт невелика через наявність в сировині важкорозчинних калійних мінералів — лангбейніту, полігаліту та ін. Близько 50 % калію залишається у вигляді цих мінералів в осаді, який утворює разом з натрієм хлоридом і піськово-глинистою фракцією багатотоннажні відходи — так званий галіто-лангбейнітовий залишок (ГЛЗ), тому іонний склад цього залишку практично ідентичний складу руди. За час роботи калійних підприємств 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 р., коли унаслідок прориву греблі на Стебницькому заводі сталося скидання хвостосховища в р. Дністер. На даний час цей відхід не переробляється.

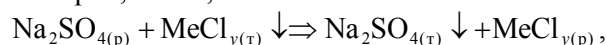
Тим часом, кожен компонент ГЛЗ окремо міг би з успіхом бути використаний в народному господарстві: галіт — для виробництва кухонної солі харчових сортів, або у виробництві каль-

DOI 10.15276/opu.2.44.2014.29

© Л.В. Іванченко, Л.М. Ерайзер, 2014

цинованої соди; лангбейніт і полігаліт — для виробництва калійно-магнієвих добрив пролонгованої дії. Нарешті, глинистий мул є цінним джерелом мікроелементів. Все це свідчить про важливість і актуальність розроблення безвідходного способу перероблення ПМР та утилізації накопиченого ГЛЗ.

Вдалим рішенням цього завдання, на наш погляд, може бути запропонований раніше [1] та успішно апробований [2, 3] так званий метод сульфатного вилуговування. Суть методу полягає у вилуговуванні руди або ГЛЗ розчинами, насиченими за натрій сульфатом. При цьому відбувається конверсійний процес — перехід в розчин хлоридів, який супроводжується випаданням в осад натрій сульфату, оскільки в присутності хлор-іону розчинність його пригнічується за будь-якої комбінації іонів натрію, калію, магнію:



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

Разом з натрій сульфатом осаджуються дрібнодисперсні глинисті та мулисті частинки, які стають центрами кристалізації, що полегшує розділення технологічних суспензій. Відфільтрований чистий розсіл відводять з головного циклу та переробляють в товарні продукти за звичайною технологією. Залишок на фільтрі — сульфатний кек — двічі послідовно обробляють балансовою кількістю води для регенерації оборотного сульфатного розчину і направляють на вилуговування нових порцій руди. Відмитий мулистий кек виводять з процесу у вигляді відвального кека. Останній містить невилучені з руди важкорозчинні калієвмісні мінерали, але не містить галіту, і може служити безхлоридним калійно-магнієвим добривом, як це запропоновано в новій технологічній схемі перероблення ПМР методом сульфатного вилуговування [2].

Норма сульфатного розчину, що подається на вилуговування, його склад і походження визначають, в сукупності з іншими параметрами, експлуатаційні властивості пульпи під час її перероблення і, зрештою, — ефективність всього технологічного процесу. Рациональний вибір сукупності цих параметрів визначатиме, перш за все, такі найважливіші технологічні показники, як швидкість і повноту витягу корисних компонентів, достатню рухливість пульпи, її здатність вільно перетікати в каскаді реакторів, що залежить переважно від співвідношення твердої і рідкої фаз.

Метою дослідження є встановлення оптимальної норми сульфатного розчину, що подається на вилуговування полімінеральної руди або галіто-лангбейнітового залишку, що забезпечує комплексне перероблення сировини.

Викладення основного матеріалу. Дослідження проведені на модельних зразках, що є сумішшю галіту і лангбейніту, взятих в рівних частинах, оскільки ці два мінерали складають найбільшу частину ГЛЗ. Іонний склад модельної суміші: K^+ — 9,42; Mg^{2+} — 5,80; Na^+ — 19,65; Cl^- — 30,35; SO_4^{2-} — 34,78 мас. %. Вилуговування зразків проведені насиченим розчином натрій сульфату за температури 35 °С. Концентрація розчину у всіх дослідах є однаковою і рівною 33% Na_2SO_4 . Норма розчину розрахована, виходячи із співвідношення іонів Cl^- та SO_4^{2-} відповідно в зразку ГЛЗ і в сульфатному розчині. Стехіометрична норма n натрій сульфату

$$n = \frac{\text{Cl}^- \cdot 142}{35,5} \cdot \left[\frac{\text{м.ч. Na}_2\text{SO}_4}{100 \text{ м.ч. ГЛЗ}} \right],$$

де Cl^- — вміст хлор-іону в ГЛЗ, мас. %;

142; 35,5 — відповідно молекулярна маса натрій сульфату і хлору, г/моль.

Практична норма N натрій сульфату

$$N = n \cdot k,$$

де n — стехіометрична норма натрій сульфату;

k — коефіцієнт надлишку (недостачі) натрій сульфату порівняно із стехіометрією.

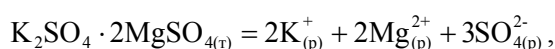
Всього проведено 3 серії дослідів за значень k , рівних 0,8, 1,0 та 1,8, тобто за норми натрій сульфату 80 %, 100 % і 180 % від стехіометричної. Досліди проведені в термостірованому

реакторі ємністю 275 см³, забезпеченим лопатевою мішалкою. Геометричні симплекси реактора відповідають промисловим. З урахуванням обмеженого об'єму лабораторного реактора маса всієї реакційної суміші не перевищувала 150 г. Сольова маса реакційної суміші, що складається з суми мас окремих іонів, знаходилася в межах 50...100 г, залежно від норми розчину.

Порядок проведення дослідів. У реактор завантажували розрахункові кількості реагентів і через певні проміжки часу від початку досліду з пульпи поступово відбирали 5...7 проб рідкої фази для аналізу. Проби аналізували на вміст кожного іона. За результатами аналізу складали рівняння матеріального балансу, з яких розраховували масу та склад осаду і масу рідкої фази у момент відбору проби та їх співвідношення Т:Р. Коефіцієнт витягу іонів в розчин визначали як відношення маси кожного іона в рідкій фазі до загальної його маси в реакційній суміші.

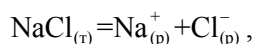
Результати. Аналітичні і розрахункові результати проведених досліджень сульфатного вилугування дали змогу виявити важливі особливості цього процесу, а саме:

— так як коефіцієнти витягу калію і магнію за кожної норми вилугувуючого розчину, як виявилось, практично співпадали, то це дало підставу стверджувати, що лангбейніт в прийнятих умовах дослідів розчиняється конгруентно:



оскільки цей мінерал є єдиним джерелом надходження іонів K⁺ і Mg²⁺ в рідку фазу. До того ж, мольне співвідношення K:Mg²⁺ в рідкій фазі в межах погрешностей аналізу становить 1:1. Звідси випливає, що за інших рівних умов коефіцієнти витягу іона SO₄²⁻ і всієї подвійної солі також повинні бути однаковими і такими, як для K⁺ і Mg²⁺;

— галіт в процесі розчинення також цілком (конгруентно) переходить в розчин:



тому доцільно прийняти, що коефіцієнти витягу в розчин іону Na⁺ і всього галіту є такими ж, як для іону хлору;

— співвідношення Т:Р в пульпі, збільшуючись з ростом норми сульфатного розчину, залишається практично постійним в процесі вилугування і становить відповідно 1:1,5; 1:2,1 та 1:3,3, що пояснюється, очевидно, приблизно однаковою масою хлоридів, що переходять в розчин, і випадаючих в осад сульфатів. З ростом Т:Р в'язкість пульпи дещо зростає, але вона зберігає плинність за всіх норм вилугувуючого розчину.

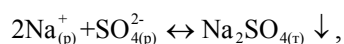
В табл. 1 наведені усереднені значення коефіцієнтів витягу лангбейніту і галіту та утворюючих їх іонів за різних норм вилугувуючого розчину.

Таблиця 1

Коефіцієнти витягу лангбейніту (La) і галіту (Ga) за різних норм вилугувуючого розчину

Мінерал	Позначення коефіцієнту витягу	Тривалість вилугування, хв.					
		3	8	13	20	30	60
Норма вилугувуючого 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 вилугувуючого 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 вилугувуючого 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

Процеси розчинення галіту та лангбейніту супроводжуються супутнім процесом висолювання натрій сульфату із розчину:



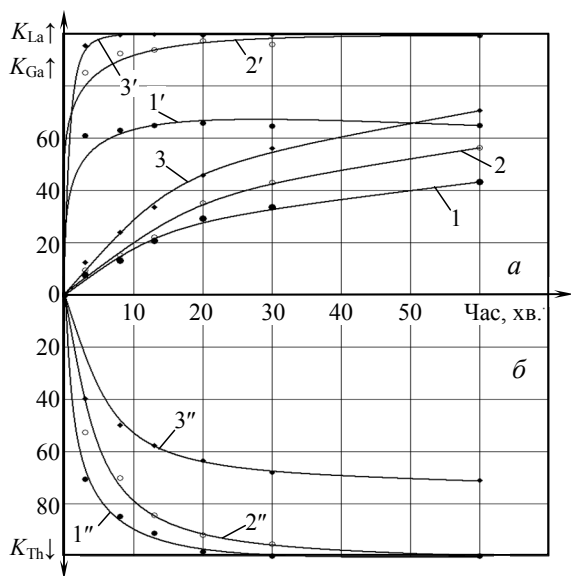
який приєднується до ще нерозчиненого до цього моменту залишку зразка ГЛЗ. Коефіцієнт осадження натрій сульфату знаходили як відношення маси осадженої з рідкої фази солі до внесеної її кількості з початковим вилугувуючим розчином. Результати розрахунків наведені в табл. 2. У зв'язку з тим, що в умовах дослідів натрій сульфат виділяється в осад у вигляді безводної солі, в позначенні коефіцієнта осадження вказано мінералогічну назву — тенардит.

Таблиця 2

Значення коефіцієнтів осадження натрій сульфату (тенардиту Th)

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

На рисунку наведено графічне узагальнення залежностей коефіцієнтів витягу лангбейніту і галіту в рідку фазу і коефіцієнта осадження натрій сульфату від тривалості процесу за різних норм вилугувуючого розчину.



Залежність коефіцієнтів витягу (а) та коефіцієнту осадження (б) від тривалості процесу вилугування для: лангбейніту при $n = 80\%$ (1), при $n = 100\%$ (2), при $n = 180\%$ (3); для галіту при $n = 80\%$ (1'), при $n = 100\%$ (2'), при $n = 180\%$ (3'); для натрій сульфату при $n = 80\%$ (1''), при $n = 100\%$ (2''), при $n = 180\%$ (3'')

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

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

Вплив норми на ступінь осадження натрій сульфату протилежний: чим менше норма, тим вище коефіцієнт осадження. З рис. 1, б видно, що за мінімальної норми коефіцієнт осадження зростає найшвидше і досягає 100 %; за стехіометричної норми також досягається повне осадження натрій сульфату. За надмірної норми $n = 180\%$ коефіцієнт осадження становить приблизно 70 %, тобто близько 30 % натрій сульфату від введеної його кількості залишається в рідкій фазі пульпи.

Висновки. Одержані результати свідчать про доцільність застосування стехіометричної норми вилуговуючого сульфатного розчину, яка забезпечує повний витяг галіту в рідку фазу і повну регенерацію натрій сульфату. При цьому зберігається стабільність гідродинамічного режиму в реакторі, оскільки співвідношення твердої та рідкої фаз в пульпі та її в'язкість в ході процесу практично не змінюються. Реалізація способу сульфатного вилуговування дасть змогу переробити накопичені тверді відходи калійних виробництв і виключити утворення нових відходів в процесі перероблення свіжої полімінеральної руди.

Література

1. Иванченко, Л.В. Новый способ выщелачивания полиминеральных руд Прикарпатья насыщенным сульфатным раствором / Л.В. Иванченко, О.Д. Лях, Л.Н. Эрайзер // Пр. Одес. політехн. ун-ту. — 1998. — Вип. 1(5). — С. 261 — 263.
2. Ерайзер, Л.М. Розробка технології комплексної переробки полімінеральних калійних руд методом сульфатного вилуговування / Л.М. Ерайзер, Л.В. Иванченко // Вісн. НТУ “ХПІ”. Тематичний випуск: Хімія, хімічна технологія та екологія. — 2011. — № 65. — С. 57 — 65.
3. Ерайзер, Л.М. Галургійне перероблення полімінеральних калійних руд в метод сульфатного вилуговування оборотними розчинами на основі шеніту / Л.М. Ерайзер, Л.В. Иванченко // Science and Education a New Dimension, Natural and Technical Sciences, II(3). — 2014. — Issue 21. — PP. 58 — 62.

References

1. Ivanchenko, L.V., Lyah, O.D. and Erayzer, L.N. (1998). The new method of leaching Pricarpathia polymineral ores by saturated sulphate solutions. *Odes'kyi Politechnichnyi Universytet. Pratsi*, 1, 261-263.
2. Erayzer, L.M. and Ivanchenko, L.V. (2011). Development of technology of complex processing of potash polymineral ores by method of sulfate leaching. *Herald of the National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute": Chemistry, Chemical Technology and Ecology*, 65, 57-65.
3. Eraizer, L.N. and Ivanchenko, L.V. (2014). Halurgical processing of potash polymineral ores by a method of sulfate leaching of circulating solutions based on shenit. *Science and Education a New Dimension, Natural and Technical Sciences, II(3)*, 21, 58-62.

АНОТАЦІЯ / АННОТАЦИЯ / ABSTRACT

Л.В. Иванченко, Л.М. Ерайзер. Дослідження процесу перероблення відходів калійних виробництв Прикарпаття в товарні продукти. Існуюча технологія виробництва калійних добрив, яка ґрунтується на вилуговуванні полімінеральних руд хлоридними розчинами, неминуче супроводжується утворенням багатотоннажних відходів, з якими втрачається до 50 % важкорозчинних калійних та ін. мінералів. Розроблений циклічний спосіб вилуговування руди сульфатними розчинами дає змогу здійснювати комплексне перероблення руди в товарні продукти з використанням всіх її компонентів. Результати технологічних досліджень, проведених на модельних зразках галіто-лангбейнітового залишку, свідчать про доцільність застосування стехіометричної норми вилуговуючого сульфатного розчину, яка достатня для повного витягу в рідку фазу розчинних мінералів і забезпечує повну регенерацію сульфатного розчину, який повертається на вилуговування. При цьому зберігається стабільність гідродинамічного режиму. Реалізація способу сульфатного вилуговування дасть змогу переробити накопичені тверді відходи калійних виробництв і виключити утворення нових відходів в процесі перероблення свіжої полімінеральної руди.

Ключові слова: полімінеральна калійна руда, галіто-лангбейнітовий залишок, сульфатне вилуговування.

Л.В. Иванченко, Л.Н. Эрайзер. Исследование процесса переработки отходов калийных производств Прикарпатья в товарные продукты. Существующая технология производства калийных удобрений, основанная на выщелачивании полиминеральных руд хлоридными растворами, неизбежно сопровождается образованием много-тоннажных отходов, с которыми теряется до 50 % труднорастворимых калийных и др. минералов. Разработанный циклический способ выщелачивания руды сульфатными растворами позволяет осуществлять комплексную переработку руды в товарные продукты с использованием всех ее компонентов. Результаты технологических исследований, проведенных на модельных образцах галито-лангбейнитового остатка, свидетельствуют о целесообразности применения стехиометрической нормы выщелачивающего сульфатного раствора, которая достаточна для полного извлечения в жидкую фазу растворимых минералов и обеспечивает полную регенерацию сульфатного раствора, возвращаемого на выщелачивание. При этом сохраняется стабильность гидродинамического режима. Реализация

способа сульфатного выщелачивания позволит переработать накопленные твердые отходы калийных производств и исключить образование новых отходов при переработке свежей полиминеральной руды.

Ключевые слова: полиминеральная калийная руда, галито-лангбейнитовый остаток, сульфатное выщелачивание.

L.V. Ivanchenko, L.M. Erayzer. Investigating the process of Prikarpattyа potash production plants' waste recycling into marketable products. The existing technology of potash fertilizer production based on the polymineral ores leaching with chloride solutions is inevitably accompanied by the large-tonnage wastes accumulation, with the loss of up to 50% of low-soluble potassium and other minerals. The developed cyclic process of ore leaching with sulphate solutions provides opportunities for an integrated processing of ore into marketable products using all ore's components. The results of production researches on model samples of halite-langbeinite residue give evidence of the appropriateness of applying the stoichiometric normal value of the leaching sulphate solution, which, on the one hand, is sufficient for dissolved minerals complete to the liquid phase and on other does provide a complete recovery of the sulphate solution returned to the leaching process. This maintains the hydrodynamic regime stability. The implementation of the sulphate leaching technology allows to recycle the accumulated solid waste of potash production and to eliminate new waste formation in the processing of freshly mined polymineral ore.

Keywords: polymineral potash ore, halite-langbeinite residue, sulphate leaching.

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

Надійшла до редакції 9 жовтня 2014 р.