

$P_{CO_2} = 2,026$ МПа, то для їхнього осмислення й пояснення необхідне залучення методів фізико-хімічного аналізу для уточнення фазового складу зразків карбонізованих флюсів.

У цілому, як показали результати аналізів, карбонізацію флюсів, як за підвищеними тисками, так і за тиском діоксиду вуглецю 0,1013 МПа, варто визнати ефективним шляхом зниження їх вологопоглинальної здатності.

Список літератури: 1. *Новохатский И.А.* Водород в процессах электрошлакового переплава сталей: [монографія] / [И.А. Новохатский, В.Я. Кожухарь, О.Н. Романов, В.В. Брем]. – Одесса: Астропринт, 1997. – 212 с. 2. *Брем В.В.* Фізико-хімічні властивості наплавлених флюсів: [монографія] / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, Ю.М. Єнутатов. – Одеса: Екологія, 2005. – 108 с. 3. *Брем В.В.* Розчинність водню у фторидно-оксидних розплавах: [монографія] / В.В. Брем, В.Я. Кожухар. – Одеса: Екологія, 2008. – 124 с. 4. *Брем В.В.* Властивості фторидно-оксидних флюсів: [монографія] / В.В. Брем. – Одеса: Екологія, 2010. – 328 с.

Надійшла до редколегії 24.10.11

УДК 631.833.2

Л.М. ЕРАЙЗЕР, докт. техн. наук, проф., ОНПУ, Одеса,
Л.В. ІВАНЧЕНКО, ст. викладач, ОНПУ, Одеса

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ КОМПЛЕКСНОЇ ПЕРЕРОБКИ ПОЛІМІНЕРАЛЬНИХ КАЛІЙНИХ РУД МЕТОДОМ СУЛЬФАТНОГО ВИЛУГОВУВАННЯ

Розроблена апаратурно-технологічна схема вилуговування полімінеральних руд Прикарпаття сульфатними розчинами, яка порівняно із традиційною технологією хлоридного вилуговування дозволяє здійснити безвідходну переробку сировини з утилізацією накопичених відходів.

Разработана апаратурно-технологическая схема выщелачивания полиминеральных руд Прикарпатия сульфатными растворами, которая в отличие от традиционной технологии хлоридного выщелачивания позволяет производить безотходную переработку сырья с утилизацией накопившихся отходов.

The hardware-technological scheme of leaching polymineral ores of Prikarpatye is developed by sulphatic solutions, which in contrast to the traditional technology chloride leaching allows for waste-free processing of raw materials with utilization of accumulating wastes.

Найважливішим народногосподарським завданням України, що вимагає швидкого рішення, є забезпечення сільського господарства мінеральними добривами, в тому числі калійними. Баланс калію у землеробстві України навіть у кращі роки завжди був негативним. Різке скорочення, фактично припинення, виробництва та імпорту їх в останні роки негативно відобразиться 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 кількістю і потрібним асортиментом як основних NPK, так і мікродобрив. Специфічна корисна дія калію полягає у тому, що він підвищує ефективність дії других поживних компонентів, поліпшує водний режим, підвищує посухостійкість рослин, перешкоджає нагромадженню нітратів, важких металів і нуклідів.

Потреба України в калійних добривах лише в невеликому ступені покривалася власним виробництвом, але в основному забезпечувалася за рахунок імпорту хлориду калію головним чином з Росії та Білорусії [1]. Імпорт у такому масштабі зовсім не виправданий, оскільки в Прикарпатті є власна сировинна база і накопичено промисловий досвід (Калуш, Стебник) виробництва більш коштовних з агрохімічної точки зору калійних добрив у сульфатній формі. Поновлення і розширення виробництва з вітчизняної сировини на базі існуючих підприємств дасть змогу забезпечити власні потреби в безхлоридних калійних добривах і поставляти їх на експорт.

В не меншій степені невідкладність поновлення роботи підприємств диктується і екологічною обстановкою, яка склалася у регіоні. В зв'язку з припиненням і видобутку руди і виробництва добрив, сховища відходів виробництва, що накопилися, 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.

Існує погроза прориву розсолів з сховища у ріку Дністер, як це вже було в 1983 році. У зоні можливого хімічного зараження живе більш 10 млн. чоловік, що складає близько 20 % населення України. Тому місто Калуш оголошений зоною надзвичайної екологічної ситуації.

Поновлення багатотоннажних виробництв вимагає вдосконалення існуючої технології [1] із залученням нових технічних рішень, що дають змогу забезпечити комплексну безвідхідну переробку свіжодобуваної руди і можливість утилізації твердих і рідких відходів, що нагромадилися.

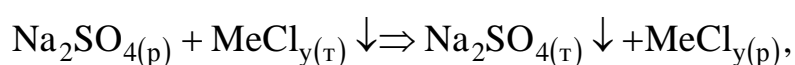
Характерною рисою полімінеральних руд (ПМР) є складний і різноманітний мінералогічний склад. Вони містять хлориди і сульфати натрію, калію, магнію, кальцію, які утворюють більше 20 мінералів. Вони відносяться до шестикомпонентної системи морського типу K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , $(Ca^{2+}) // SO_4^{2-}$, Cl^- , H_2O . Умовно усі ці мінерали можна розбити на 3 групи: легкорозчинні (сильвін, каїніт, епсоміт, шеніт, леоніт, карналіт, астраханіт, глазерит, бішофіт, галіт); важкорозчинні (лангбейніт, кізеріт); практично нерозчинні (полігаліт, ангідрит, сінгеніт, гіпс). Крім основних мінералів руда містить рідкі і малокларкові елементи. Вони можуть бути джерелом збагачення добрив мікроелементами.

Відмінною рисою полімінеральних руд Прикарпаття є строкатість мінералогічного складу (навіть у межах однієї ділянки видобутку) і надзвичайно високий вміст пісково-мулистої фракції, тобто нерозчиненого залишку (н.з.), що досягає 20 % і вище. Основним мінералом є галіт. Це не випадково, оскільки відповідно до теорії генезису сольових родовищ, воно виникло в результаті евопаризації древніх морів. Сумарний вміст калію, що входить до складу різних мінералів, звичайно не перевищує 10 – 12 %. Неоднорідність складу руди, порівняно невисокий вміст в ній калію при обмеженій розчинності калієвмісних мінералів, досить значний вміст пісково-мулистої фракції – усі ці фактори суттєво ускладнюють технологію переробки руди. Разом з тим, наявність такої багатой та різноманітної сировинної бази дає можливість отримувати різноманітний асортимент товарних продуктів основними з яких є: добрива – калію сульфат та калімагnezія; кухонна сіль – харчова і технічна; магнію хлорид – сировина для одержання металевого магнію і хлору.

Традиційна технологія галургійної переробки ПМР [1], прийнята у свій час як основне технічне рішення для Калуського заводу, ґрунтується на розчиненні-вилуговуванні руди оборотними розчинами, насиченими за натрію хлоридом. Це неминуче веде за собою утворення відходів галіту, який в цих умовах не розчиняється і залишається у відвалу. Одразу з ним в відвал переходять деякі калієвмісні мінерали – частково важкорозчинний лангбейніт, вісь нерозчинний полігаліт, а також пісково-мулиста фракція. Передбачена проектом флотація галіто-лангбейнітового залишку (ГЛЗ) з метою повертання калійних компонентів у виробництво на практиці не оправдала себе і була виключена з виробничого циклу. Це привело до накопичення багатотоннажних відходів і втраті з ними корисних компонентів. В результаті ступінь вилугування калію у сольовий розсіл в головному процесі хлоридного вилуговування

руди не перевищує 50 %. Подальшому процесу переробки отриманого розсолу у товарні продукти випарюванням-кристалізацією передують стадії очистки його від мілкодисперсного глинистого шламу в громіздких відстійниках, що надзвичайно ускладнює технологічний процес.

Впродовж ряду років нами розробляється принципово новий спосіб вилуговування руди, який дозволяє здійснити комплексну, безвідходну переробку руди. У ньому руду обробляють сульфатними розчинами замість розчинів натрію хлориду, що застосовуються в традиційній технології. Спочатку [2] для цієї мети використовували насичений розчин натрію сульфату. Процес відбувається за схемою:



де Me – Na^+ , K^+ , Mg^{2+} .

Стосовно схеми в процесі сульфатного вилуговування відбувається процес конверсії – в розчин переходять хлорвмісні мінерали (в тому числі галіт) з одночасним виділенням в осад натрію сульфату. Оскільки центрами кристалізації є глинисті та мулисті частки, вони захоплюються кристалами натрію сульфату, що ростуть. Така суспензія легко розділяється на фільтрі, що дає змогу інтенсифікувати процес та усунути громіздкі відстійні апарати. Отриманий сольовий розсіл абсолютно прозорий. Для пуску технологічної схеми потрібний насичений розчин натрію сульфату. Потім після досягнення стаціонарного режиму утворюється оборотний сульфатний розчин складнішого складу – в ньому присутні усі 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 усі хлориди, у тому числі галіт; сульфати, що випали в осад за реакцією приєднуються до полігаліто-лангбейнітового залишку, що не розчинився, і потім разом з ним фільтруються. Далі залишок відмивають водою, і регенований сульфатний розчин знову подають на вилуговування руди.

Даний спосіб відноситься до способів "повного" розчинення: його продуктами є хлоридно-сульфатний розсіл, призначений для переробки на високоякісні калійні добрива, кухонну сіль і бішофіт, та безхлоридний піщово-мулистий калійно-магнієвий залишок (полігаліт + лангбейніт), який може бу-

ти використаний для безпосереднього внесення у ґрунт в якості повільнодіючого калійного добрива.

Принципова схема сульфатного вилуговування руди в безперервному режимі в найзагальнішому вигляді включає два тісно зв'язаних між собою блока (рис. 1).

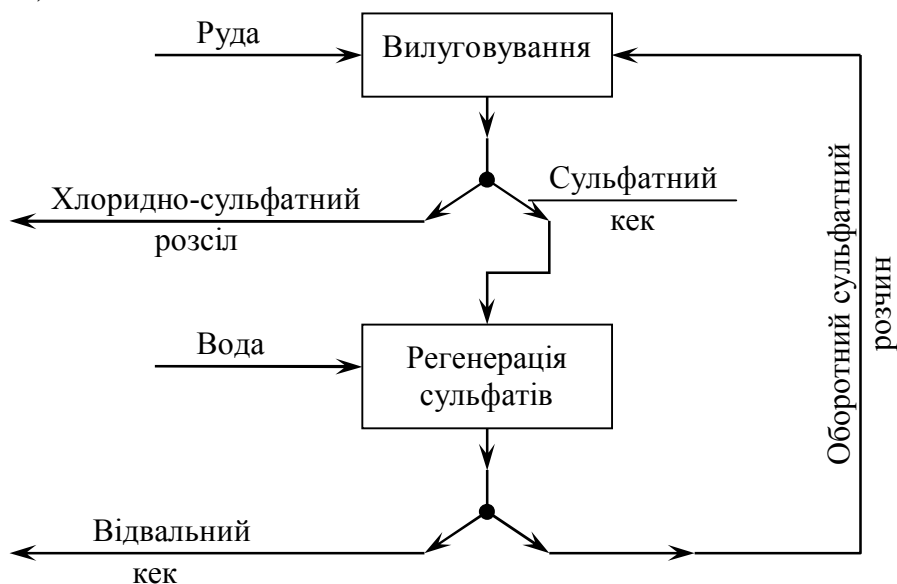


Рис. 1. Блок-схема сульфатного вилуговування ПМР

Власне вилуговування руди здійснюється регенованим оборотним сульфатним розчином. Після розділення суспензії одержують сульфатний кек і хлоридно-сульфатний розсіл – основний продукт стадії вилуговування, якій направляється на подальшу галургійну переробку. Сульфатний кек, – суміш нерозчинних мінералів, пісково-мулистій фракції, лангбейніту, що залишився і сульфатних солей, що випали в осад в результаті висолювання, – подається на стадію регенерації сульфатного розчину. Суть регенерації полягає в обробці сульфатного кеку водою для екстракції розчинних сульфатів. Далі суспензію розділяють, регенований (оборотний) сульфатний розчин повертають на вилуговування; залишок – відвальний кек є другим, побічним продуктом.

Принципова схема сульфатного вилуговування з більш детальним зображенням стадій технологічного процесу та їх призначенням, наведена на рис 2. Зв'язки між ними зрозуміли з рисунку.

В наступному метод сульфатного вилуговування отримав подальший розвиток [3, 4]. Показано, що у якості вилуговуючого розчину можна використовувати не тільки розчин натрію сульфату, але і розчин шеніту, що має важливі технологічні переваги. На підставі результатів проведеного комплек-

су фізико-хімічних та технологічних досліджень розроблена апаратурно-технологічна схема сульфатного вилуговування полімінеральної руди, яка наведена на рис. 3. У ній використані типові процеси і апарати, що застосовувані при роботі із суспензіями.

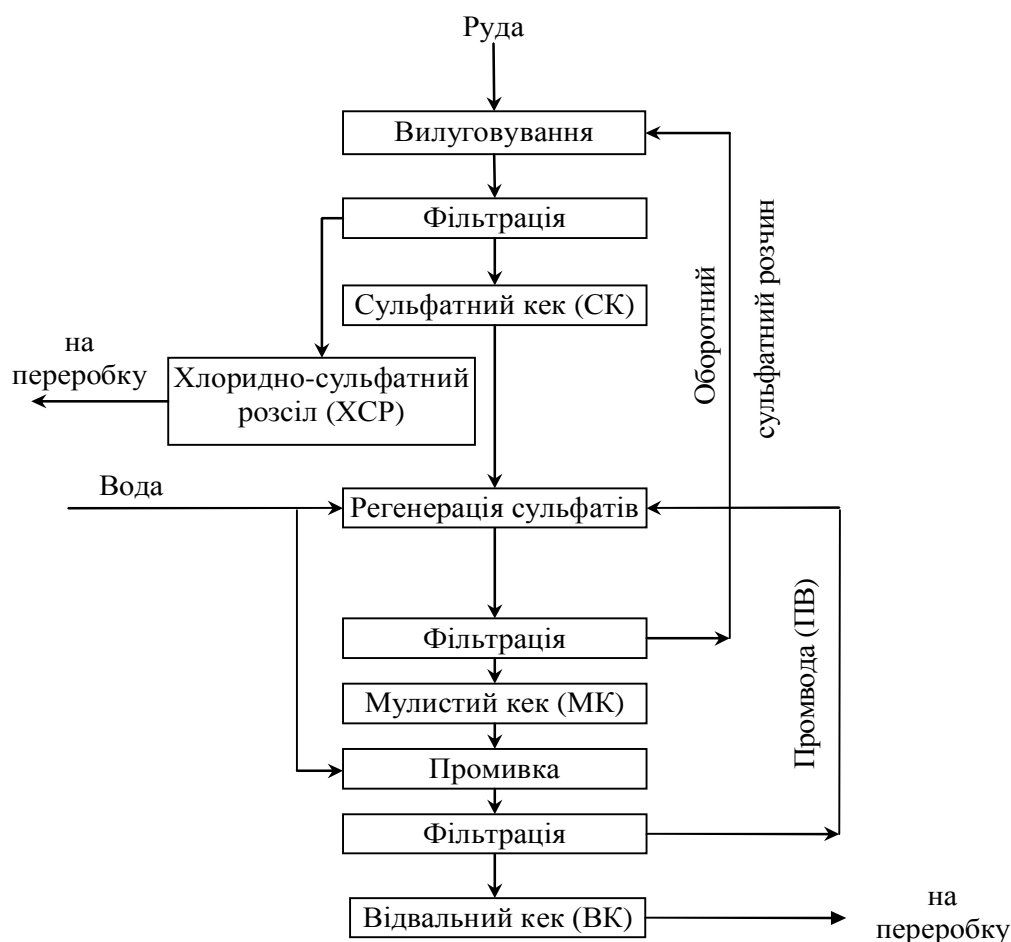


Рис. 2. Принципова схема сульфатного вилуговування

Вилуговування руди здійснюють у каскаді трьох шнекових розчинників. Специфічні особливості сульфатного способу [3] обумовлюють необхідність ведення процесу при односпрямованому, паралельному току 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. Необхідний температурний режим підтримують попереднім нагріванням оборотного сульфатного розчину в нагрівачу і подачею гострої пари в дюзи розчинників. Із третього розчинника гарячу суспензію подають на розділення у фільтруючу центрифугу 4. Фільтрат – чистий хлоридно-сульфатний розсіл спрямовують на одержання харчової кухонної солі, калійних добрив і

Руда

шентівий розчин

1

2

3

4

К

Вода

Пара

5

6

8

7

ОСР

ПВ

МК

БК

9

10

11

Гази на очищення

Топковий газ

Повітря

Пресат

12

13

Ретур

ХСР

ХСР на випарювання і кристалізацію

Гранульований продукт

- Рис. 3. Апаратурно-технологічна схема сульфатного вилуговування полімінеральної руди

63

денсатом сокової пари. Остаточний 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 протитечією топковими газами в шнековій сушарці 9, призначеної 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 з мікроелементами.

Як сказано вище, запропонований новий варіант сульфатного вилуговування руди, у якому використовується шенітовий розчин, є більш кращим. У порівнянні з відомим способом вилуговування розчином натрію сульфату [2] він не вимагає привізної сировини. Для пуску технологічного процесу і при необхідності подальшого його коректування в новому способі може служити маточник зі стадії кристалізації шеніту. 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 промивки 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 переробку хлоридно-сульфатного розсолу.

Отже, виконаний комплекс фізико-хімічних і технологічних досліджень показав наступні 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 %

K₂O 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 комплексну безвідхідну переробку полімінеральної руди методом сульфатного вилуговування. Цей метод придатний також для утилізації багатотоннажних галіто-лангбейнітових відвалів, що нагромадилися.

Список літератури: 1. *Лунькова Ю.Н.* Производство концентрированных калийных удобрений из полиминеральных руд / *Ю.Н. Лунькова, Н.В. Хабер.* – К.: Техника, 1980. – 158 с. 2. А.с. 608762 СССР, МКл С 01 D 5/06. Способ растворения полиминеральной хлоридно-сульфатной калийной руды / *О.Д. Лях, Л.В. Писарев, А.П. Рубель* (СССР). – № 2033803/23-26; заявл. 17.06.74; опубл. 30.05.78, Бюл. № 20. 3. *Иванченко Л.В.* Новый способ выщелачивания полиминеральных руд Прикарпатья насыщенным сульфатным раствором / *Л.В. Иванченко, О.Д. Лях, Л.Н. Эрайзер* // Тр. Одес. Политехн. ун-та. – 1998. – Вып. 1(5). – С. 261 – 263. 4. *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. на-ук.-практ. конф., 18-21 жовтня 2010 р.: зб. наук. праць. – Черкаси: ЧТІ, 2010. – С. 10 – 14.

Надійшла до редколегії 24.10.11

УДК 621.317

Е.В. СЕМКИНА, инж., НТУ «ХПИ»,
Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
Л.В. ЛЯШОК, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
О.В. БОРЗЕНКО, студент, НТУ «ХПИ»

СИНТЕЗ МЕДНЫХ НАНОВОЛОКОН В МАТРИЦЕ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

В статті розглядається процес створення плівок анодного оксиду алюмінію, що має пори з заданими властивостями. Отримані зразки використовують як матрицю для створення композитного матеріалу Al₂O₃-Cu. Встановлено параметри, що дозволяють синтезувати мідні нановолокна фіксованого розміру з високим ступенем заповнення пор металом.

В статье рассмотрен процесс создания пленок анодного оксида алюминия с заданными свойствами. Сформированные образцы использованы в качестве матрицы для создания композитного материала Al₂O₃-Cu. Определены параметры, позволяющие синтезировать медные нановолокна определенного размера с высокой степенью заполнения пор металлом.