УДК 541.123.7

О.М. Хацевич

Технологія переробки полімінеральної калійної руди з конверсією важкорозчинних мінералів у каїніт. Кристалізація шеніту

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

Досліджено кристалізацію шеніту при переробці полімінеральної калійної руди з попередньою конверсією лангбейніту в присутности карналіту і карналітового розчину в легкорозчинний каїніт. Подано матеріальний баланс стадії кристалізації шеніту. Наведено порівняння складу шеніту, отриманого за новою та відомими технологіями. Показано, що за новою технологією досягається витяг у добриво K^+ = 84,7% і Mg^{2+} = 73,6%, а вміст Cl^- в такому калійно-магнієвому добриві становить менше 2%.

Ключові слова: полімінеральна калійна руда, конверсія, лангбейніт, карналіт, шеніт, каїніт, безхлоридне калійне добриво.

O.M. Khatsevych

Technology of processing polymineral potassium ore with conversion of difficult dissolvent minerals into kainite. Crystallization of shenite

Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

Crystallization of shenite is explored at processing of polymineral potassium ore with previous conversion of langbeinite in the presence to carnalite and solution of Magnesium chloride in easily soluble kainite. Material balance of stage of crystallization of shenite is given. Comparison of the composition of shenite, got on a new technology and after known, is resulted. It is shown, extraction of the K^+ in the fertilizer amounts to 84,7 %, and Mg^{2+} = 73,6 and maintenance Cl^- in the such potassium-magnesium fertilizer makes less than 2 %.

Key words: polymineral potassium ore, conversion, langbeinite, karnalite, kainite, shenite, potassium fertilizer without chlorides.

Стаття поступила до редакції 20.10.2009; прийнята до друку 20.11.2009.

Вступ

Одним із найбільш цінних сульфатних калійно-магнієвих мінералів полімінеральної руди Прикарпаття є лангбейніт, вміст якого в руді становить до 30%. Та за галургійною схемою переробки полімінеральних руд ступінь витягу лангбейніту досягає 18-22%, більша його частина залишається в нерозчиненому галіто-лангбейнітовому залишку і є відходом виробництва. Це веде до значних втрат цінних компонентів з руди, тому витяг калію в добриво не перевищує 50-60%. Відомий спосіб переробки полімінеральної калійної руди з шенітизацією лангбейніту [1]. Витяг K^+ з руди таким способом становить 80-85%. Для шенітизації використовують близько 14% води від маси руди [1]. При додаванні такої великої кількости води маса стає текучою, тому зволожування проводять у кілька прийомів. Цей процес є довготривалим (20 – 30 діб), утворення кристалогідратів супроводжується зв'язуванням вільної води і кристалізацією солей, маса твердіє, що вимагає додаткових витрат на перемішування. Розчинення шенітизованої руди супроводжується утворенням вторинного леоніту, який втрачається з нерозчиненим залишком. Охолодження насиченого розчину призводить до кристалізації шеніту з високим вмістом хлору. Відомий також спосіб конверсії лангбейніту з магнійхлоридним

розчином у каїніт. Реакція не протікає до кінця, а зупиняється при концентрації 16% $MgCl_2$. При наступному розчиненні конвертованої руди надлишковий $MgCl_2$ знижує швидкість розчинення і розчинність калійно-магнієвих мінералів.

Запропоновано [2] нову технологію переробки полімінеральної калійної руди Прикарпаття, яка полягає в конверсії важкорозчинного лангбейніту в легкорозчинний каїніт за участю карналіту. Процес конверсії описується рівнянням реакції:

$$K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4 + KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O + 3\,H_2O = 3\,[KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O] \quad (1)$$

Реакція (1) проходить в тому випадку, коли склад рідкої фази відповідає полю кристалізації каїніту. Для створення таких умов використовували хлоридмагнієвий розчин. Процес конверсії протікає на поверхні твердих фаз з мінімальною кількістю рідкої фази. $MgCl_2$ із карналіту переходить у рідку фазу на поверхні лангбейніту і одночасно вступає в реакцію. Обмежена кількість рідкої фази грає роль транспортного середовища для $MgCl_2$ та джерела молекул води для реакції. До кінця процесу реагуюча маса стає майже сухою, отже непрореагованого $MgCl_2$ залишається дуже мало. Тому, на стадії розчинення конвертованої руди швидкість розчинення калійно-магнієвих мінералів не зменшується [3]. Для здійснення процесу конверсії хлоридмагнієвий розчин і карналіт беруть із стадії регенерації солей із надлишкових розчинів переробки калійних руд. Переведення важкорозчинного лангбейніту у легкорозчинний каїніт дозволяє збільшити витяг калію з полімінеральної руди в добриво до 85%.

І. Експериментальна частина. Технологія

Штучна каїнітова руда, що утворюється в процесі конверсії важкорозчинних мінералів (лангбейніту і кізериту), переробляється на калімагнезію через стадію кристалізації шеніту. В промислових умовах процес кристалізації солей складається з наступних стадій: власне кристалізація, відділення кристалів від маточних розчинів, промивання і сушіння кристалів [4]. Шеніт кристалізують із гарячого насиченого розчину, отриманого при розчиненні руди і попередньо очищеного від завислих домішок. Розчин, що поступає на кристалізацію шеніту, являє собою сольову систему K^+, Na^+, Mg^{2+}||Cl^-, SO_4^{2-}| H_2O, насичену натрій хлоридом за температури 338 – 343 К. Стабільними твердими фазами у реальних насичених розчинах, отриманих у промислових умовах, за вказаного інтервалу температур, є такі мінерали: галіт, вантгофіт, левеїт, лангбейніт. Під час дослідження процесу кристалізації шеніту з промислового насиченого розчину, встановлено [4], що охолодження розчину до 311 – 313 К супроводжується кристалізацією стабільної твердої фази – леоніту. Леоніт є дрібнокристалічним продуктом, що важко відстоюється і фільтрується, тому охолодження ведуть до нижчої температури 293 – 295 К з метою кристалізації шеніту, що є стабільною твердою фазою за температури нижче 303 К.

Для оцінки ефективности запропонованої технології переробки полімінеральної калійної руди з конверсією важкорозчинних мінералів у каїніт, необхідно визначити якісний склад шеніту і порівняти його з аналогічними продуктами, отриманих за іншими відомими технологіями. Полімінеральну калійну руду, важкорозчинні мінерали якої конвертовані у каїніт за температури 313 К (за 20 діб), розчиняли сольовим розчином (густина 1280 кг/м^3). Розчинення вели за температури 343 К протягом 60 хв. Співвідношення руда : сольовий розчин брали 1:3. Отриману суспензію відділяли від нерозчиненого залишку. Для осадження глинистого мулу і відділення його від насиченого розчину додавали поліакриламід, з розрахунку 5 мл 0,5% розчину поліакриламіду на 500 мл глинисто-сольового розчину. Глинисто-сольовий розчин відстоювали 30 хв. і відділяли освітлений насичений розчин від мулу. До насиченого розчину (густиною 1325 кг/м^3) додавали 1/3 об'єму (190 мл) сульфатного розчину, йонний склад якого поданий в табл. 1. Шеніт, що викристалізувався відстоювали 60 хв., фільтрували на лійці Бюхнера та аналізували тверду фазу на вміст йонів. Концентрацію йонів K^+, Na^+ визначали полуменево-фотометричним методом, Mg^{2+}, Ca^{2+} – комплексонометричним, Cl^- – меркури-метричним та SO_4^{2-} – гравіметричним методами.

Сульфатний розчин додають до насиченого розчину для кристалізації шеніту з низьким вмістом йонів Cl^- [4]. Зняття насичення за NaCl одночасно дозволяє значно збільшити поле кристалізації шеніту. Сульфатний розчин в промислових умовах утворюється при розкладі шеніту. Вміст йонів Cl^-, що зв'язані з йонами K^+ в освітленому насиченому розчині, залежить від складу руди, що подається на перероблення та досягає 8%. Отже, для отримання якісного шеніту необхідно, щоб пройшла реакція:

$$2\,KCl + 2\,MgSO_4 + 6H_2O = K_2SO_4\ MgSO_4\ 6\,H_2O + MgCl_2 \quad (2)$$

Виробничий сульфатний розчин, що містить незначну кількість натрію хлориду, суттєво знижує загальну концентрацію NaCl під час кристалізації і перешкоджає співосадженню NaCl з шенітом. При охолодженні насиченого розчину до температури 308 – 310 К утворюються зародки кристалів шеніту. Сприятливі умови для кристалізації шеніту створюються за зниження температури насиченого розчину до 293 К.

II. Результати та обговорення

За результатами аналізів розраховано матеріальний баланс стадії кристалізації шеніту (табл. 1).

Як видно з табл. 1, при використанні сульфатного розчину вдалося отримати шеніт високої чистоти (1,1% Cl^-). З 503,5 г насиченого розчину кристалізується 81,09 г шеніту (≈1/6 від маси насиченого розчину).

У табл. 2 подані для порівняння йонні склади шеніту, одержані за новим та відомими способами переробки полімінеральної калійної руди.

Таблиця 1

Матеріальний баланс стадії кристалізації шеніту

Стаття балансу	Всього	Йонний склад, мас. %						
		K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	Cl^-	SO_4^{2-}	H_2O
1. Прихід :								
Насичений розчин		5,24	3,60		4,12	14,7	8,92	63,42
Сульфатний розчин		4,12	2,84		0,16	0	16,6	76,25
2. Витрата :								
Шеніт		19,01	5,78		0,15	1,08	45,05	28,93
Шенітовий розчин		2,97	3,41		3,03	11,8	7,06	71,71
	10^{-3}, кг	Йонний склад, мас. кг						
1. Прихід :								
Насичений розчин	503,50	26,38	18,13		20,74	74,0	44,91	319,3
Сульфатний розчин	231,99	9,56	6,59		0,37		38,58	176,9
Всього	735,5	35,94	24,72		21,11	74,0	83,49	496,2
2. Витрата :								
Шеніт	81,09	15,41	4,69		0,12	0,88	36,53	23,46
Шенітовий розчин	654,81	18,47	21,67		19,84	75,8	47,28	471,8
Всього	735,9	33,58	26,36		19,96	76,7	83,81	495,3
Баланс:	*-0,06*	*5,73*	*-6,66*		*5,46*	*-3,5*	*-0,38*	*0,19*

Таблиця 2

Порівняння складу шеніту, отриманого за відомими способами переробки руди та за новою технологією

Шеніт	Йонний склад, мас. %					
	K^+	Mg^{2+}	Na^+	Cl^-	SO_4^{2-}	H_2O
за новою технологією	19,01	5,78	0,15	1,08	45,05	28,93
за даними Регламенту реконструкції калійного заводу (м. Калуш)	17,34	5,47	1,03	3,05	40,93	32,18
за даними Технологічного регламенту виробництва K_2SO_4 в дослідно-експлуатаційному цеху	16,83	5,34	0,32	1,36	40,60	35,55
за комбінованим способом переробки (ВО «Хлорвініл» м. Калуш) [1]	7,0-18,0	5,2-5,6	1,0-1,2	5,0-6,0	38,0-39,0	30,5-38,0
за Технологічним регламентом виробництва калімагнезії і очищеного сульфату калію на дослідно-промисловій фабриці	17,11	5,52	1,95	3,76	41,81	29,85
за Постійним технологічним регламентом № К-2-93 виробництва порошкової калімагнезії	16,39	3,95	6,83	17,16	26,89	28,78

Як видно з табл. 2, склад шеніту, одержаного за новою технологією, є найоптимальнішим: вміст йонів K^+ і SO_4^{2-} в ньому найвищий, а концентрація іонів Cl^- найменша. Це забезпечує високий витяг K^+, Mg^{2+} в кінцевий продукт і підтверджує ефективність переробки полімінеральної калійної руди з використанням конверсії лангбейніту та інших важкорозчинних мінералів руди в каїніт. Під час кристалізації шеніту відбувається процес конверсії за рівнянням реакції (1), в результаті шенітовий маточний розчин збагачується магній хлоридом, тому виникає необхідність розвантаження системи від надлишкового $MgCl_2$. Це розвантаження відбувається за рахунок виведення частини шенітового маточного розчину із головного циклу на регенерацію калійних солей, частина з яких потім повертається у цикл на конверсію (карналіт і карналітовий розчин).

Висновки

Нова технологія переробки полімінеральної калійної руди з конверсією важкорозчинних мінералів у каїніт дає можливість підвищити витяг корисних компонентів у добриво: K^+ – 84,7%, Mg^{2+} – 73,6%, та отримати якісне калійно-магнієве добриво, вміст Cl^- в якому не перевищує 1%.

Література

1. **Яремчик Б.М., Гребенюк Д.В.** Техніко-економічний аналіз деяких основних технологічних схем переробки полімінеральних калійних руд Прикарпаття // Хімічна промисловість України. – 2001. – № 1. – С. 62-68.
2. **Хацевич О.М., Костів І.Ю., Хабер М.В.** Полімінеральні калійні руди Прикарпаття. Нова технологія переробки // Хімічна промисловість України. –2005. – № 4. – С. 3-7.
3. **Хацевич О.М., Костів І.Ю.** Переробка полімінеральних калійних руд Прикарпаття з конверсією лангбейніту в каїніт // Вісник Черкаського державного технологічного університету. – 2004. – № 3. – С. 145-148.
4. **Лунькова Ю.Н., Хабер Н.В.** Производство концентрированных калийных удобрений из полиминеральных руд. – К.: Техника, 1980. – 158 с.

Хацевич О.М. – кандидат технічних наук, викладач катедри органічної та аналітичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Рецензент

Курта С.А. – кандидат технічних наук, доцент катедри органічної та аналітичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.