

Министерство образования Республики Беларусь
УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра технологии неорганических веществ
и общей химической технологии

Лекции
по курсу “Технология калийных удобрений”

Автор:

доцент, к. т. н.
Соколов М. Т.

Минск 2009

Содержание

Лекция№1 Введение.....	3
Лекция№2.....	8
Лекция№3.....	13
Лекция№4.....	18
Лекция№5.....	26
Лекция№6.....	30
Лекция№7.....	37
Лекция№8.....	43
Лекция№9.....	54
Лекция№10.....	64
Лекция№11.....	77
Лекция№12.....	92
Лекция№13.....	100

Лекция №1

Введение

Калий принадлежит к весьма распространенным химическим элементам. По содержанию в земной коре (2%) он уступает только O₂, Si, Al, Fe, Ca и Na.

Калий входит в состав алюмосиликатов, слагающих многие породы, в состав полевых шпатов, гранитов, лейцитов, гнейсов, твердых ископаемых солевых отложений, а также рассолов морского и континентального происхождения.

Основные, наиболее распространенные минералы следующие: KCl – сильвин; KCl+NaCl – сильвинит; KCl MgCl₂ 6H₂O – карналлит; K₂SO₄ 2MgSO₄ – лангбейнит; KCl MgSO₄ 3H₂O – каинит; K₂SO₄ MgSO₄ 6H₂O – шенит; K₂SO₄ Na₂SO₄ – глазерит; K₂SO₄ MgSO₄ 2CaSO₄ 2H₂O – полигалит; K₂SO₄ Al₂(SO₄)₃ 4Al(OH)₃ – алунит; K₂O Al₂O₃ 6SiO₂ – ортоклаз; K₂O 3Al₂O₃ 6SiO₂ 2H₂O – мусковит; (K, Na)₂O Al₂O₃ 2SiO₂ – нефелин;

В настоящее время главными источниками получения соединений калия служат растворимые калийные соли: сильвинит, карналлит, лангбейнит, каинит.

Калий играет большую роль в регулировании жизненных процессов, происходящих в растениях. В частности он выполняет следующие физиологические функции: влияет на углеводный обмен, т.е. как образование, разложение и передвижение крахмала; оказывает влияние на азотный обмен и синтез белка в зеленых растениях; регулирует активность других минеральных элементов питания; нейтрализует органические кислоты, играющее важную физиологическую роль; активизирует различные ферменты; стимулирует рост молодых растений и улучшает их водный режим. Кроме сельского хозяйства соединения калия в значительных количествах используют в текстильной промышленности, стекольной, мыловаренной, фармацевтической, целлюлозно – бумажной, кожевенной, строительной, химической промышленности, а также в черной и цветной металлургии, пиротехнике, фотографии. Однако свыше 90 % калия, вырабатываемого в виде растворимых солей, применяется в сельском хозяйстве в качестве минеральных удобрений. Поэтому развитие калийной промышленности тесно связано с уровнем развития сельского хозяйства.

Минеральные удобрения начали применяться интенсивно только последние сто пятьдесят лет. В 1840 г. вышла книга Юнтуса Либиха “ Химия жизни к земледелию и физиологии растений ” в которой было показано большое значение калия и фосфора для жизни растений. Несколько позже (1857 г.) была установлена важная роль в физиологии растений – азота.

Многочисленные виды минеральных удобрений отличаются по содержанию питательных веществ. В целях унификации условились пересчитывать количество полезного питательного вещества в удобрениях на условные единицы: в азотных удобрениях на азот(N), в фосфорных – на пятиокись фосфора (P₂O₅), в калийных – на оксид калия(K₂O). В настоящее время в СНГ производится около 100 млн.т мин (в пересчете на условные единицы из них – 30% калийные).

Значительная часть питательных элементов, израсходованных на развитие растений, в почву не возвращается, т.к уносится с собранным урожаем. Количество питательных элементов, выносимых из почвы с урожаем, зависит от вида с/х

культуры и ее урожайности. Кроме того они вымываются из почвы грунтовыми водами или оказываются в форме, непригодной для усвоения растениями.

Если уменьшение питательных веществ в почве не будет компенсироваться внесением удобрений, истощение почвы приведет к снижению урожайности. Некоторые цифры:

	Урожайность , ц/га	Вынос K_2O , кг/га
Зерновые	15 – 20	40 – 60
Картофель	200 – 250	140 – 230
Сахарная свекла	400 – 500	250 – 300

Различные почвы содержат неодинаковое количество калия: в глинистых почвах – 3-4 % K_2O ; в песчаных – 0,7-1,0 % K_2O ; торфяники – 0,05 % K_2O .

По легкости усвоения калия растениями различают следующие формы его соединений:

- 1) Водорастворимый калий
- 2) Обменный(поглощенный) калий(полный обмен)
- 3) Нерастворимый

К водорастворимым – нитраты, сульфаты, хлориды, карбонаты, фосфаты.

Содержание обменного калия наиболее точно характеризует степень обеспеченности почвы усвояемым калием. В черноземах на 1 кг почвы – 500 мг K_2O , в суглинках – до 200 мг, в супесях – до 90 мг.

Нерастворимые формы калия - в основном это алюмосиликаты (ортоклаз, мусковит, биотит). С внесением калийных удобрений при благоприятных погодных условиях получены следующие прибавки товарный вид продукции (на 1 кг K_2O) сахарной свеклы – 40 кг; картофеля – 35 кг; зерна – 8 кг; Кроме того, при достаточной обеспеченности растения калия повышается их зимостойкость, засухостойкость, устойчивость к болезням, овощи лучше переносят транспортировку и хранение.

При внесении в почву в качестве калийных удобрений, например, хлористого калия или смешанных калийных солей туда неизбежно попадают Na, Mg, Cl.

Присутствие натрия в почве иногда бывает полезно для растений. Сильно отзываемые на натрий все виды свеклы, салат. При внесении умеренных доз калия положительно реагируют на натрий капуста, брюква, лен, овес. Считается, что эти культуры лучше используют калий, если одновременно вносится натрий.

Хлор в малых дозах также положительно влияет на урожай. Установлено, что Cl быстро поступает в растения, но изменение накопление его неблагоприятно сказывается. Особенно чувствительны к Cl в почве (излишкам Cl) картофель, табак, виноград, лен, гречиха.

Установлено, что хлор легко вымывается из почвы, в то время как калий задерживается в почве из-за ионообменных процессов. Поэтому применение хлорсодержащих калийных удобрений песчаных почвах, где хлор легко вымывается, ослабляет его вредное воздействие.

Mg благоприятно сказывается на урожайность картофеля и сахарной свеклы. Кроме того наличие магния ослабляет вредное действие Cl.

На извлечение из почвы минеральных веществ, в том числе и К, большое влияние оказывает кислотность почв. Повышенная кислотность ухудшает микробиологические процессы. С повышением кислотности почвы снижается степень извлечения минеральных питательных веществ растениями, особенно азотных, затем фосфорных, а в меньшей степени калийных. Кислотность почвы обычно снижается ее известкованием.

Сырьевая база калийной промышленности

По данным ИФА калийные удобрения производятся в 16 странах мира. Крупнейшими производителями являются Канада, Россия, Белоруссия, США, Иордания, Израиль, Франция.

В настоящее время можно отметить некоторый рост потребления калийных удобрений, что объясняется увеличением активности фермеров в странах с плановой экономикой, которые перестали ждать поступления удобрений по низким ценам и начали платить за них полную стоимость.

Сегодня РУП «ПО»Беларуськалий» является одним из крупнейших в мире производителем и экспортером минеральных калийных удобрений, его продукцию покупают более чем в 60 государствах Европы, Азии, Америки и Африки.

По сравнению с 2000 годом география экспорта минеральных удобрений расширилась за счет поставок в страны Европы (Германию, Грецию, Великобританию, Венгрию, Боснию), Азии (Таиланд), Африки (Марокко, Чад), Латинской Америки (Куба). За 2001 год впервые были осуществлены поставки хлористого калия в страны Африки (Замбию, Бенин, Кению, Того, Гану, Мали, Конго).

Среди западных стран первое место по запасам и производству калийных солей занимает Канада. Крупнейшее месторождение – Саскачеванское – представлено сильвинитовыми и карнолитовыми рудами. Глубина залегания пластов калийной соли от 750 до 2500 м, мощность сильвинитовых пластов – 1,5-5,2 м, содержание нерастворимого остатка в руде 1-8 %.

Запасы калийных солей США составляют 2,4 % от общих запасов западных стран. Калийные соли представлены сильвинитом, лангбейнитом и полигалитом. Основные добывающие и перерабатывающие мощности в районе города Карлсбата.

Сырьем для получения калийных солей (KCl и K₂SO₄) служат также рассолы Большого Соленого озера (г.Огден). Методом солнечного испарения извлекают каинит и шенит.

Большие запасы калийных солей сконцентрированы в Германии – 20 млрд.т. K₂O.

Во Франции основные месторождения калийных руд находятся в Эльзасе – в основном сильвинит – запасы около 300 млн.т. K₂O.

Следует также отметить, что залежи калийных солей более или менее мощные имеются в Испании, Италии, Англии, Израиле, Польше, Конго, Марокко. (Это, чтобы четко представить наше место(РБ) на мировом рынке)

На территории бывшего Союза учтены 22 месторождения, разведанные запасы составляли около 24 млрд.т. K₂O.

Наиболее крупное месторождение в СНГ:

Верхнекамское и Верхнепечорское (Урал, РФ), Старобинское, Копаткевичское и Петриковское (РБ), Предкарпатское (Зап. Украина), Гаурдакское и Карлюкское (Туркмения), Жилинское(Казахстан), Тюбегатанское(Узбекистан). До развала Союза эксплуатировались сильвинитовые залежи Верхнекамского и Старобинского месторождений, а также каинитовые и каинито-лангбейнитовые руды Предкарпатья.

Краткая характеристика этих месторождений:

Верхнекамское месторождение расположено в Пермской области(Курников 1915-1917 гг.

Благодаря сравнительной частоте и неглубокому залеганию (90 – 220 м) при мощности пластов до 1000 м это месторождение относится к наиболее значительным месторождениям мира. Его запасы составляли кода-то 88,2 % общесоюзных, и относится к разряду калийно-магниевых солей хлоридного типа.

Зона калийных солей образует два горизонта: нижний – сильвинитовый и верхний – сильвинит-карнолитовый. ПО ”Уралкалий ”.

Предкарпатское месторождение простирается в виде полосы шириной 20-25 м и длиной 200км(Львовское и Ивано-Франковское область). Это в основном лангбейнит-каинитовые и каинитовые породы(K_2SO_4 $2MgSO_4$ – лангбейнит; KCl $MgSO_4$ $3H_2O$ – каинит). На сырье работает Стебниковский калийный завод и Калужское ПО ”Хлорвинил ”.

Более подробно о месторождениях РБ:

Старобинское – припятская впадина в районе городов Солигорск и Старобин.

Промышленная эксплуатация начата в 1961 г. Калийные соли – хлориды, а именно сильвинит(основа) и немного карналлита. Похожее на Верхнекамское, но большое количество глинистых примесей и более сложное строение месторождения оказывает большое влияние на их переработку.

В толще Старобинского месторождения выделяют 4 хорошо выдержанных по мощности сильвинитовых горизонта, которые чередуются с пластпами каменной соли, карналлита и глины.

В настоящее время промышленными на Старобинском месторождении являются второй и нижний прослой третьего калийного горизонтов. Добычу калийных солей ведут на глубине 260, 420-430 и 700-800 м. ПО “Белорускалий”.

Петриковское – открыто в 1966 году. Расположено в центральной части Припятской впадины в районе г. Петриков(Гомельской области).

Мощность продуктивной зоны изменяется от 2,6 до 5,3 м при среднем содержании (мас%) KCl – 17,8-24,9; $NaCl$ – 69-76; $MgCl_2$ – 0,1-3,8; н.о – 0,2-1,2.

Петриковское месторождение по сравнению со Старобинским находится в более сложных горно-геологических условиях – глубокое залегание, сложная структура строения продуктивной толщи. Суммарные запасы Старобинского и Петриковского месторождений составляли 6,2% общесоюзных.

Следует отметить еще о Копаткевичском (между Старобинским и Петриковским) и Нежинском (к выступу от Старобинского).

В настоящее время разведанные запасы сырых калийных солей (без карналлита) Белорусского калиеносного бассейна оценивают в 42 млрд.т. Из них около 10 миллиардов являются кондиционными.

Формирование соляных отложений

Образование соляных месторождений путем испарения морских рассолов впервые выяснил М.В.Ломоносов. Смысл теории был в следующем. В обычных условиях концентрация в морской воде ионов K^+ , Na^+ , Mg^+ , Ca^+ , Cl^- и т.д. невелика и раствор далек от насыщения. При длительном испарении морской воды в условиях жаркого и сухого климата концентрация солей постепенно повышается и растворы становятся насыщенными. Дальнейшее испарение приводит к последовательному осаждению солей, вначале труднорастворимых (гипс, карбонаты Ca и Mg), затем легкорастворимых (хлориды натрия и калия) и наконец при практически полном испарении – карналлит и бишофит. Однако эта теория не может объяснить возникновения мощных соляных отложений каменной и калийной солей (800-1000 м в Германии), более 2000 м Кунгурские отложения Прикаспийской впадины, т.к. для их образования потребовался бы слой морской воды более 50 км, что маловероятно.

Оксениус объяснил образование таких мощных солевых отложений теорией баров. Из моря, соединяющегося сравнительно узким и неглубоким проливом с заливом, в залив непрерывно или периодически в течение геологически длительного периода поступает морская вода, которая под действием сухого климата концентрируется и из нее выделяются соли. Затем происходит отделение залива от моря баром и полное высыхание залива, что и приводит к образованию мощных залежей.

Согласно другой теории (теория континентального соленакопления) в бессточные котловины континентов природные воды вносят огромные количества растворимых солей, образующихся при выветривании горных пород. Испарение растворов в этих котловинах приводит к осаждению солей и образованию мощных соляных залежей.

В то же время исследования показали, что мощности отдельных солей в крупных соляных отложениях находятся в противоречии с мощностями, полученными при изотермическом испарении морской воды в лабораторных условиях. Так, в Страсбургском месторождении мощности отложений гипса и каменной соли больше в 6 и 3 раза, чем следовало ожидать при нормальном испарении морской воды. Эту аномалию объяснили наличием в проливах встречного глубинного течения, которое выносило из залива легкорастворимые соли в виде концентрированных рассолов в море, что и приводило к образованию мощных отложений труднорастворимых гипса и каменной соли.

Современные представления о формировании соляных месторождений предусматривают существование между солеродными бассейнами и открытым морем промежуточных бассейнов, в которых происходит изменение рассолов. Так для Верхнекамского месторождения было показано, что в бессточную впадину континента, границы которого являются контурами современного месторождения, поступала уже метоморфозная вода, образовавшаяся за ее пределами.

Подготовка калийных руд к переработке

Добытая тем или иным способом калийная руда в процессе обогащения подвергается ряду последовательных операций, которые делят на подготовительные, основные и вспомогательные.

К подготовительным относят – дробление, измельчение, грохочение, классификация.

К основным – операции разделения, при котором полезные минералы выделяются в концентрат, а пустая порода в хвосты (отход).

К вспомогательным – обезвоживание, фильтрация, сушка, грануляция.

Основной задачей подготовительных операций является максимально полное раскрытие руды при наименьшем шламообразовании. Т.е. нужно разрушить сростки полезного минерала с пустой породой, при этом не дробить ничего лишнего. Переизмельченная руда содержит значительное количество тонких солевых и глинистых частиц, снижающих селективность флотационного процесса, качество минеральных удобрений.

Основные операции должны разделить полезный минерал и пустую породу. К ним относят – флотацию, химическое (галургическое) обогащение, гравитационное разделение, электросепарация, селективное дробление руды термическим методом.

Дробление калийных руд

Гранулометрический состав сильвинитовой руды, добытой в горных выработках, колеблется в широких пределах от +150 мм (16-17% масс.) до – 0,75 мм (10%). Гранулометрический состав других пород также весьма разнообразен. При буровзрывных работах можно встретить куски размером 300-400 мм. Введение комбайновой добычи руды привело к практически полному отсутствию кусков более 300 мм. Требуемая для технологического процесса величина кусков зависит от способа ее переработки, но не превышает 5-6 мм.

Согласно принятой классификации, есть следующие стадии измельчения руды:

Крупное дробление – 400-500 мм

Среднее дробление – 100 -20 мм

Мелкое дробление – 5-3 мм

Грубое измельчение – до 3-1 мм

Тонкое измельчение – 0,074 мм и менее

В калийной промышленности при галургических способах переработки руды ограничиваются мелким дроблением (до 5 мм). При флотационном способе переработки руды требуется грубое измельчение (3-1 мм), а иногда и тонкое (менее 1 мм) в зависимости от свойств руды.

Крупность питания стержневых мельниц, в которых дробленая руда подвергается последующему измельчению перед флотацией составляет 10-15 мм, для галургии – 5 мм.

При заданных размерах максимальных кусков в исходной руде и дробленном продукте степень дробления i колеблется в пределах:

$$i_{\min} = \frac{D_{\min}}{d_{\max}} = \frac{300}{15} = 20$$

$$i_{\max} = \frac{D_{\max}}{d_{\min}} = \frac{400}{5} = 80$$

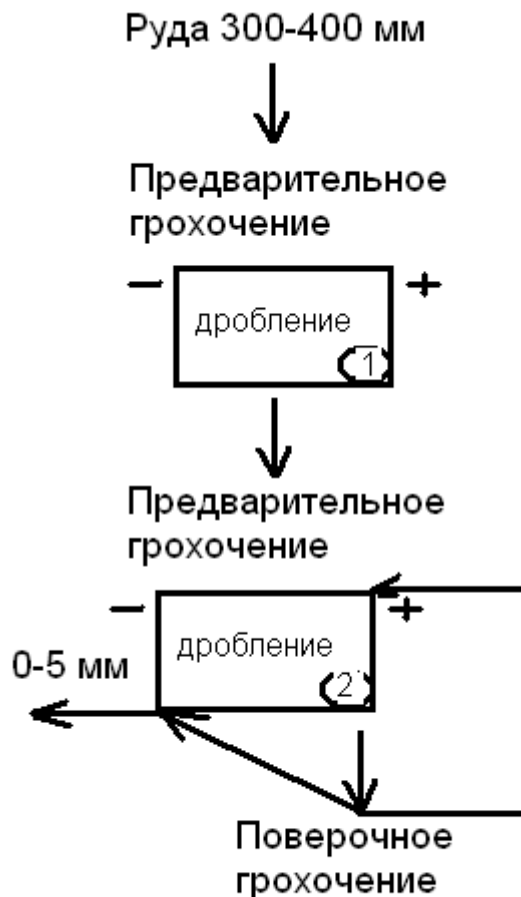
Где D и d – соответственно размеры кусков в исходной руде и дробленном продукте, мм.

Общая степень дробления равна произведению степеней дробления в отдельных стадиях.

В руднике для дробления калийных руд применяются встроенные в скребковые конвейеры зубчато-валковые дробилки с одним горизонтальным валом, обеспечивающим дробление только крупных кусков ($i = 1,5-2$).

Для среднего и мелкого дробления (до 5 мм) применяются роторные дробилки: отражательные (роторно-бильные) и молотковые, имеющие степень дробления 10-40.

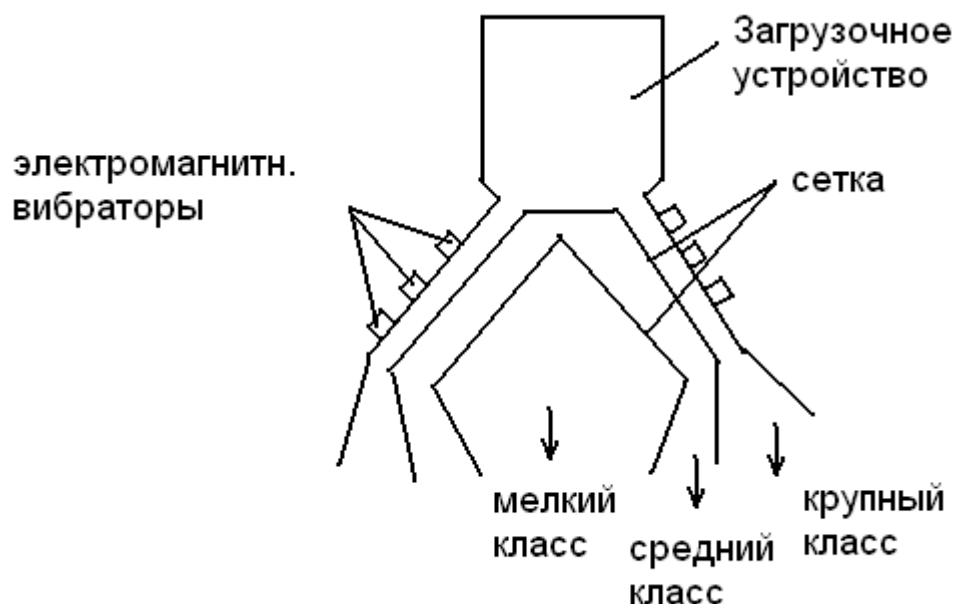
Таким образом двухстадийная схема с первой стадией дробления в руднике обеспечивает общую степень дробления 15-80, достаточную для первичной подготовки калийных руд к последующему переделу. Для получения минимального количества крупных кусков в дробленной руде применяют двухстадийную схему с замкнутым циклом во второй стадии.



При комбайновом способе добычи калийных руд и применении молотковых дробилок конечная крупность дробления 10-0 мм может быть обеспечена в одну стадию. В связи с высоким содержанием мелких кусков в добытой руде применяют схемы с предварительным грохочением, при этом сокращается количество материала, поступающего на дробление.

В схемах дробления калийных руд применяют вибрационные наклонные и горизонтальные грохоты. В дробильных цехах установлены наклонные инерционные грохоты.

Для тонкого сухого грохочения (0,6-3 мм) в цехах грануляции применяют наклонные грохоты, в которых колебание сетки осуществляют вибраторами, а рама грохота остается неподвижной. Они эффективны для отсева мелких классов (частота колебания 2500 Гц).



Технологический расчет грохотов сводится к определению размеров просеивающей поверхности F (m^2), по заданной производительности Q ($\frac{m}{ч}$) и необходимой эффективности грохочения E (%). В зависимости от размеров ячейки сита, гранулометрического состава и влажности руды в каталогах приводится удельная объемная производительность каждого типа грохота q_0 ($\frac{m^3}{m^2 \cdot ч}$). Общей формулой для расчета производительности грохота является:

$$Q = K \cdot q_0 \cdot F$$

K – определяют опытным путем.

Измельчение и классификация калийных руд переел флотацией

В практике флотационного обогащения применяют только стержневые барабанные мельницы, в которых в качестве измельчающих тел используют цилиндрические стержни диаметром 90-120 мм. Мельница – полый барабан, заполненный на 35-40 % объема стержнями. Диаметр барабана – 3200 мм, длина – 4500 мм. Мельница может работать в открытом и замкнутом циклах. При открытом цикле измельчаемый материал проходит через мельницу один раз и готовый продукт выгружается непосредственно из мельницы. При этом получают сравнительно крупный продукт 5-0 мм, поэтому для более мелкого измельчения применяют замкнутую схему: измельченный в стержневой мельнице материал поступает в классификатор, подрешеточный продукт которого является готовым, а надрешеточный возвраща-

ется в мельницу. По такой схеме достигается минимальное переизмельчение. В качестве классификаторов применяют дуговые грохоты и гидроциклоны.

Установившееся количество оборотного надрешеточного продукта называют циркулирующей нагрузкой. При замкнутом цикле измельчения производительность по подрешеточному продукту равна производительности по исходному материалу, поступающему в мельницу. Действительная величина циркулирующей нагрузки (S/Q) выражается в процентах. Эта величина составляет при измельчении калийной руды 100-200 %.

Основным количественным технологическим параметром мельницы является удельная производительность по исходному питанию или расчетному классу q_d ($т/м^3 \cdot ч$).

$$q = \frac{Q}{V}$$

$$q_d = \frac{Q}{V} \cdot \frac{\beta_d - \alpha_d}{100}$$

Где: V – объем мельницы, $м^3$.

Q – производительность (исходное питание), $\frac{т}{ч}$.

β_d и α_d -- содержание мелкого класса соответственно в готовом и исходном продукте, %.

В практике измельчения калийных руд крупность готового продукта принимается равной 3-0 мм для крупнозернистой и 0,8-0 мм для мелкозернистой флотации.

Для калийных руд Старобинского и Верхнекамского месторождений рекомендуется следующие удельные нагрузки по исходной руде стержневых мельниц типа 3,2*4,5 м, при измельчении от 10-20 мм до 0,8-0, $q=5,0-5,3 т/м^3 \cdot ч$ при измельчении от 10-20 до 3-0 мм $q=5,5-6,0 т/м^3 \cdot ч$.

Лекция №3

Флотация калийный руд

Из всех известных методов обогащения в производстве хлорида калия из сильвинитовых руд наиболее широкое распространение получил метод флотации (от англ. всплывать).

Основываясь на внешних признаках, процесс флотации можно было бы определить как способ разделения при котором один минерал всплывает на поверхность пульпы и плавает на этой поверхности, а другой тонет и остается внутри пульпы. Однако такое определение исходит только из внешней стороны процесса и не отражает сущности явлений происходящих при флотации. Наиболее правильным следует признать такое определение флотации: флотация – метод обогащения, заключающийся в разделении минералов измельченной руды на основе различной способности их удерживаться на границе раздела фаз, в жидкой среде.

Различают три основных вида флотации: пленочную масляную и пенную.

При пленочной флотации разделение минералов происходит на плоской поверхности раздела фаз вода – воздух.

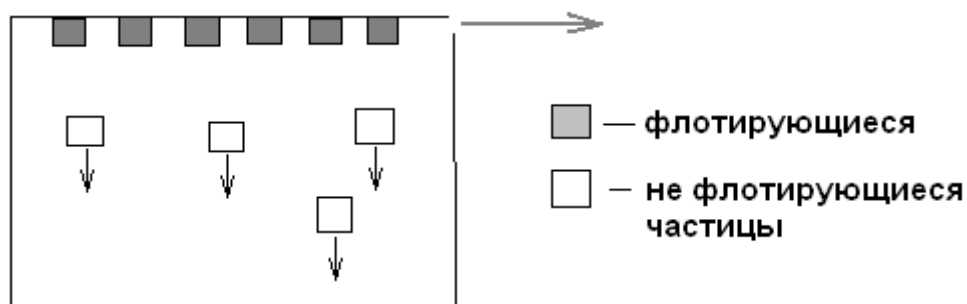


Рисунок – пленочная флотация

При пленочной флотации измельченная руда, подлежащая разделению, насыпается с небольшой высоты на поверхность воды. Несмачиваемые частицы остаются на поверхности и выделяются во флотационный продукт, смачиваемые переходят в водную фазу. Из – за низкой производительности этот процесс не получил широкого применения. Однако эффект пленочной флотации используется при флотогравитационном способе получения крупнозернистого хлористого калия.

Масляная флотация заключается в избирательном смачивании частиц минерала диспергированным в воде жидким маслом. Образующиеся при этом агрегаты частиц, заключенные в масляные оболочки, всплывают на поверхность пульпы. Вследствие незначительной подъемной силы капли масла могут нести лишь небольшой груз частиц, а расход масла велик. Промышленного применения этот способ не получил.

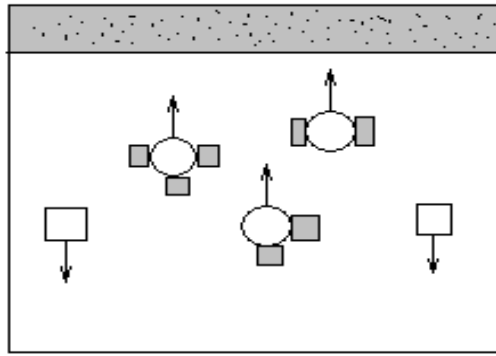


Рисунок – масляная флотация

Пенная флотация заключается в том, что через суспензию, состоящую из мелких частиц перерабатываемой руды и жидкости, продувают воздух. К образующимся пузырькам пены некоторые минералы прилипают, образуя пенный продукт, а другие (хвосты) такой способностью не обладают и тонут. В большинстве случаев пенный продукт является тем, ради чего организован процесс обогащения. В этом случае имеет место флотация. Если цель процесса – получение "хвостов", то происходит обратная флотация.

Образующаяся пена должна быть устойчивой только во время флотации, т.е. при пропускании воздуха через суспензию. В противном случае потребуется производить дополнительно разрушение пены, что может значительно усложнить процесс. При наличии в рудах водорастворимых солей, в качестве жидкой фазы суспензии используют водный раствор, насыщенный относительно этих солей.

Непременным условием эффективной флотации является дробление частиц до таких размеров, когда частицы каждого из минералов, составляющего смесь, окажутся не связанными друг с другом.

Для сильвинитов максимальный размер до 4 мм.

В зависимости от назначения флотационные реагенты разделяются на:

А) собиратели или коллекторы (неполярные или гетерогенные вещества) молекулы которых могут адсорбироваться на поверхности обрабатываемых частиц, а неполярной частью удерживаться на поверхности воды или пузырьков пены: эти вещества способствуют флотации;

Б) депрессоры (подавители), предотвращающие адсорбцию собирателей на поверхности частиц;

В) активаторы, способствующие адсорбции собирателей на поверхности минерала;

Г) вспениватели, способствующие образованию пены;

Д) регуляторы, изменяющие эффективность действия реагентов.

В зависимости от способа насыщения пульпы пузырьками газа, пенная флотация подразделяется на обычную пенную, вакуум – флотацию, химическую флотацию, флотацию кипячением и т.п.

При обычной пенной флотации в качестве газа используется воздух, причем аэрация пульпы обеспечивается или засасыванием воздуха из атмосферы и диспергированием его в пульпе специальными механическими аэраторами, или же вдуванием в пульпу сжатого воздуха.

Аэрация пульпы при вакуум – флотации осуществляется за счет выделения воздуха из раствора (согласно закону Генри), т.к. вода растворяет воздух.

При химической или газовой флотации пузырьки газа образуются в результате химического взаимодействия. Например, в руде, содержащей кальцит или магнезит, добавляют H_2SO_4 или кислую соль. При этом на выделяющихся пузырьках CO_2 флотируются несмачивающиеся материалы.

При флотации кипячением процесс идет за счет образующихся пузырьков пара или пузырьков растворенного газа. Этот процесс использовался для обогащения графитовых руд.

В калийной промышленности используется объемная пенная флотация.

Физико-химические основы флотации растворимых солей

Для того чтобы сознательно управлять процессом флотационного обогащения природных руд и выбрать рациональный технологический режим, необходимо знать происходящие при этом явления.

Процесс флотации состоит из ряда последовательных стадий, важнейшими из которых являются следующие:

1) диффузия в растворе и селективная адсорбция собирателя на поверхности флотируемого компонента обогащаемой руды;

2) образование воздушного пузырька и адсорбция пенообразователя на границе жидкость – газ;

3) образование комплекса пузырек – флотируемые минеральные частицы;

4) всплывание воздушных пузырьков с прилипшими к ним минеральными частичками;

5) распад флотационной пены и выделение концентрата.

В теоретическом отношении наиболее изучена флотация нерастворимых в воде минералов (оксиды, сульфиды).

Флотация растворимых солей осуществляется в их насыщенном растворе. До настоящего времени нет единого мнения о природе флотации растворимых солей, поэтому многие практически важные вопросы (выбор флотореагентов, технологические параметры) приходится решать эмпирическим путем.

Выделения хлористого калия (сильвина) из сильвинита в пенный продукт возможно благодаря способности гидрофобных частиц сильвина прилипать к пузырькам воздуха. В основе процесса гидрофобизации сильвина лежит явление избирательной сорбции на его поверхности реагента собирателя.

Сорбция собирателя на поверхности флотируемого минерала – одна из главнейших и определяющих стадий суммарного процесса флотации. Последующие стадии, т.е. закрепление пузырьков воздуха на поверхности минерала, всплывание минерализованных пузырьков и их деминерализации находятся в функциональной зависимости от первой стадии.

В качестве собирателей обычно применяют органические вещества с полярно-аполярной структурой молекул. Полярная группа взаимодействует с ионами и атомами кристаллической решетки минерала, а аполярная часть молекулы собирателя, представленная углеводородным радикалом алифатического или циклического ряда, образуют аполярный мозаичный слой, который делает поверхность флотируемого минерала гидрофобным и обеспечивает быстрое и устойчивое прилипание частиц к пузырькам воздуха.

Степень гидрофобности минерала, покрытого собирателем, зависит от физико-химических свойств молекулы последнего, в том числе природы углеводородной цепочки ее состава и строения.

По химическим свойствам собиратели делят на ионогенные (т.е. ионизирующиеся в водной среде) и неионогенные. По вхождению углеводородного радикала в состав аниона или катиона ионогенные собиратели подразделяют на анионоактивные и катионоактивные.

К ионогенным анионоактивным собирателям относятся: карбоксильные кислоты и их мыла, алкилсульфаты, сульфонаты, меркаптаны и дитиофосфаты.

К ионогенным катионоактивным собирателям относятся: первичные, вторичные, третичные амины и их соли.

В группу неионогенных собирателей входят некоторые масла (аполярные углеводороды, керосин, трансформаторные масла).

Наибольшее значение для флотации калийных солей имеют катионоактивные собиратели – первичные алифатические амины жирного ряда с числом углеродных атомов 16 – 22 (октадециламин – $C_{18}H_{37}NH_2$; армин 18 – $C_{18}H_{37}NH_2$ и др.).

Амины с коротким радикалом хорошо растворимы в воде, но с увеличением углеводородной цепи растворимость их сильно снижается.

В водных растворах амины склонны к образованию комплексного иона по реакции



R – углеводородный радикал.

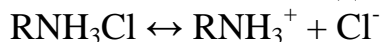
Это явление обуславливает щелочную реакцию водных растворов аминов.

Т.к. амины – это органические основания, они способны образовывать соли как с минералами так и с органическими кислотами:



Т.к. эти соли более растворимы в воде, то при флотации обычно используют уксуснокислые или солянокислые соли аминов.

Разбавленные растворы этих солей являются истинными растворами и можно считать, что растворенная соль практически полностью диссоциировала на ионы:



С увеличением концентрации соли образуются коллоидные растворы, содержащие ионные и нейтральные мицеллы (частицы дисперсной фазы золя, окруженные слоем молекул или ионов дисперсной среды).

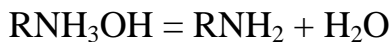
Исследование адсорбции аминов на поверхности KCl и NaCl в насыщенных растворах этих солей показали, что при прочих равных условиях на кристаллах галита собирателя адсорбируется в несколько раз меньше чем на сильвине.

Амины, адсорбированные на NaCl, после первой промывки насыщенным раствором переходят в раствор, в то время как амины, адсорбированные на KCl, даже после многократных промывок лишь частично переходят в водный раствор.

Адсорбция аминов на NaCl и KCl зависит от температуры, свойств собирателя, pH среды, наличия примесей и др. Если с увеличением температуры количество амина, адсорбирующегося на хлористом натрии, резко растет, то на кривой зависимости этого показателя для KCl есть максимум. Максимум адсорбции хлористым калием октадециламина наблюдается при 35°C. Флотация калийных солей, лишенных посторонних примесей, хорошо идет при концентрации амина в пульпе 10⁻³%.

Количество амина, адсорбированного на поверхности флотируемого хлористого калия, при условии образования мономолекулярного слоя составляет 20 г на одну тону КСl. В реальных условиях расход амина значительно выше.

При переходе рН среды из кислой области в щелочную форма существования молекул амина в растворе может изменяться. Растворимые соли аминов, находящиеся в кислой среде в виде катионов RNH_3^+ , в щелочной среде, благодаря наличию гидроксильных ионов, образуют соединения RNH_3OH , которые недостаточно устойчивы и распадаются:



Найдено, что при рН среды более 9, в растворе находятся только молекулы амина, которые адсорбируются значительно хуже чем ионы RNH_3^+ , что приводит к уменьшению скорости флотации и степени извлечения КСl. Резкое снижение степени извлечения КСl в концентрат наблюдается при рН 8 – 10.

Важный показатель флотационной активности аминов – степень их агрегации в мицеллы, которые отличаются пониженной сорбционной способностью.

Критические концентрации мицеллообразования(ККМ) первичных жирных аминов с числом углеродных атомов С12 – С18, т.е. концентрации выше которых амины находятся в мицеллярной форме, составляют $10^{-2} - 10^{-4}$ моль/л.

Лекция №4

Образование комплекса пузырек – флотируемая минеральная частица

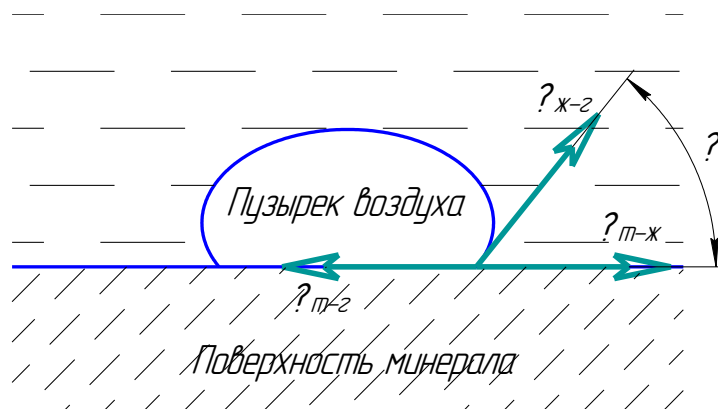
Прилипание осуществляется при кратковременном контакте воздушного пузырька с гидрофобизированными минеральными частицами. Процесс включает ряд этапов:

- 1) сближение частицы минерала и пузырька воздуха на расстояние, на котором начинают действовать поверхностные силы взаимодействия;
- 2) закрепление, связанное с утончением промежуточной водной прослойки до толщины, обеспечивающей слипание частиц и пузырька воздуха;
- 3) упрочнение прилипания, связанное с дальнейшим утончением промежуточной водной прослойки, образованием и ростом краевого угла смачивания.

Краевой угол смачивания θ является мерой гидрофобности или гидрофильности поверхности минерала и определяется из уравнения:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж}}{\sigma_{ж-г}}, \quad (4.1)$$

где $\sigma_{т-г}$, $\sigma_{т-ж}$, $\sigma_{ж-г}$ – поверхностное натяжение на поверхности раздела фаз соответственно твердое-газ, твердое-жидкость и жидкость-газ, $H/м$.



Теоретически величина краевого угла смачивания может изменяться от 0° , когда поверхность минерала полностью смачивается водой (полная гидрофильность) до 180° – совершенно не смачивается (гидрофобность).

На условия и вероятность столкновения частицы и пузырька оказывают влияние размеры и масса частиц, гидродинамический характер движения

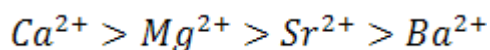
флотационной пульпы (ламинарный или турбулентный), форма частиц и воздушных пузырьков и т.д.

Минеральная частица закрепляется на воздушном пузырьке в результате утончения промежуточной водной прослойки между ней и пузырьком. Скорость утончения водной прослойки зависит от степени гидратированности поверхности частиц. При предельной гидрофобности поверхности происходит лавинный распад водной прослойки и мгновенное соприкосновение поверхности с пузырьком, что свидетельствует об исключительно высокой флотационной активности.

Для того, чтобы частица прилипла к пузырьку при столкновении с ним, необходимо определенное время контакта, в течение которого происходит разрушение и удаление прослойки воды, находящейся между частицей и пузырьком.

В реальных условиях флотируются те частицы, которые прилипают к пузырькам с достаточной скоростью при времени контакта в доли секунды.

На время контакта солевых частиц с пузырьком воздуха в условиях концентрированных растворов солей, а также на их флотацию большое влияние оказывают ионы щелочноземельных металлов. По своему депрессирующему действию ионы щелочноземельных металлов могут быть расположены в ряд:



Самым сильным из изученных депрессоров оказался $CaCl_2$. Уже при концентрации 0,005г/л время контакта возрастает более чем в 40 раз. Поэтому очень маленькие добавки $CaCl_2$ фактически могут прекратить флотацию сильвина аминами. Сильный депрессор – ионы Zn^{2+} .

Пенообразователи

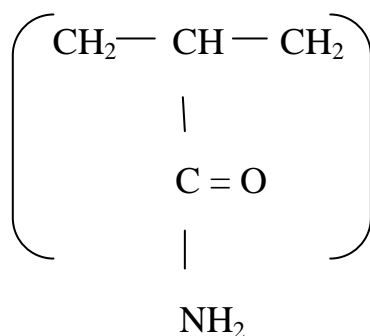
Основным назначением реагентов-пенообразователей является увеличение дисперсности пузырьков воздуха в пульпе и повышение устойчивости пены, насыщенной частицами флотируемого минерала.

В качестве пенообразователей применяют органические вещества и неорганические электролиты. Наиболее широко, особенно в практике обогащения полиметаллических руд, в качестве пенообразователя используют сосновое масло. Однако в практике калийных предприятий сосновое масло вытеснено реагентом Т – 66 (смесь терпеновых кислот – природных углеводов с общей формулой $(C_5H_8)_n$). Кроме основного действия, пенообразователь типа Т – 66 может замедлять всплывание пузырьков и влиять на коллекторное действие реагентов и прочность закрепления частиц на поверхности пузырьков.

Депрессоры и флокулянты

Важной составной частью флотационного метода обогащения калийных руд является процесс депрессии глинистых шламов, а также обезвоживания (сгущение и фильтрование) глинистых шламов и продуктов обогащения.

Для депрессии глинистых шламов перед основной сильвиновой флотацией и их флокуляции при осветлении оборотных растворов используют депрессоры. На первых калийных флотационных фабриках Солигорска в качестве депрессора применяли тилозу ($C_6H_7O_2(OH)_2 \cdot OCH_2COONa$). Однако в дальнейшем метод депрессии был заменен более эффективным флотационным и механическим способами удаления шламов. А в качестве флокулянта стали использовать полиакриламид (ПАА), имеющий следующую структурную формулу:



Механизм флокуляции с помощью ПАА сводится к тому, что молекулы ПАА, адсорбируясь на поверхности глинистых частиц, за счет электростатического взаимодействия и образования водородных связей закрепляются своими концами на двух частицах. Благодаря тому, что молекулы ПАА обладают способностью к сворачиванию, происходит притяжение закрепившихся отдельных частиц и их соединение в более крупные флоккулы, что ускоряет процесс осаждения.

Кинетика процесса флотации

Как уже указывалось, пенофлотационный процесс состоит из ряда стадий. Образование комплекса пузырек-флотируемая частица состоит из трех этапов:

- 1) сближение минеральной частицы (сильвина) с пузырьком воздуха;
- 2) разрыв промежуточного гидратного слоя;
- 3) закрепление частицы на поверхности пузырька.

Самой медленной (лимитирующей стадией) является разрыв промежуточного гидратного слоя между частицей и пузырьком. При этом прослойка отдает жидкость в объемную фазу, т.е. происходит диффузия частиц жидкости, поэтому процесс хорошо описывается уравнением Фика.

Началом сближения минеральной частицы с воздушным пузырьком считается момент, когда поток пульпы, несущий частицу, начинает изменять направление

своего движения, огибая пузырек. Конец этапа сближения условия, когда поверхностные силы начинают играть заметную роль. Обычно возможны два варианта встречи пузырька и частицы – удар и скольжение.

Для встречи ударом можно считать достаточными силы инерции частицы, падающей навстречу поднимающемуся пузырьку, и слабое сносящее частицу давление потока воды, огибающего воздушный пузырек. Частицы достаточной массы сталкиваются ударом, частицы малой массы относятся потоком и в ряде случаев скользят вдоль поверхности пузырька.

Наименьший диаметр минеральной частицы, соприкосновение которой возможно за счет инерционной силы, обусловленной разницей в скоростях движения пузырька и частицы, можно определить по уравнению Дерягина-Духина для флотационных условий:

$$d = 1,2 \cdot 10^{-3} \cdot D \cdot (\rho - \rho_0)^{-0,5}, \quad (4.2)$$

где ρ и ρ_0 – плотность частицы и воды, кг/м³ ;

D – диаметр пузырька, м.

При минерализации пузырька продолжительность прилипания частиц к пузырьку находится в пределах 0,0001 – 0,015с.

Для определения скорости флотации предложено несколько формул. При флотации широкого класса крупности используют уравнение:

$$\frac{d\varepsilon}{d\tau} = k \cdot (1 - \varepsilon)^n, \quad (4.3)$$

где ε – извлечение ценного компонента во времени, %;

k и n – величины, зависящие от свойств флотируемого материала и условий флотации.

При обогащении сильвинитовой руды продолжительность основной шламовой флотации не превышает 10 минут, перечистки шламов – 12 мин., основной сильвинитовой флотации – 6-10 мин., перечистки флотоконцентрата – 10 мин.

В практике некоторых калийных предприятий используется крупнокристаллическая флотация, что обусловлено раскрытием сростков сильвинита уже при относительно крупном измельчении (1 – 5 мм).

При подаче исходной сильвинитовой руды на поверхность аэрированной пульпы протекает флотация частиц, масса которых в 60 раз превышает массу частиц, флотируемых из объема пульпы. Для крупнокристаллической флотации

хлорида калия обычно применяют смесь хлораминов и аполярный коллектор в виде мазута или газойля.

Таким образом, для интенсификации процесса флотации необходимо:

- 1) аэрация пульпы с достижением лучших условий распределения пузырьков газа и кратчайших путей движения пульпы;
- 2) предварительное обесшламливание флотируемого минерала;
- 3) периодический вывод из маточника хлорида магния, который накапливается в процессе флотации и оказывает депрессирующее действие.

Исследования, проведенные в Уральском филиале НИИ галургии, показали, что предварительная обработка флотореагента ультразвуком позволяет не только снизить его расход на 25-30%, но и на столько же увеличить скорость флотации. Установлено, что при использовании для аэрации пульпы вместо воздуха азота также повышает эффективность флотации на 5-6%.

Технологические схемы получения хлорида калия из сильвинита методом флотации

В настоящее время флотационное обогащение калийных руд осуществляют, как правило, путем перевода в пенный продукт хлорида калия, используя собиратели катионного типа.

Технологические схемы обогащения включают в себя обычно следующие основные стадии:

- 1) измельчение руды с целью раскрытия зерен сильвинита;
- 2) предварительное удаление глинистого шлама из руды или его подавление в процессе основной флотации;
- 3) основная флотация сильвинита с перечисткой полученного концентрата;
- 4) перечистка глинистых шламов;
- 5) обезвоживание шламов, хвостов, концентрата и возвращение в цикл оборотного насыщенного раствора.

Применяемые в калийной промышленности схемы флотационного обогащения сильвинита несколько отличаются друг от друга из-за различного качества перерабатываемой руды.

Изучение структурных особенностей сильвинитовых руд показало, что преобладающее раскрытие зерен сильвина и галита достигается при сравнительно крупном дроблении (1 – 3 мм). Однако селективное действие катионного собирателя проявляется лишь при флотации зерен сильвина с размером менее 0,75 мм. Поэтому в некоторых схемах обогащения всю руду измельчают до -0,75 мм. Иногда прибегают к комбинированным схемам обогащения, где мелкую фракцию обогащают флотацией, а более крупную – флотогравитацией или гидросепарацией. Это позволяет снизить расход электроэнергии на измельчение и удельный расход флотореагентов.

Схемы флотационного обогащения сильвинита различаются также по способам выделения из руды глинистого шлама. На практике нашли применение следующие схемы:

- 1) флотация шламов в самостоятельном цикле перед основной флотацией;
- 2) депрессия глинистых шламов с помощью специальных реагентов;

- 3) механическое выделение шламов в стадии измельчения и классификации руды;
- 4) комбинация перечисленных методов.

Механическое обесшламливание руды осуществляют в аппаратах различной конструкции (гидроциклоны, дуговые сита, конусы, гидросепараторы, сгустители и др.). Выбор способа обесшламливания и типа оборудования определяется вещественным составом шламов, их содержанием в руде, распределением по классам крупности.

В некоторых схемах флотационного обогащения сильвинита, пульпу, содержащую галитовые хвосты, подвергают нагреванию на 10-15°C. При этом некоторое количество сильвина, оставшееся в хвостах при флотации, за счет увеличения растворимости переходит в оборотный маточный щелок. После отделения галитовых хвостов этот щелок подвергают охлаждению, что сопровождается кристаллизацией хлорида калия.

Технологическая схема получения хлорида калия с предварительной флотацией глинистого шлама

Схема применяется для переработки сильвинитовых руд, содержащих не более 2,5 % масс нерастворимого остатка (Верхнекамское месторождение).

Руда измельчается в стержневой мельнице 5, классифицируется на дуговых ситах 3 до крупности 0,8 мм и при отношении Ж:Т = 4-5 поступает на обесшламливание в гидроциклоны 7.

Слив гидроциклонов направляют в гидросепараторы 8, где получают обесшламленные пески и шламовый продукт. Шламовый продукт с отношением Ж:Т = 15-20 поступает в сгустители 9. Сгущенный продукт (отношение Ж:Т = 1,5-1,7; W(KCl) = 13-18% масс; W(н.о.) = 60-75% масс) после выщелачивания оборотным рассолом, поступающим с шламохранилища, и водой направляют на уплотнение в накопительные бассейны.

Пески гидроциклонов и гидросепараторов с Ж:Т = 2,2-2,5 являются питанием основной сильвиновой флотации, которую осуществляют в механических флотомашинах «Механобр - 7» 19. Две перечистные операции проводят в машинах такого же типа (20, 21).

Реагенты при флотации: депрессор – КМЦ, собиратель – смесь алифатичных аминов, пенообразователь – сосновое масло, регулятор пенообразователя – спиртовая фракция. Расход реагентов – 450, 70, 15 и 50 г/т калийной руды соответственно. Продолжительность основной флотации 6-7 мин, двух перечистных операций – 10-12 мин. Перечистки проводят в разбавленных пульпах при отношении Ж:Т = 4-5. Хвосты направляют на контрольную флотацию, а затем на сгущение в гидроциклоны 22 и сгустители 24. Хвосты (галитовые отвалы) фильтруют на вакуум-фильтрах 23 типа БОУ – 40 и БЛК – 40 и системой конвейеров направляют на высотное складирование в солеотвалы. Концентрат после перечистки с отношением Ж:Т = 0,9 подвергают фильтрации на вакуум-фильтрах 11. Конечная влажность концентрата 8-9 % масс. После сушки в барабанных сушилках 15 концентрат с содержанием KCl 91% масс отгружают потребителю, дополнительно обработав аминами для предотвращения слеживаемости.

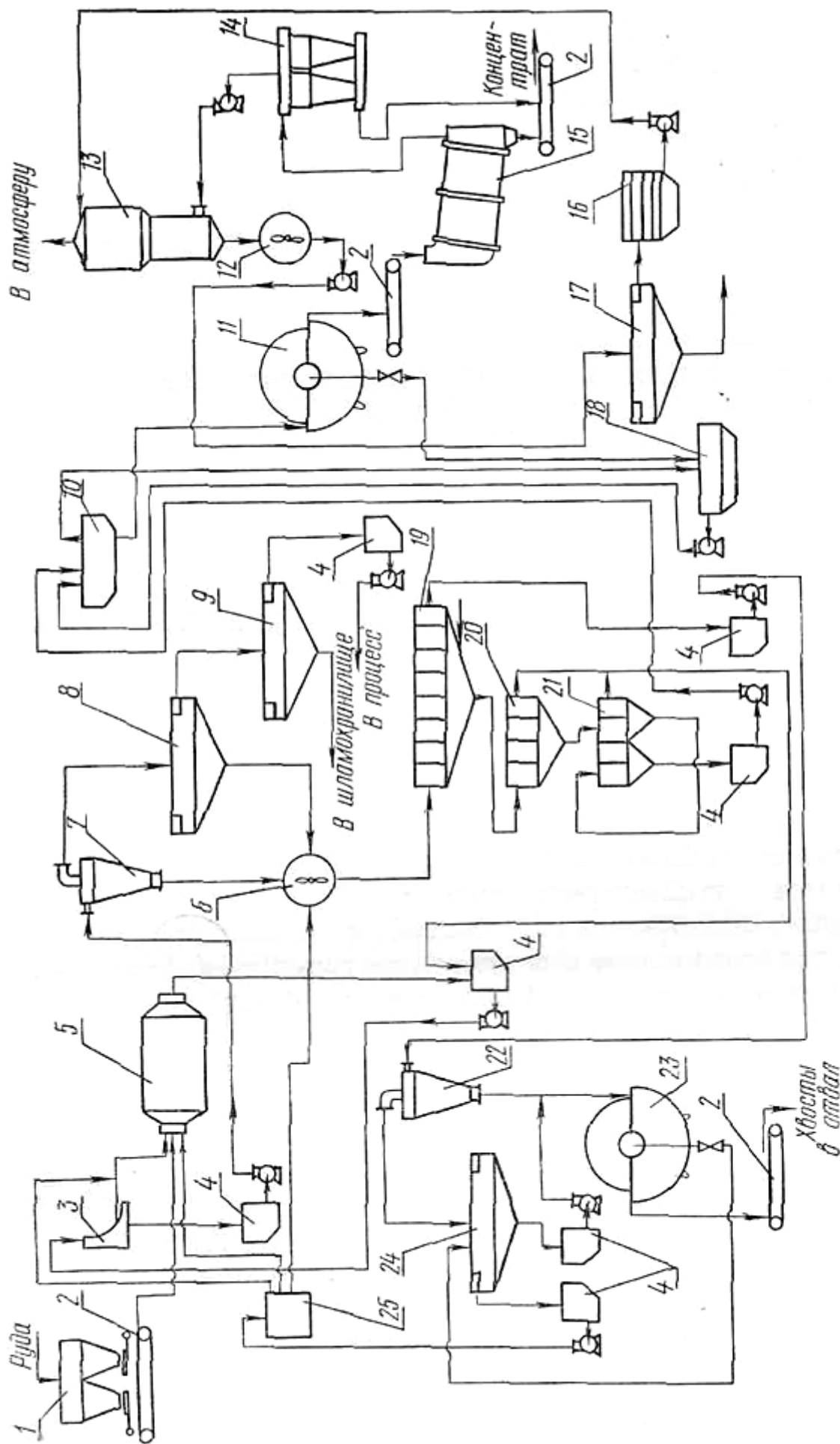


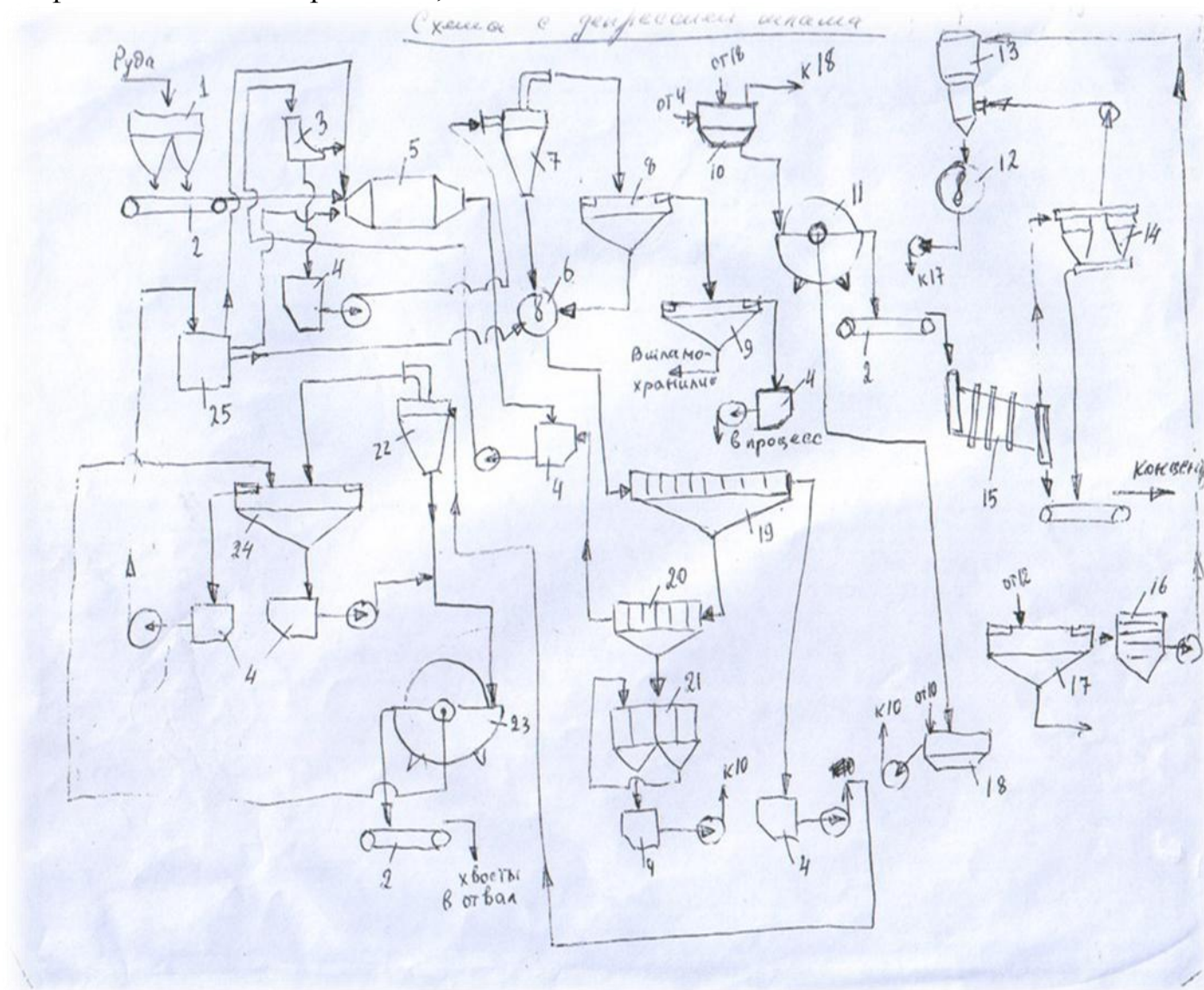
Схема флотационной фабрики I СГКРУ:

1 — расходные бункера; 2 — конвейеры; 3 — дуговые сита СД-1; 4 — зумфы; 5 — стержневая мельница; 6 — конвейер; 7, 22 — гидроциклоны; 8 — гидросепаратор; 9, 17, 24 — сгустители; 10, 18 — мешалки концентрата; 11, 23 — барабанные фильтры; 12 — нейтрализатор; 13 — пенный аппарат; 14 — батарейные циклоны; 15 — сушильный барабан; 16 — градирня; 19 — флотомашина основной флотации; 20 — флотомашина I перечистки; 21 — флотомашина II и III перечистки; 25 — бак маточника на отметке +25 м.

Технологические схемы получения КСІ флотационным способомСхема с депрессией шлама.

Сильвинитовые руды Старобинского месторождения, содержащие 5-6% н.о. обогащали с применением метода депрессии шлама, т.к. флотацию шлама из-за большого числа необходимых флотомашин использовать не целесообразно. К тому же складирование шламов из-за стабильности пенного продукта потребует больших площадей. Поэтому флотационная фабрика 1 РУ «Беларуськалий» работает по схеме с двустадийным механическим обесшламливанием и депрессией остаточных глинистых шламов

.Обозначения: 1.Расходные бункера ;2.конвейеры ;3.дуговые сита ;4.зумпфы; 5.стержневая мельница ;6.контактный чан ;7,22 гидроциклоны ;8-гидросепараторы; 9,17,24-сгустители; 10,18-мешалки концентрата ;11,23-барабанные фильтры ;12-нейтрализатор ;13-пенный аппарат ;14-батарейные циклоны ;15-сушильный барабан ;16-градирня; 19-флотомашина основной флотации ;20-флотомашина; 1 перечистка; 21-флотомаш. 2 и 3 перечистки; 25-бак маточника



Описание схемы

Руда после измельчения в стержневой мельнице 5 и классификации на дуговых ситах крупности 0,8 при отношении Ж/Т=4-5 поступает на обесшламливание в гидроциклоны 7 (D=500 мм.)

Слив гидроциклонов направляют в гидросепараторы 8.(d=30м), где получают обесшламленные пески и шламовый продукт. Шламовый продукт с отношением Ж: Т=15-20 поступает в сгустители 9.Сгущенный продукт(отн. Ж: Т=1.5-1.7;КСИ=13-18%,н.о.=60-75%) после выщелачивания обратным соевым рассолом, поступающим со шламоохранилища и водой направляют на уплотнение в накопительные бассейны(шламоохранилища)

Пески гидроциклонов и гидросепараторов (Ж: Т=2.5-2.2)являются питанием основной сильвинитовой флотации, которую осуществляют в механических флотомашинах «Механобр-7»-19 .Две перечистные операции проводят в такого же типа машинах(20,21).

Реагенты при флотации: депрессор, КМЦ(карбоксиметилцеллюлоза-тилоза)(2-х% водн.р-р);собиратель-смесь алифатических аминов, чаще всего 1% р-р солянокислых аминов. Пенообразователь - сосновое масло.

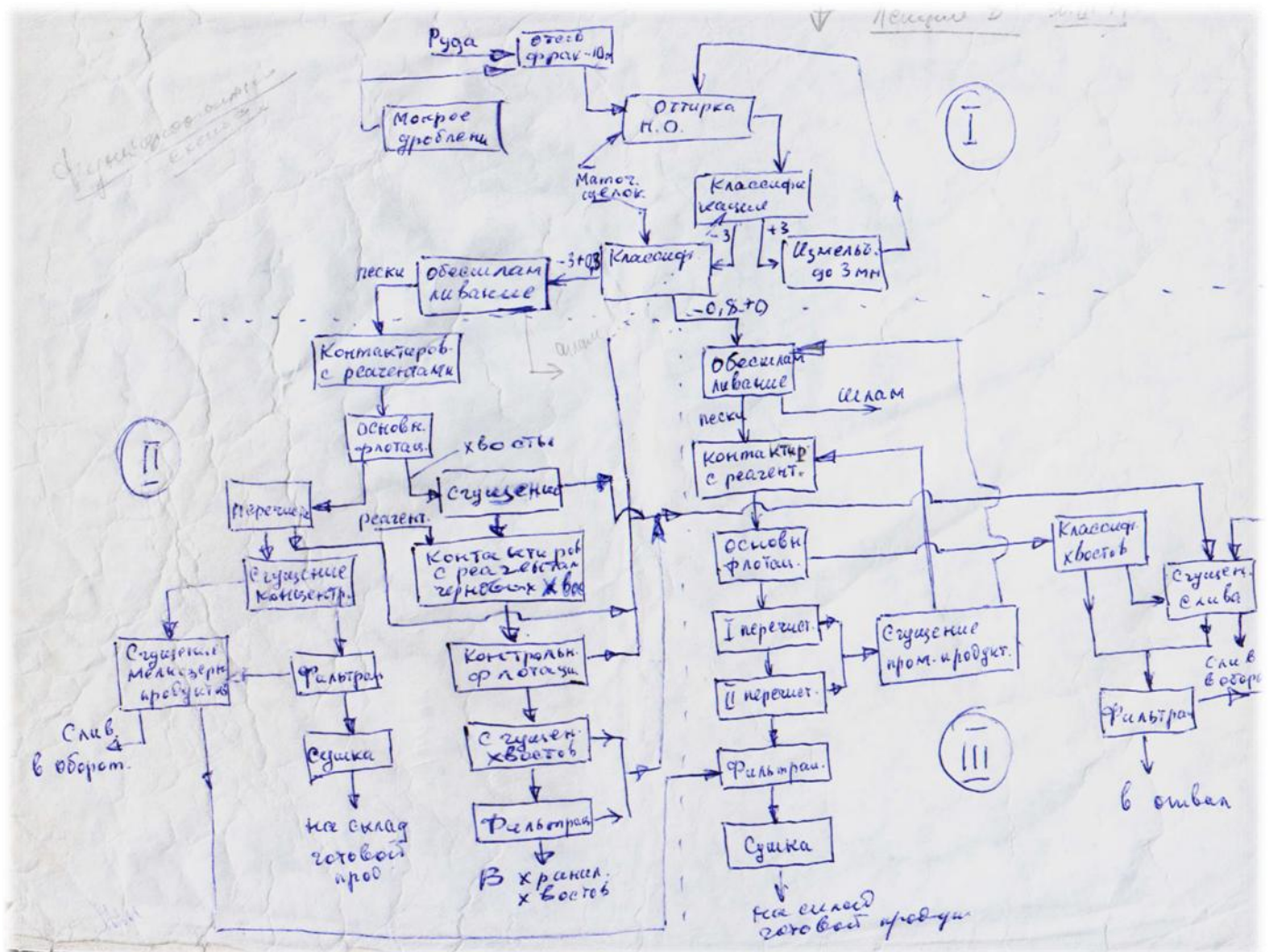
Расход реагентов-450,70, и 15 г/т калийной руды. Продолжительность основной флотации 6-7 минут,2-х перечистных 10-12 минут. Перечистки проводят в разбавленных пульпах при отношении Ж/Т=4-5;хвосты направляют на контрольную флотацию, а затем на сгущение в гидроциклоны 22 и сгустители 24.Хвосты галлитовые отвалы фильтруют на вакуум-фильтрах 23 и системой конвейеров направляют на высотное складирование в солеотвалы.Концентрат после перечистки с отношением Ж/Т=0,9 подвергают фильтрации на вакуум-фильтрах 11.Конечная влажность концентрата 8-9%.После сушки в барабанных сушилках 15 концентрат с содержанием КСИ 91% отгружают потребителю, дополнительно обработав аминами для предотвращения слеживаемости.

Схема с крупнозернистой флотацией.(функциональная)

Крупнозернистая флотация позволяет получать не слеживающийся КСИ с размером частиц 1-3 мм с одновременным увеличением удельной производительности оборудования –особенно дробильного.

Процесс состоит из трех циклов:

- 1.Цикл подготовки руды к обогащению
- 2.Цикл крупнозернистой флотации
- 3.Цикл мелкозернистой флотации



Описание

Исходная руда с размерами частиц не более 10 мм. Подвергается мокрой классификации (Ж/Т=8:1) на ситах для выделения фракции с размером частиц >3 мм, которые измельчаются, затем в стержневой мельнице(в замкнутом цикле с дуговым ситом).

Фракция с частицами не более 3 мм. Классифицируется при Ж/Т=3:1 для выделения мелких частиц размером <0.8 мм. Крупная фракция(-3+0.8)дополнительно оттирается от глинистого шлама в мешалке и повторно классифицируется для удаления глинистого шлама и частиц сильвинита размером<0,8 мм.

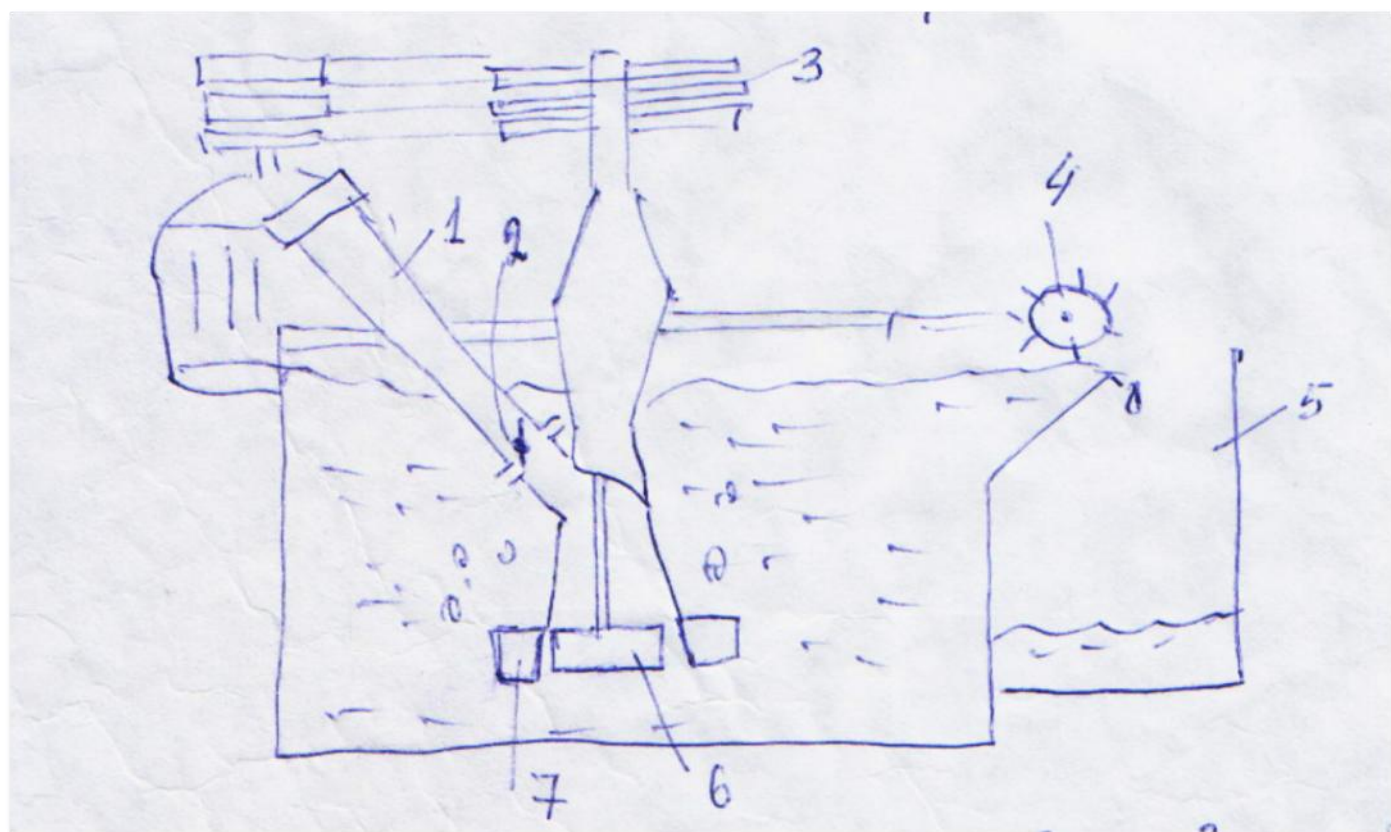
Крупнозернистый класс(-3-0.8) идет на основную флотацию(с аминами, сосновым маслом и мазутом).Концентрат подвергается перечистке, сгущению и затем фильтруется на ленточном вакуум-фильтре и высушивается в сушилке кипящего слоя. Хвосты основной флотации обезжелезиваются на барабанном грохоте, смешиваются дополнительно с аминами и мазутом и подвергаются контрольной флотации. Хвосты после перечистки концентрата соединяются с пенным продуктом контрольной флотации и возвращаются в стержневую мельницу. Слив сгустителя после перечистки концентрата основной флотации, содержащий мелкозернистый

КСІ, отстаивается в сгустителе, и сгущенная пульпа с зернами < 1 мм. смешивается с продукцией мелкозернистой флотации, а осветленный продукт возвращается в производственный цикл.

Мелкозернистый класс(-08.) обесшламливается в гидроциклонах в 3 стадии и смешивается с реагентами (карбоксиметилцеллюлозой-депрессором и амином + сосновое масло-коллектор). После основной флотации и перечисток концентрат фильтруется на центрифуге и сушится в к.с. Степень извлечения КСІ по этой схеме 90-92%. Он для Верхнекамского месторождения.

Оборудование, применяемое для флотации

Большинство используемого при флотации оборудования является типовым (центробежные насосы, барабанные вакуум-фильтры, отстойники, центрифуги и т.д.), а часть его специфична только для техники обогащения (флотомашины, дуговые сита, гидроциклоны) о двух последних уже речь шла. Рассмотрим конструкции флотомашин. Основным аппаратом для разделения сильвинитовой пульпы является ФМ(152 №3). Рассмотрим конструкцию флотомашины Механобр 7 ВМ, которая отличается простотой конструкции, хорошей аэрационной характеристикой и высокой производительностью. Эта машина состоит из нескольких (от 2 до 20) соединенных друг с другом металлических ванн-камер.



1. всасывающая трубка 2. шибер 3. привод импеллера 4. пеногоны 5. желоб
6. импеллер 7. статор.

В каждой камере размещен вал с центробежным импеллером (6), вращающимся у дна. Индивидуальный привод импеллера через

клиноременную передачу (3) соединяется с электромотором. Сильвинитовая пульпа подается в машину через приемный карман, откуда по всасывающей трубе 1 поступает к импеллеру. Благодаря интенсивному механическому перемешиванию в трубу 1 засасывается воздух, который в виде мелких пузырей вместе с пульпой выбрасывается в камеру. Частицы сильвина прилипают к пузырькам воздуха и всплывают на поверхность, образуя слой минерализованной пены, которая сгребается лопастями пеногонов в желоб (5). Оставшиеся в пульпе частицы руды последовательно проходят через все камеры и в конце флотомашин через сливное отверстие передаются на дальнейшую переработку.

Каждая камера машины Механобр 7 ВМ имеет стандартные размеры: длина и ширина 2200 мм., высота-1200 мм, объем 6 м³. Производительность такой камеры по потоку пульпы- 3-7 м³/мин. Регулирование уровня пульпы в камере и высоты слоя снимаемой пены осуществляют с помощью шибера(2). Расчет объема камер флотационной машины, когда задано количество подлежащего обогащению твердого материала, проводят исходя из найденного опытным путем времени флотации. Объем перерабатываемой пульпы V_n (м³/ч) вычисленной по формуле:

$$V_n = Q_{тв}(R+1/v) \cdot k$$

Где $Q_{тв}$ - производительность машины по твердому

R -Ж/Т; v -удельная масса твердого материала

Число смен объемов пульпы за час(m) вычисляется по формуле:

$$M = 60/\tau ; \tau \text{- время флотации}$$

Необходимый общий объем камер $V_{об}$ флотомашин подсчитывается по уравнению:

$$V_{об} = V_n/m \text{ (м}^3\text{)}$$

Зная объем одной камеры, можно вычислить количество камер, необходимое для флотации данного количества материала. Установлено, что время (τ) основной шламовой флотации, перечистки шламов, основной сильвинитовой флотации, перечистки концентрата равно соответственно 10, 12, 6 и 10 мин., а значение R для этих операций принимается равным соответственно:

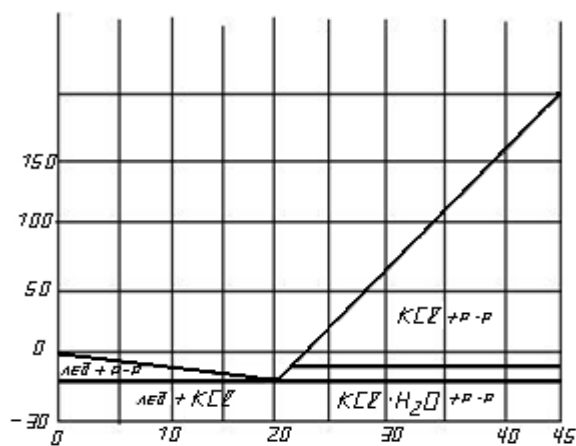
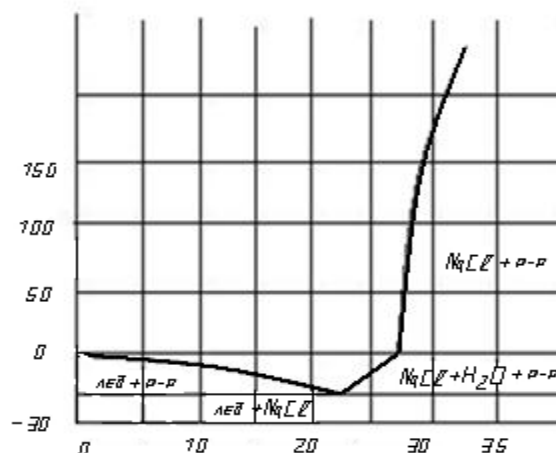
1.8:5.7:1.8:3.9

Производство KCl галургическим методом из сильвинита

Т.к. сильвинит представляет собой механическую смесь кристаллов сильвинита и галита, их разделение с целью получения KCl возможно как механическими методами (флотация), так и физико-химическими (растворением и отдельной кристаллизацией). Метод растворения и отдельной кристаллизации называют также галургическим или химическим. Галургический метод переработки сильвинитовых руд впервые был освоен калийной промышленностью в 1861 году и до настоящего времени находит широкое применение на калийных предприятиях. Сущность этого метода состоит в том, что хлористый калий выщелачивают из сильвинита горячим обратным щелочком, а оставшийся невыщелоченный галит направляют в отвал. Полученный горячий крепкий щелок проходит очистку от солевого и глинистого шламов путем отстаивания. Из осветленного горячего щелока производят кристаллизацию KCl. Полученные кристаллы KCl отделяют от охлажденного маточного щелока, сушат и выпускают в качестве продукта, а маточный раствор (щелок) после подогрева возвращают на выщелачивание новых порций KCl.

Физико-химические основы переработки галургическим методом.

Системы KCl-H₂O и NaCl-H₂O можно рассматривать как подсистемы общей системы NaCl-KCl-H₂O. Растворимость KCl в воде исследовалась неоднократно начиная с 1819 года (Гей-Люссак). Температура кипения насыщенного раствора KCl в воде (36,75% KCl) при давлении 1 атм. И при 108 °С. Растворы с более высоким содержанием KCl, существующие при более высоких температурах, имеют равновесное давление водяного пара выше 1 атм. В системе NaCl-H₂O при низких температурах существует кристаллогидрат NaCl·2H₂O, который при + 0,15 анконгруэнтно плавится с превращением в NaCl и раствор.

Система KCl-H₂OСистема NaCl-H₂O

При повышении температуры от переходной до 30 °С растворимость NaCl практически остается неизменной (26, 3- 26, 5%), но при 30 °С наблюдается слабый излом. Начиная с этой температуры растворимость возрастает при увеличении Т в интервале выше 250 °С. Насыщенный раствор NaCl кипит (P=1 атм.) при T=108,8 °С.

Исследованиями фазовых равновесий в системе $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ не обнаружено каких-либо новых фаз, кроме тех, которые имеются в системе $\text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$, поэтому ее относят к числу простых систем. **Эвтоническими** называют растворы, насыщенные одновременно более чем одной солью. Уменьшение растворимости одного вещества при увеличении концентрации другого (в одном и том же растворе) называют **высаливанием**. KCl и NaCl являются **высаливателями** по отношению друг к другу. Основным законом, позволяющим применить графическое отображение процессов в гетерогенных системах, включая сюда водные солевые растворы являются выведенными Гиббсоном (1876 год) – теорема, известная под названием правила фаз, согласно которой:

$$F + C = K + 2$$

где: F -число фаз; C -число степеней свободы ; K - число компонентов.

Фаза- совокупность гомогенных частей гетерогенной системы, одинаковых по свойствам, зависящих от массы система, если она гомогенна.

Степень свободы_- независимые термодинамические параметры фаз системы, могущие принимать в некотором интервале произвольные значения без исчезновения старых и образования новых фаз.

Компоненты_- индивидуальные вещества, наименьшего числа которых достаточно для образования всех фаз данной термодинамической системы.

Степень свободы можно рассматривать как число некоторых независимых переменных, определяющих состояние системы, и которые можно представить графически, откладывая их значения по осям некоторой системы координат. В результате таких графических построений получают фигуру, отображающую соотношение между этими переменными.

В общем случае, указанная фигура будет фигурой пространственно изображенной в n -измерениях ($n=C$). Конкретное состояние системы будет отображено точкой внутри фигуры или на её поверхности. Эту точку будем называть изобразительной (фигуративной), а отображенное ею состояние системы – комплексом. В любой физико-химической системе должно быть не менее одной фазы, поэтому для системы соль-вода:

$$1 + C = 2 + 2 \qquad C = 3$$


Следовательно, три переменные – P , T , относительная концентрация. Поэтому даже простейшая водно-солевая система требует трехмерной модели. Для исключения этого – сечение P -const и т.д. и простая двухмерная- удобна для расчетов.

Для нашего случая ($\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$) 98г $C=4$, это P , T , и C_1, C_2 . Следовательно, в общем виде тройная - это пространственная четырехмерная модель. В этой модели выделяют трехмерную плоскость равных давлений или трехмерную поверхность давления собственного водяного пара. Во всех случаях трехмерная пространственная модель представляет собой призму. Высота, которой параллельна

оси температур, а форма основания зависит от вида выражения концентраций. Т.к. все изотермические разрезы подобных фигур окажутся параллельными их основаниям, они будут иметь форму и линейные размеры основания. Следовательно, для сравнения различных методов отображения достаточно сопоставлять между собой изотермы.

В 1893 году Схрейнемакерс вывел правила соединительной прямой и правило рычага для тройной системы. В 1907 он распространил эти правила на четвертные системы.

Согласно **правилу соединительной прямой** при постоянной температуре и фиксированном давлении изобразительные точки состава исходного комплекса и двух комплексов, полученных при его распаде, лежат на одной прямой. Согласно **правилу рычага**, если комплекс А изображенный $(.)A$ (см. рис.), распадется на

 комплексы В и С $(.)B$ и $(.)C$, то будет соблюдаться равновесие:

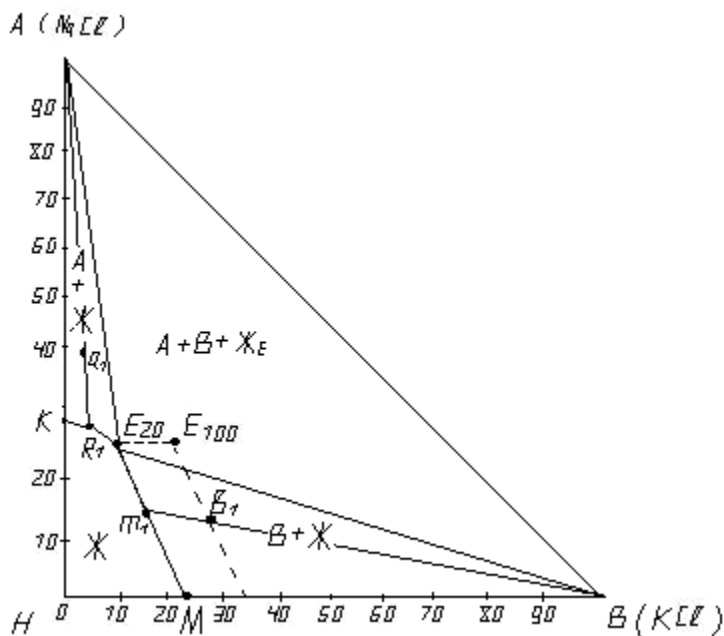
$$X(AB) = Y(AC)$$

Где: (AB) и (AC) длины отрезков АВ и АС, X-количество комплекса В, Y - количество комплекса С. Допустим. Что некоторый комплекс А распался на комплексы В и С, тогда:

$$X=AC/BC ; Y=AB/BC ; X/Y=AB/AB ; \text{ и } X+Y=1.$$

Следовательно, если надо узнать, какое количество комплексов В и С получено при распаде комплекса А, то ответ можно получить с помощью приведенных уравнений. Если известны X и Y, то количество полученного из комплексов В и С компонента А можно определить по $X+Y=1$.

Рассмотрим теперь более подробно фазовую диаграмму системы $N_2Cl - KCl - H_2O$. В интервале температур. Имеющих технологическое значение (15-120 °С), в рассматриваемой системе существуют лишь фазы раствора, пара, N_2Cl , KCl .



Это изотерма растворимости диаграммы с массовым масштабом барицентричности (диаграмма Розебома). Масштаб барицентричности по существу представляет собой единицы количества вещества. С помощью точек, линий и поверхностей вся фазовая диаграмма разбивается на несколько “фазовых объёмов”

где : 1 (.) H - фазовая область пара (при обычных условиях он не содержит NaCl и KCl)

2 (.) A - область кристаллов NaCl

3 (.) B - область кристаллов KCl

4 НКЕМ - область жидких растворов (ненасыщенных)

5 KE - линия насыщения NaCl (кривая насыщенных растворов NaCl)

6 EM - линия насыщения KCl

7 (.) E, в которой обе линия насыщения пересекаются, изображает эвтонический раствор в данной системе. Обычно при работе с фазовыми диаграммами конденсированных систем существованием газовой фазы пренебрегают, поэтому:

1 АВ - область смесей $\text{KCl}+\text{NaCl}$

2 АКЕ - область смесей $\text{NaCl}+\text{раствор}$

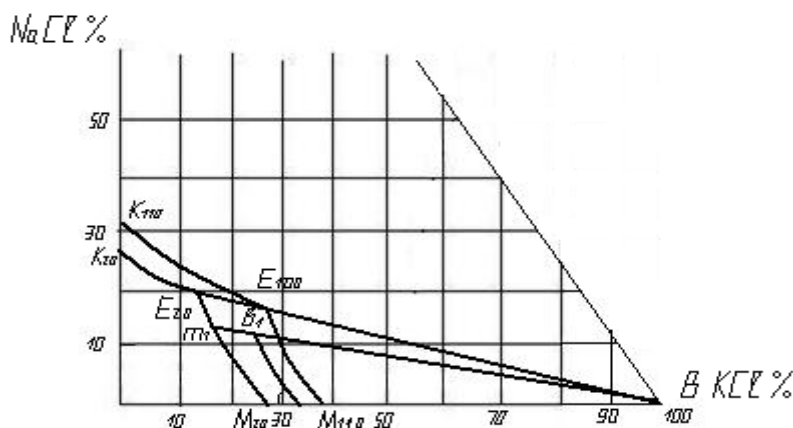
3 ВЕМ - область смесей $\text{KCl}+\text{раствор}$

Важный элемент диаграмм – конноды – геометрические места точек, изображающих произвольные смеси равновесных фаз определенного состава. Так область АВ совпадает со своей коннодой, а конноды в областях АКЕ и ВЕМ есть пучки прямых, проходящих через точки (.) А и (.) В, до до пересечения их с кривыми KE и EM. Коннода Aa_1R_1 изображает смеси NaCl (.) А с насыщенным раствором (.) R_1 , на которой распадается комплекс состава a_1 при достижении равновесия при 20°C . Аналогично коннода Bb_1m_1 изображает равновесие между раствором m_1 и кристаллами KCl .

Внутренние точки области АВЕ представляют собой трехфазные смеси NaCl , KCl и эвтонического раствора. Поскольку NaCl , KCl и эвтонический раствор в изотермических условиях имеют постоянный состав, то область АВЕ совпадает с

единственной. При более высоких температурах (110 °C) на диаграмме имеются те же фазовые области, что и при 20 °C, но линия КЕМ смещена в сторону более высоких концентраций NaCl и KCl. (см. (.)b₁). Из этого следует, что насыщенные при 110 °C растворы, при 20 °C оказываются в области двух или трехфазных равновесий и поэтому при 20 °C произойдет кристаллизация соли или обеих солей.

Рассмотрим ход изотермической кристаллизации раствора b₁, содержащего 26, 5 % KCl и 10, 5 % NaCl



(.) b₁ лежит левее линии насыщения KCl при 110 °C. Следовательно (.) b₁ изображает ненасыщенный раствор. Кристаллизация из раствора начинается при 100 °C, т.к. линия насыщения M₁₀₀ E₁₀₀ проходит через точку (.) b₁, кристаллизуется KCl. При дальнейшем охлаждении состав b₁ оказывается в двухфазной области M₂₀ E₂₀В и распадается на KCl и маточный раствор m₁. В процессе охлаждения исходного раствора b₁ после начала кристаллизации KCl составы маточных растворов проходят путь вдоль конноды B_{b₁}m₁ и их называют лучами кристаллизации.

Количество выделившихся кристаллов KCl при изогидрической кристаллизации рассчитывается по правилу рычага:

$$m_{\text{kcl}} / m_{\text{m1}} = m_1 b_1 / b_1 B$$

где: m_{kcl} – масса кристаллов KCl;

m_{m1} – масса маточного щелока m₁;

m₁ b₁ – длина плеча рычага m₁ b₁ ;

b₁B - длина плеча рычага b₁B .

Если обозначить m_{b1} - количество исходного раствора состава (b₁) ; m₁B – длина луча кристаллизации и учесть соотношение :

$$m_{b1} = m_{\text{kcl}} + m_{\text{m1}} ;$$

$$m_1 B = m_1 b_1 + b_1 B .$$

то получим :

$$m_{\text{kcl}} / m_1 B = m_1 b / m_1 B$$

Для определения отношения длин отрезков в уравнении нет необходимости измерять последние линейкой. Если известны координаты их концов, отношение длин отрезков можно заменить отношением длин ортогональных проекций этих отрезков на одну из координатных осей. С целью достижения большей точности рекомендуется выбирать ту проекцию, которая получается с меньшим искажением. У нас лучше на ось NB, т.е. KCl.

Технологическая схема получения КСl из сильвинита, разделение маточного раствора и сушка

Горячий насыщенный раствор после осветления передают на последующие операции. Для выделения кристаллов КСl его подвергают охлаждению от 90° С до 17-27° С, которое осуществляют путем самоиспарения раствора под вакуумом. Образующиеся при кипении соковый пар используют для нагрева маточных щелоков, идущих на растворение сильвинита, чем достигают рекуперацию тепла. При кристаллизации необходимо получить возможно более крупные кристаллы КСl, что улучшает его товарные качества, а также облегчает проведение дальнейших операций отстаивания, фильтрации и сушки.

Для получения крупных кристаллов необходимо постепенно снижать температуру охлаждаемого раствора, поэтому используют многокорпусные вакуум-кристаллизационные установки (ВКУ), обычно 14-ти ступенчатые.

Описание

Горячий насыщенный раствор засасывается в первый корпус ВКУ и по переточным трубам перетекает вместе с выпавшими кристаллами КСl из одной ступени в другую. Установка состоит из одного вертикального (2) и шести горизонтальных (3) вакуум-кристаллизаторов; последние разделены перегородками на 13 ступеней.

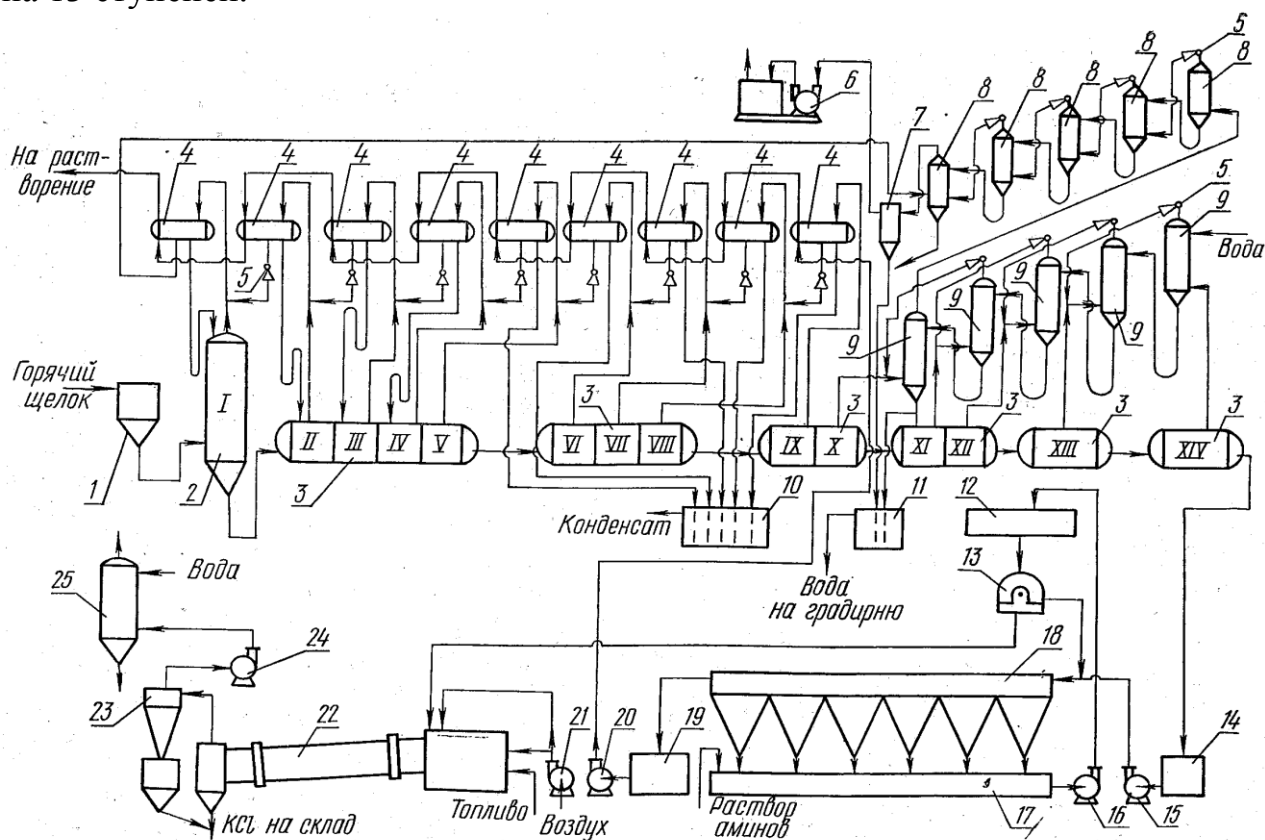


Схема получения хлористого калия из сильвинита галургическим методом (отделения кристаллизации, центрифугирования и сушки):
 1 — промежуточный бак; 2 — вертикальный вакуум-кристаллизатор (1 ступень); 3 — горизонтальные вакуум-кристаллизаторы (II—XIV ступени); 4 — поверхностные конденсаторы; 5 — пароструйные эжекторы; 6 — вакуум-насос; 7 — ловушка; 8 — дополнительные конденсаторы смешения; 9 — конденсаторы смешения; 10, 11 — барометрические баки; 12 — мешалка; 13 — центрифуга; 14 — бак хлоркалевой пульпы; 15, 16, 20 — насосы; 17 — мешалка хлоркалевой пульпы; 18 — сгуститель; 19 — бак маточного щелока; 21 — вентилятор; 22 — барабанная сушилка; 23 — циклон; 24 — дымосос; 25 — промыватель газа.

Внутри ВКУ разрежение постепенно повышается от 440мм. рт. ст. (1-ая ступень) до 740мм. рт. ст. (14-ая ступень), а перепад температур (снижение) в каждой ступени составляет 4-5° С.

Размер зерен кристаллов меньше 0,15 мм для получения хорошо рассеиваемого хлористого калия является предельным, поэтому количество этой фракции строго контролируется.

При охлаждении за счет самоиспарения насыщенного раствора ВКУ происходит кристаллизация КСl, но частично может происходить и кристаллизация NaCl. Для предотвращения загрязнения хлористого калия кристаллами NaCl в первых четырех ступенях добавляют конденсат.

Из последней 19-ой ступени охлажденный раствор с выпавшими кристаллами КСl самотеком по барометрической трубе сливается в бак хлор-калиевой пульпы (14).

Соковый пар из первых 9 ступеней вакуум-кристаллизационной установки конденсируется в поверхностных конденсаторах (4). Конденсацию пара осуществляют путем его охлаждения обратным маточным щелоком, возвращаемым на растворение после кристаллизации. При этом растворяющий щелок нагревается до 70° С. Дальнейшее его нагревание до 113-115° С происходит в трубчатом подогревателе (см. схему). Нагрев – паром с Р 2-3 атм. Соковый пар последних пяти ступеней ВКУ не используется для нагревания маточного щелока, а концентрируется в 5 конденсаторах смешения (9), орошаемых водой. Величина вакуума, а следовательно, и температура охлажденного маточного раствора в 19 ступени ВКУ зависит от температуры воды, подаваемой в последний конденсатор смешения (9). Поэтому режим работы ВКУ зимой несколько отличается от режима работы в летнее время. Зимой вода холодней и щелок охлаждается до 15-18° С, а в летнее время до 25-27° С. Вакуум в корпусах ВКУ создается с помощью системы конденсаторов (4) (8) (9) паровых инжекторов (5) и вакуумных насосов (6).

Из бака (14) маточный раствор и выпариваемые кристаллы КСl попадает в многокорпусный сгуститель (18). Обычно - 6 корпусов. Осветленный маточный раствор возвращают в цикл растворения, а сгущенную пульпу хлористого калия из конуса сгустителя с соотношением Ж:Т равно 1:2 перекачивают насосом в бак с мешалкой (12) откуда она самотеком перетекает для фильтрации в центрифугу (13) (АГ-1800).

В процессе фильтрации и промывки КСl освобождается от маточного раствора, а также от части кристаллов NaCl. В зависимости от режима промывки после сушки можно получить продукт с содержанием до 98,0 % КСl. Влажность после центрифуги 5-7%. Для снижения слеживаемости получаемого КСl в сгущенную КСl -пульпу перед фильтрацией иногда вводят 1%-ый водный раствор первичных жирных аминов с числом углеродных атомов С16-С20 из расчета 180г. на одну тонну продукта. После центрифуг (13) КСl направляют в сушильное отделение. Сушку осуществляют во вращающемся трубчатом барабане (22) топочными газами (газ, мазут, уголь).

Температура топочных газов на входе в сушилку 800-900° С – поэтому прямотоком (нет перегрева и плавления). Отходящие газы с температурой 140-160°С пройдя систему пылеулавливания (23) дымососом (24) выбрасываются в атмосферу. Высушенный КСl (влажность 0.5-1%) – на склад.

Сушильный барабан представляет собой стальной цилиндр. Для передвижения и перемешивания материала он вращается со скоростью 4-10 об/мин. Величина удельного влагосъема при конечной влажности КСl 1% - 35-45 кг/м3.

В последнее время широкое распространение получили сушилки КСl.

Расходные коэффициенты на 1т 95% КСl по галлургическому методу составляют:

- 5 т сильвинита (22% КСl в руде), - 0.75 т пара, - 25 кВт * ч электроэнергии.

- 9 м3 воды, - 180 г аминов (первичных).

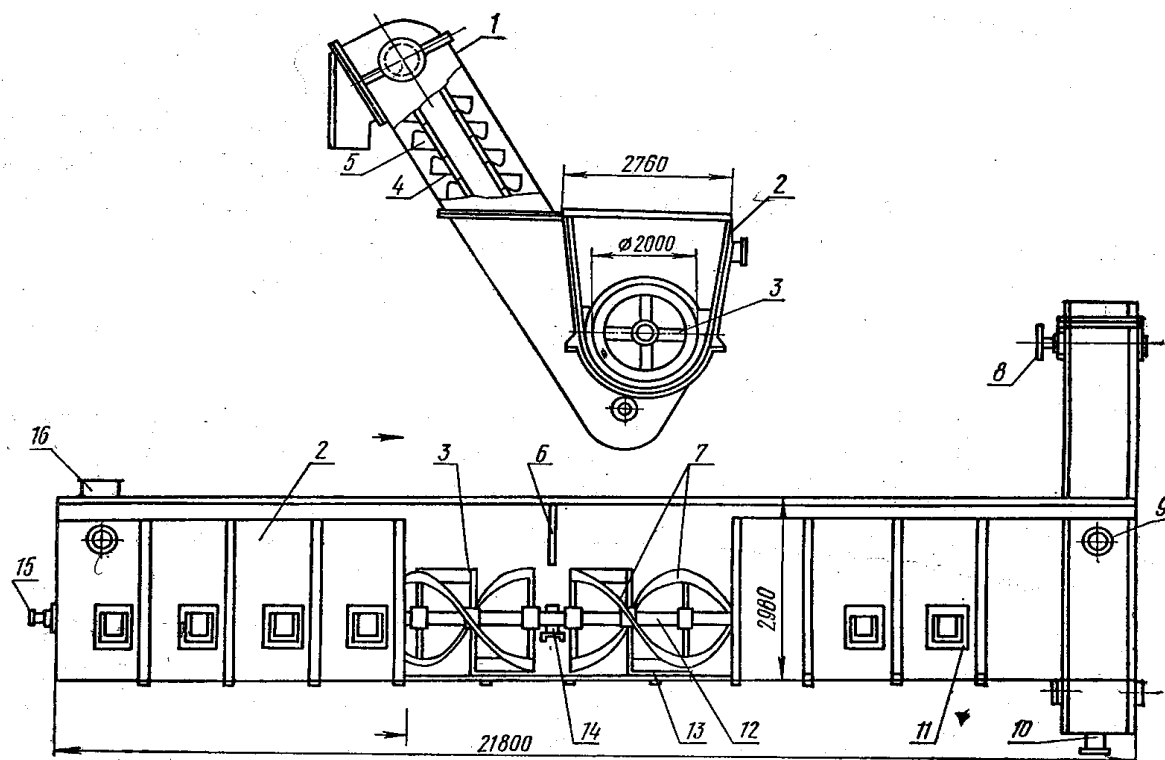
- 15 кг условного топлива (ед. – теплота сгорания 1 кг твердого УТ или 1 м3 газообразного – 29,3 МДж или 7000 ккал)

Общая степень извлечения КСl 90-92%.

Оборудования применяемое в производстве КСl галлургическим методом

Рассмотрим только специальное (т.е. галлургическое).

Выщелачивание сильвинита осуществляется с помощью горизонтального шнекового растворителя.



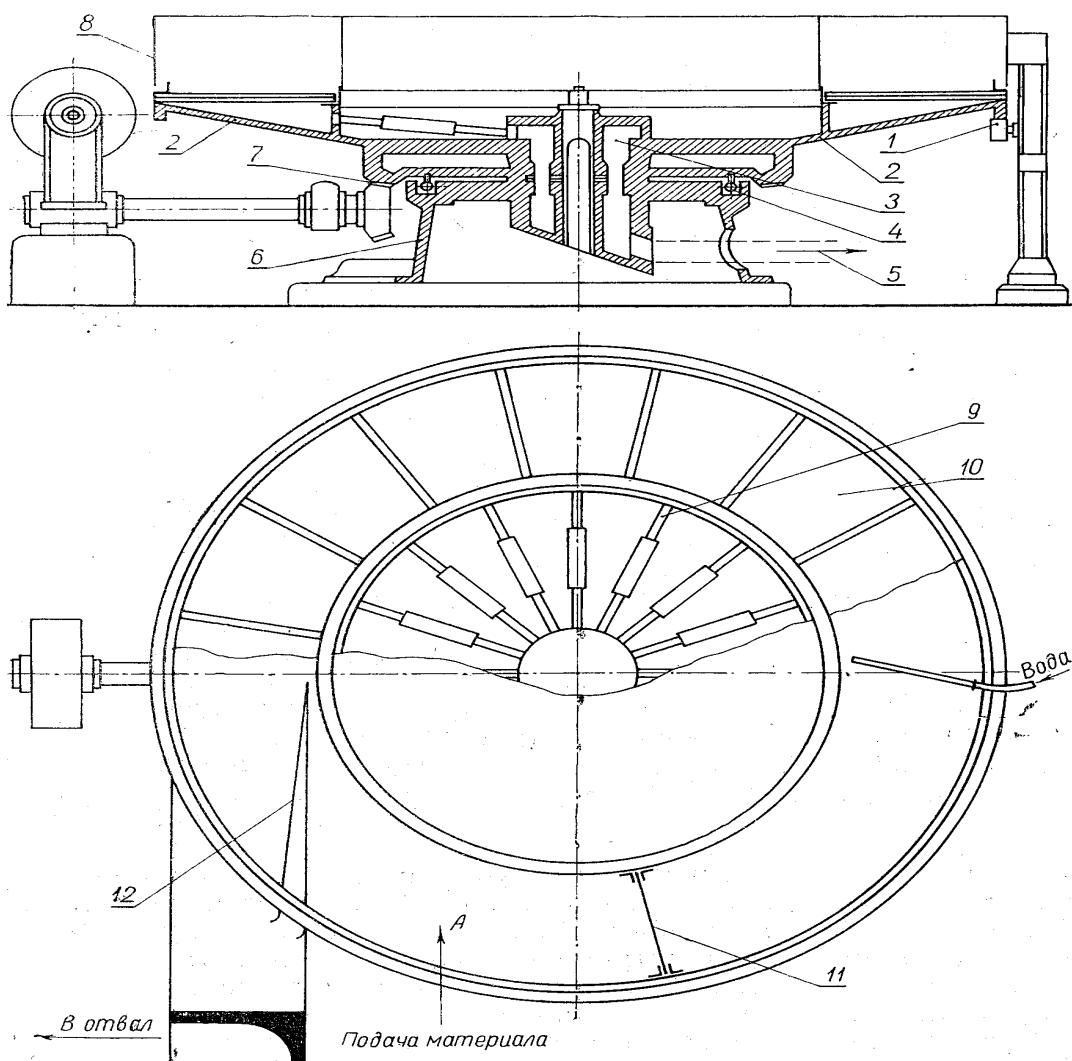
Шнековый растворитель:

1 — наклонный элеватор; 2 — корыто; 3 — крестовина; 4 — цепь; 5 — ковш; 6 — перегородка; 7 — спираль шнека; 8 — муфта привода элеватора; 9 — штуцер для щелока; 10 — донный штуцер; 11 — лапа; 12 — вал шнека; 13 — лопасти-скребки; 14 — подшипник; 15 — муфта привода шнека; 16 — люк для загрузки сильвинита.

Аппарат представляет собой стальное корыто (2) в котором вращается шнековая мешалка. Мешалка служит не только для перемешивания сильвинита, но и обеспечивает хороший контакт между выщелачиваемым материалом и растворяющим щелоком. Корыто растворителя состоит из нескольких секций (царг) и накрыто сверху крышкой. Внутри корыто имеет не доходящие до дна перегородки (6), благодаря которым улучшается контакт щелока с рудой. Для подогрева раствора в растворитель, через дюзы вводят острый пар.

Аппаратура для фильтрации галитового отвала

После шнековых растворителей галитовые отвалы содержат до 13 % маточного раствора. Для снижения потерь KCl отвалы необходимо подвергнуть фильтрации и промывки водой. Для фильтрации обычно используют горизонтальные вакуум фильтры непрерывного действия (называют их план-фильтрами).



Планфильтр:

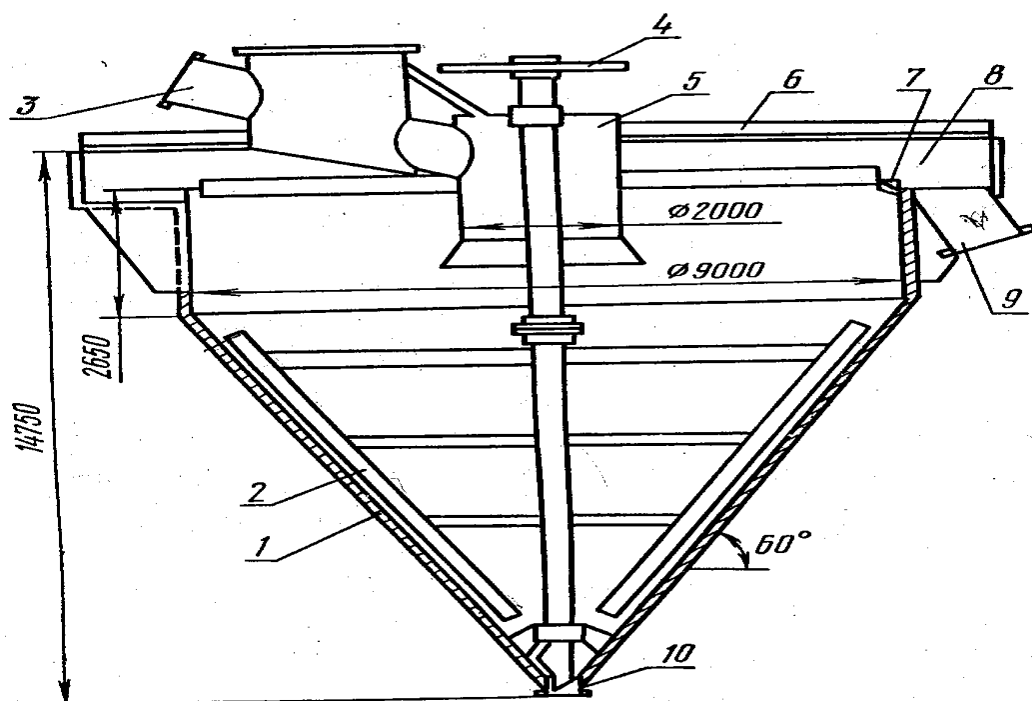
1 — опорные ролики планшайбы; 2 — поворотная планшайба; 3 — распределительная головка; 4 — опорные ролики шестерни; 5 — отсасывающая труба; 6 — станина; 7 — шестерня; 8 — борта; 9 — патрубков; 10 — ячейки; 11 — разравнивающая планка; 12 — нож.

План-фильтр состоит из неподвижной станины на которой вращается горизонтальная план-шайба, являющаяся фильтрующей поверхностью. План-шайба разделена на 16 ячеек, каждая из которых резиновым шлангом (9) соединена с распределительной головкой (3). План-шайба в качестве фильтрующей поверхности снабжена бронзовыми листами имеющими отверстия. Влажный материал подают на фильтр в А и он непрерывно движется к разгрузочному устройству. С помощью неподвижной планки (11) материал равномерно разравнивается на фильтре. Воздух и раствор отсасывается за счет разрежения, создаваемого под фильтрующей тканью, через распределительную головку и отсасывающую трубку (5) удаляется в вакуумную систему. Промывка отвала осуществляется водой с помощью специального брызгала. Конечная влажность промытого и отфильтрованного отвала составляет 5-6%. Для удаления с план-шайбы отфильтрованного отвала служит нож (12), которым материал непрерывно сбрасывается на транспортер.

Скорость вращения план-шайбы 1 об/мин. Разрежение под фильтрующей тканью 100-150 мм. рт. ст. Диаметр планшайбы 5000 мм. Удельная производительность при фильтрации галитовых отвалов – 12-14 т/м³ (конечная влажность 6%).

Аппаратура для осветления насыщенного раствора

Для выделения из насыщенного раствора солевого и глинистого шлама применяют отстойники (сгустители) различных конструкций: типа Брандес, многокорпусные, типа Дерра. Все они имеют один принцип действия который мы рассмотрим на примере отстойника типа Брандес.



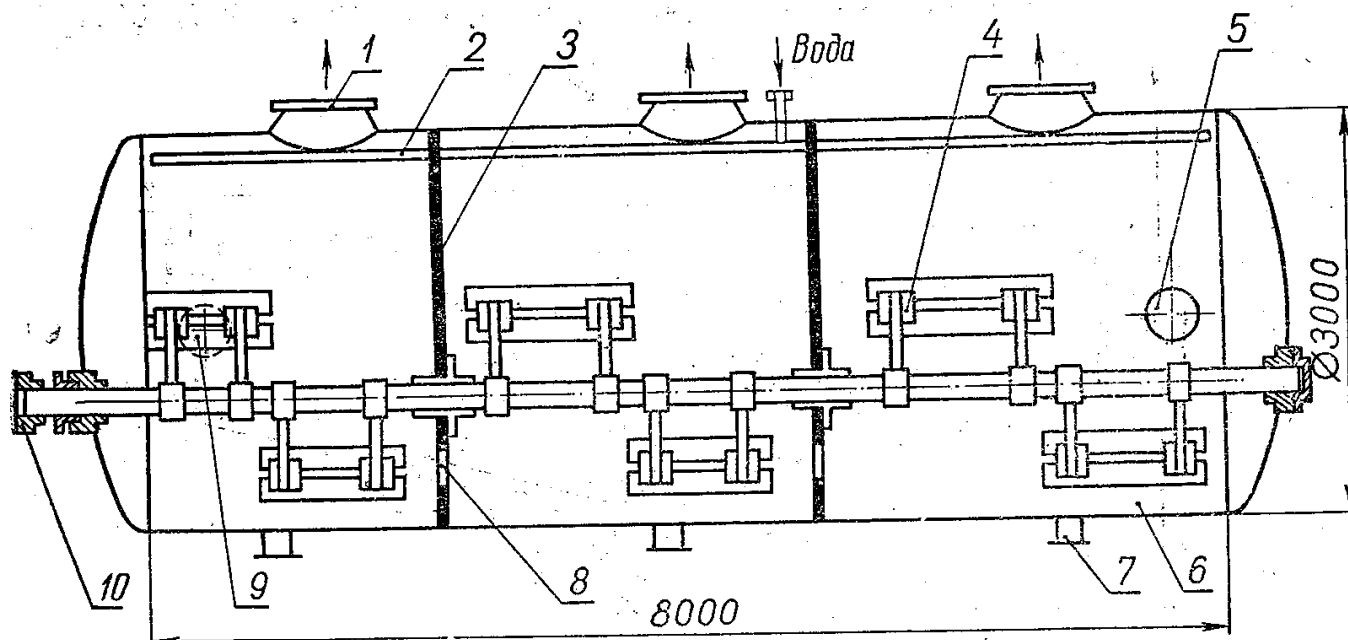
Отстойник Брандеса:

1 — корпус с коническим днищем; 2 — рамная мешалка; 3 — штуцер входа щелока; 4 — червячное колесо привода; 5 — стакан; 6 — крышка; 7 — кольцевой порог; 8 — кольцевой желоб; 9 — штуцер слива осветленного щелока; 10 — штуцер слива шлама.

Отстойник – цилиндрический аппарат с коническим дном. Осветляемый раствор поступает в отстойник по центральной трубе. Слив отводят сверху из кольцевого желоба (8) через штуцер (9). Сгущенный солевой шлам периодически скачивают из конусообразной части отстойника через штуцер (10). Чтобы устранить налипание солевого шлама на стенки аппарата и придать пульпе подвижность аппарат снабжен рамной мешалкой (2).

Аппаратура для охлаждения раствора и кристаллизации КСІ

Рассмотрим горизонтальный вакуум-кристаллизатор. Это стальной цилиндрический аппарат (барабан), снабженный горизонтальной рамой-мешалкой.



Горизонтальный вакуум-кристаллизатор:

1 — штуцер для отвода пара; 2 — трубопровод для промывки; 3 — перегородка; 4 — рамная мешалка; 5 — штуцер для выхода раствора; 6 — ступень корпуса; 7 — штуцер для спуска раствора; 8 — переточное отверстие; 9 — штуцер для выхода раствора; 10 — муфта привода мешалки.

Горизонтальные вакуум-кристаллизаторы

Бывают одного-, двух- и трехступенчатые. В последних случаях барабан перегородивают вертикальными перегородками (3), снабженными отверстиями (8) для переноса суспензии. Соковый пар и воздух отводят в поверхностный конденсатор через паровой штуцер (1). Чтобы смыть соль кристаллизующуюся на стенках аппарата в него подают горячую воду по трубопроводу (2). Мешалка приводится в действие электродвигателем через редуктор (16 об/мин).

**ПРОИЗВОДСТВО КАЛИЙНЫХ УДОБРЕНИЙ
ГРАВИТАЦИОННЫМ ОБОГАЩЕНИЕМ И ЭЛЕКТРОСЕПАРАЦИЕЙ
КАЛИЙНЫХ РУД**

Наряду с широким применением галургического и флотационного методов получения хлористого калия ведутся поиски других методов обогащения калийных руд, среди которых большой интерес представляют методы гравитационного и электростатического обогащения.

Один из весьма эффективных методов гравитационного обогащения полезных ископаемых – разделение минералов в тяжелых средах по их плотности. Компоненты руды меньшей плотности, чем тяжелая среда, всплывают в ней, а более тяжелые тонут, благодаря чему происходит разделение руды на два продукта. Этот метод пригоден для обогащения руд, у которых разница в плотностях разделяемых компонентов составляет не менее 0,05 г/см³.

Эффективность обогащения зависит не только от плотностей разделяемых минералов, но и от конструкции сепаратора, крупности разделяемых частиц, природы и плотности тяжелой среды и других факторов.

В качестве тяжелых сред можно применять тяжелые жидкости либо тяжелые суспензии. Тяжелую суспензию получают путем добавления к воде (или насыщенному раствору солей) тонкоизмельченного (с частицами мельче 0,15 мм) тяжелого минерала, называемого в данном случае суспензоидом.

В качестве суспензоида применяются тонкоизмельченные частицы кварцевого песка, барита, ферросилиция или магнетита. Тяжелые суспензии в пределах определенной концентрации твердой фазы ведут себя подобно тяжелым жидкостям. Обогащение природных руд в тяжелых суспензиях состоит из следующих основных операций:

разделение обогащаемой руды в сепараторе;
отделение тяжелой суспензии от продуктов обогащения и возвращение ее в цикл;
промывка продуктов обогащения водой с получением разбавленной суспензии и глинистого шламарегенерация разбавленной суспензии, сгущение и возвращение ее в цикл. В некоторых случаях с целью получения более богатого концентрата обогащение ведут с получением не двух, а трех продуктов (концентрата, хвостов и промежуточного продукта). Поскольку в качестве утяжелителей чаще всего используют ферросилиций и магнетит, их регенерацию из промывных вод осуществляют путем осаждения в поле сил тяжести, а также электромагнитной сепарацией.

Гравитационное обогащение природных руд в среде тяжелой суспензии можно проводить как в поле сил тяжести, так и в поле центробежных сил. В первом случае в качестве основного аппарата для разделения используют сепаратор статического действия, а во втором – гидроциклон.

Для любой тяжелой суспензии и разделяемой в ней руды существует определенная граничная величина зерен, ниже которой практически невозможно их разделение. Следовательно, с уменьшением размера зерен осложняется их разделение в поле сил тяжести. Интенсификация процесса разделения мелких зерен в тяжелых суспензиях может быть достигнута применением центробежных сил.

В сепараторах статического действия можно обогащать руды крупностью от 170 до 3–4 мм. Верхний предел крупности обогащаемого материала для гидроциклона составляет 6–10 мм, а нижний – 0,5 мм.

В последнее время обогащение в тяжелых суспензиях находит все большее применение в различных отраслях горно-химической промышленности, что объясняется известными достоинствами этого метода: высокой производительностью аппаратов, четкостью разделения и низкой стоимостью переработки сырья.

Во Франции метод гравитационного обогащения в тяжелых суспензиях в сочетании с флотационным широко применяется для обогащения калийных руд. В Советском Союзе также ведутся работы (Институт общей и неорганической химии АН БССР) по изучению возможности обогащения калийных руд Старобинского и Верхнекамского месторождений указанным методом.

Серьезное внимание уделяется изучению электростатических методов обогащения калийных руд. Эти методы, в большинстве своем сухие, значительно упрощают технологию обогащения и в ряде случаев позволяют получать высококачественные концентраты.

В основе электростатических методов обогащения руд лежат такие физические свойства минералов, как электропроводность, диэлектрическая проницаемость, способность к перераспределению электростатических зарядов на поверхности при трении (трибо-электрический и пирозлектрический эффекты).

В применении к калийным рудам изучаются два метода электросепарации: электростатический и электродинамический.

При электростатическом методе частицы минералов обогащаемой руды приобретают электростатические заряды разных знаков при трении их друг о друга в условиях определенного режима термообработки. Обработанную таким образом руду направляют в электросепаратор, где она свободно падает в горизонтальном электрическом поле постоянного напряжения. Частицы сильвина и галита отклоняются при этом в сторону электродов разной полярности и собираются внизу в виде концентрата, хвостов и промежуточного продукта, возвращаемого на повторное обогащение.

При электродинамическом методе обогащаемую руду подвергают предварительной обработке поверхностно-активными веществами, что обеспечивает значительную разницу в электропроводности разделяемых минералов. После этого руду обогащают на коронно-барабанном сепараторе.

Считают, что основные показатели, характеризующие качество концентрата и степень извлечения КС1 для случая электросепарации, будут такие же, которые достигнуты при флотационном методе обогащения.

Гравитационное обогащение калийных руд

Основные показатели, определяющие гравитационную обогатимость сильвинитовых руд, – это разница в плотностях разделяемых компонентов, их количественное соотношение и структурные и текстурные особенности руды. Чем больше разница в плотностях минеральных компонентов сильвинитовой руды, тем успешнее она может быть обогащена гравитационными методами.

Различие в плотностях химически чистых KCl (1,99 г/см³) и $NaCl$ (2,17 г/см³) составляет 0,18. Однако за счет пор, включенных и адсорбированных газов, а также влаги кажущаяся плотность минералов в природных рудах может несколько отличаться от истинной.

Вычисления показали, что кажущиеся плотности галита в сильвинитовых рудах составляют 2,12–2,14, а сильвина 1,98– 2,00 г/см³. По этой причине разность плотностей разделяемых компонентов в сильвинитовой руде снижается до 0,12–0,14. Следует подчеркнуть, что колебание в плотностях минералов в обогащаемых природных рудах при таком их малом различии могут существенно влиять на эффективность гравитационного разделения. При малой разнице в плотностях эффективность гравитационного разделения зависит от крупности обогащаемых зерен и от совершенства применяемой технологии.

Руды с неравномерной или крупной вкрапленностью минералов могут обогащаться в поле сил тяжести при относительно крупном дроблении. При тонкой вкрапленности разделяемых компонентов руды не обогащаются гравитационным методом, даже если их мелко дробить.

Наиболее благоприятны для гравитационного разделения калийные руды с полосчатым строением, обусловленным чередованием слоев минералов различной плотности. Применительно к таким рудам обогащение в тяжелых суспензиях наиболее целесообразно организовывать следующим образом: крупные фракции руды разделять в поле сил тяжести с получением отвальных хвостов и обогащенного концентрата с более высоким содержанием хлористого калия, чем в исходной руде, а мелкие фракции руды разделять в поле центробежных сил с получением отвальных хвостов, промежуточного продукта и стандартного хлористого калия.

В этих схемах полученный обогащенный концентрат и промежуточный продукт после соответствующего дробления должны подвергаться дальнейшему обогащению, например флотационным методом. Следовательно, методы гравитационного обогащения калийных руд являются комбинированными.

Приведем описание промышленной установки для обогащения сильвинитовых руд Эльзасского месторождения (Франция) в поле сил тяжести.

Исходная руда содержит до 30% KCl , 50 – 60% $NaCl$ и 12 – 18% н.о. Размеры кристаллов $NaCl$ и KCl – от долей миллиметра до 15 мм. Кроме того, в руде встречаются тонкие сростки обоих минералов. Поэтому гравитационное разделение крупных классов руды производят на 3 продукта: концентрат, хвосты и промежуточный продукт, подлежащий дальнейшему обогащению.

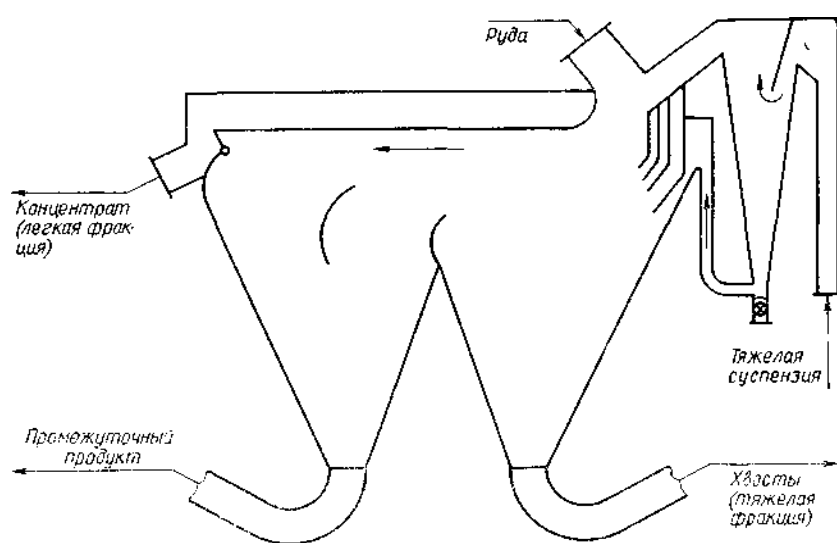
Сильвинит дробят до кусков крупностью 30 мм и подвергают сухому грохочению на вибрационном грохоте для отделения кусков менее 4 мм. Фракцию руды от –30 до +4 мм обогащают суспензионным методом в поле сил тяжести, а фракцию менее 4 мм вместе с промежуточным продуктом – методом флотации.

Руду, перерабатываемую в поле сил тяжести, смешивают с магнетитовой суспензией (относительная плотность $2,2 \pm 0,005$) и разделяют в двухконусном статическом сепараторе. В первой камере сепаратора осаждаются галитовые хвосты, а во второй – промежуточный продукт. Концентрат вместе с суспензией (относительная плотность 2,12) выходит в сливе из второй камеры.

Все три продукта обогащения поступают на вибрационный грохот, где осуществляется дренирование магнитной суспензии и отмывка суспензоида. Концентрат, отмытый от магнетитовой суспензии, после сушки и дробления до крупности зерен 3 мм поступает на склад в виде готовой продукции. Галитовые хвосты после отмывки суспензии на грохоте направляют в отвал.

Магнетитовая суспензия, отделяемая от продуктов обогащения на вибрационных грохотах, подвергается регенерации и возвращается в цикл.

Регенерацию утяжелителей, применяемых при обогащении руд в тяжелых суспензиях, производят различными методами. Тонко- и среднедисперсный магнетит регенерируют в магнитных сепараторах; крупнодисперсный магнетит, титаножелезные концентраты, пирит – осаждением в поле сил тяжести; барит – флотацией.



Рисунок– Схема двухконусного статического сепаратора для разделения калийных руд в тяжёлых суспензиях.

В рассматриваемой технологической схеме в регенерацию магнетитовой суспензии входят стадии гравитационного обогащения и магнитной сепарации. Процесс регенерации заключается в следующем. Разбавленную суспензию, состоящую из частиц магнетита, руды и глинистого шлама, подают в гидроциклон-классификатор 1. Из него 2/3 магнетита уходит со сливом, который направляют в сгуститель 3. Поскольку частицы магнетита осаждаются значительно быстрее частиц руды и шлама, чистый магнетит собирается в нижней части сгустителя, откуда возвращается в цикл в виде регенерированной суспензии. Более крупные магнитные и немагнитные частицы (+0,15 мм), выходящие в виде пульпы через нижнее отверстие гидроциклона, поступают в два последовательно включенных магнитных сепаратора 2. Магнетит из первого магнитного сепаратора поступает в сгуститель 3. Магнетит, уловленный из пульпы во втором сепараторе, в виде разбавленной суспензии возвращают в начало процесса, а немагнитную фракцию выбрасывают в отвал.

В последние годы делаются попытки заменить гидроциклоны-классификаторы дуговыми ситами, отделяющими частицы до + 0,15 мм. Это сокращает потери магнетита, поскольку уменьшается количество суспензоида, направляемого на магнитные сепараторы.

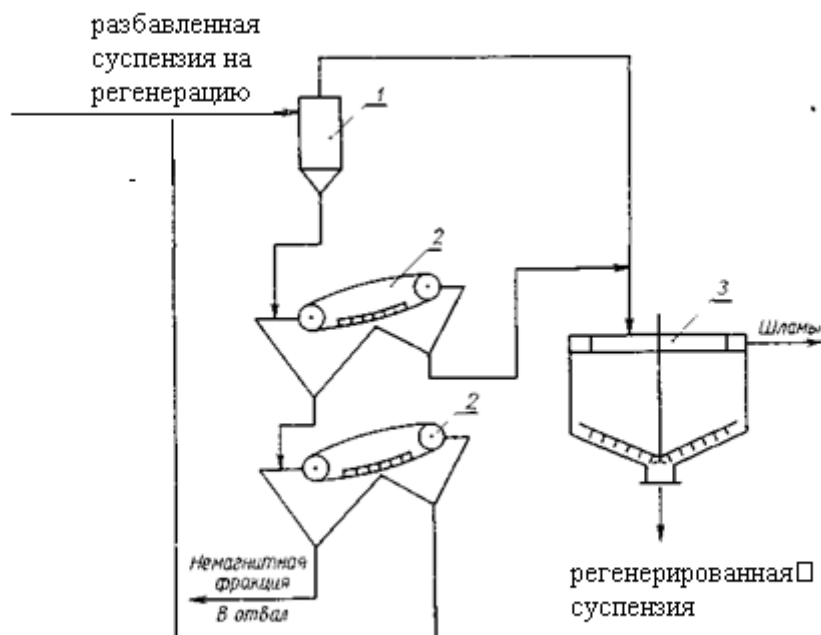


Рисунок – Схема регенерации магнетитовой суспензии: 1 – гидроциклон; 2 – магнитные сепараторы; 3 – сгуститель

Расход утяжелителя при обогащении руд в тяжелых суспензиях зависит от крупности и шероховатости обогащаемого материала. При обогащении крупных зерен (+ 10 мм) расход магнетита составляет 300—700 г на 1 т руды. Наибольшие потери магнетита приходятся на стадию промывки продуктов обогащения на грохотах. Значительно ниже потери магнетита на стадии регенерации суспензии в магнитных сепараторах.

Для приготовления суспензии в рассматриваемой технологической схеме применяют магнитный порошок с максимальной крупностью зерен 0,2 мм. Содержание фракции – 50 мкм составляет 50%. Средняя плотность рабочей магнетитовой суспензии, подаваемой в сепараторы, – 2,2 г/см³, а вязкость – 8—10 спз.

Плотность магнетитовой суспензии регулируют автоматически с помощью пьезометрического плотномера. Точность регулирования плотности равна ±0,005, что считается вполне удовлетворительным для этих целей.

В процессе работы магнетитовая суспензия загрязняется нерастворимым остатком, поэтому изменяется ее вязкость и ухудшается эффективность разделения. Для сохранения постоянной вязкости некоторую часть оборотной суспензии периодически направляют на магнитную сепарацию и обесшламливание.

Статический сепаратор, применяемый для обогащения руды, изготовлен из листовой стали и не футерован. Бак-мешалка для рабочей суспензии футерован керамической плиткой. Трубопроводы для транспортировки пульпы, содержащих

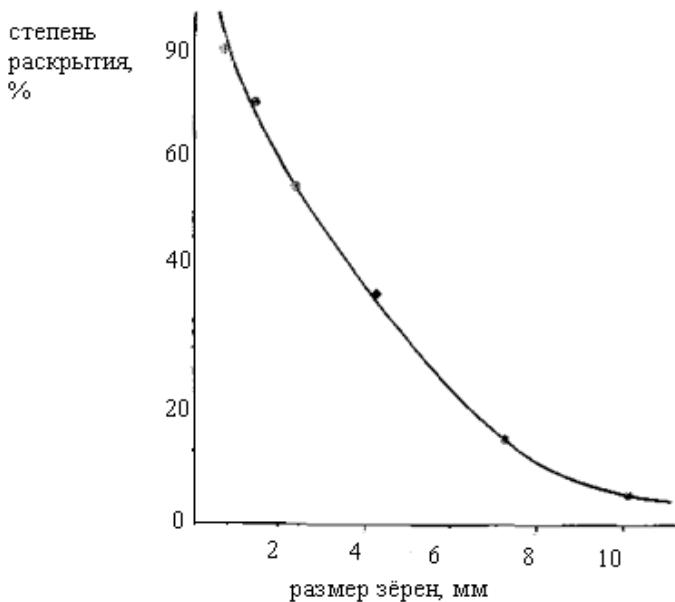
магнетит, гуммированы. Считают, что при использовании ферросилиция в качестве суспензоида показатели при разделении (более низкая вязкость рабочей суспензии) более высокие, однако он не применяется из экономических соображений.

Анализируя показатели рассмотренной схемы, прежде всего необходимо обратить внимание, что содержание хлористого калия в концентрате сравнительно невысокое. Это и понятно, так как проводится обогащение крупнозернистого продукта, в то время как преимущественное раскрытие калийных руд осуществляется при дроблении до зерен крупностью менее 2–5 мм. По тем же причинам содержание хлористого калия в хвостах, получаемых обогащением сильвинита в поле сил тяжести, в 2,5–3,5 раза выше, чем в хвостах, получаемых при флотационном методе обогащения.

Таблица характеристика продуктов, полученных обогащением сильвинита в тяжёлых суспензиях, %

Продукт	Выход	КСІ	
		содержание	извлечение
Концентрат	24	65,3	63,6
Промежуточный продукт	47	14,4	27,5
Хвосты	28	6,8	7,8
Потери	1	23,0	1,1
Исходный класс –30 +4 мм	100	24,6	100,0

В Советском Союзе (ИОНХ АН БССР) исследуются возможности обогащения отечественных сильвинитовых руд гравитационным методом. С этой целью в лабораторных условиях было проведено разделение калийных руд Старобинского и Верхнекамского месторождений различной крупности в тяжёлых жидкостях. Оказалось, что в случае разделения руды на два продукта удаляется до 37% пустой породы, в результате чего обогащенный продукт содержит до 50% КСІ вместо 18% в исходной руде.



Рисунок— Зависимость степени раскрытия сильвинита от размера зёрен измельчаемой руды.

Метод гравитационного обогащения в поле сил тяжести обладает целым рядом достоинств. Он сравнительно прост, позволяет перерабатывать часть руды при более крупном дроблении, что снижает расход электроэнергии на измельчение, а также расход флотореагентов при последующем обогащении обогащенных продуктов флотационным методом. Вместе с тем этот метод имеет и некоторые недостатки: увеличиваются потери хлористого калия с галитовыми хвостами, содержание хлористого калия в концентрате в лучшем случае составляет 65—70%. Так как калийная промышленность Советского Союза должна переходить на производство концентрированных удобрений, метод гравитационного обогащения в поле сил тяжести может быть перспективным для облагораживания бедных калийных руд с высоким содержанием нерастворимого остатка. Полученный при этом концентрат необходимо подвергать дополнительному обогащению, например флотационным методом.

Следует отметить, что гравитационным обогащением можно получить и высококонцентрированные калийные удобрения. Для этого необходимо разделять калийные руды с таким размером частиц, когда достигается более полное раскрытие минералов (т. е. измельчать руду до 5 мм и ниже). Но разделение мелкоизмельченной руды может быть эффективным лишь в поле центробежных сил в гидроциклоне.

В ИОНХ АН БССР и во ВНИИГе были проведены работы по выявлению возможности обогащения мелкозернистых калийных руд в среде тяжелой суспензии в гидроциклоне.

Предварительно в лабораторных условиях было проведено разделение в тяжелых жидкостях калийных руд Верхнекамского и Старобинского месторождений крупностью $-5 +1$ мм (см. табл. 26). При гравитационном разделении калийной руды крупностью менее 5 мм на три продукта можно отделить до 43% отвальных хвостов, не подвергая их дальнейшим операциям обогащения, а также получить

часть продукта в виде концентрированного крупнозернистого калийного удобрения. Полученный при этом промежуточный продукт вместе с продуктом класса менее 0,5 мм следует направить на обогащение флотацией.

Таблица характеристика продуктов, полученных разделением калийной руды в тяжёлых жидкостях, %

Кол-во продуктов	Продукт	Выход от руды	Содержание КСl	Извлечение КСl		Содержание н.о.
				от класса	от руды	
Старобинское месторождение. Крупность руды от –30 до +3 мм						
2	Исходная руда	55,16	18,43	100,0	47,08	4,60
	Концентрат	17,71	50,47	87,89	41,37	1,70
	Хвосты	37,45	3,28	12,11	5,71	5,44
3	Концентрат	9,94	69,13	67,58	31,81	2,14
	Промежуточный продукт	7,77	26,58	20,31	9,56	1,16
	Хвосты	37,45	3,28	12,11	5,71	5,44
Верхнекамское месторождение. Крупность руды –5 до +1 мм						
2	Исходная руда	55,7	21,4	100,0	49,8	–
	Концентрат	12,6	88,4	93,5	46,5	–
	Хвосты	43,1	1,8	6,5	3,3	–
3	Концентрат	9,5	94,2	74,8	37,3	–
	Промежуточный продукт	3,1	70,7	18,5	9,2	–
	Хвосты	43,1	1,8	6,7	3,3	–

В ИОНХ АН БССР изучено влияние различных условий ведения процесса на обогащение сильвинитов в гидроциклоне и получены некоторые закономерности их разделения, позволяющие наметить важнейшие узлы технологической схемы гравитационного обогащения мелкозернистой руды.

Опыты по обогащению сильвинитовой руды, проведенные на лабораторной установке с диаметром гидроциклона 80 мм, показали, что эффективность сепарации зависит от геометрических параметров гидроциклона (диаметра и высоты цилиндрической части, диаметров входного, верхнего и нижнего сливных

отверстий), давления питания, вязкости и плотности среды, крупности обогащаемых зерен и частиц утяжелителя, отношения между твердой и жидкой фазой.

Большое влияние на разделение сильвинитовой руды в гидроциклоне оказывают свойства тяжелой суспензии. Крупность применяемого суспензоида – один из существенных факторов, влияющих на эффективность разделения. Применение мелкого утяжелителя более всего благоприятствует созданию стабильной среды и в результате этого наиболее эффективному обогащению. С увеличением крупности применяемого утяжелителя эффективность разделения руды в гидроциклоне снижается и при содержании до 20% фракции – 0,05 мм процесс разделения руды при любых плотностях тяжелой суспензии нарушается.

Ниже приведен гранулометрический состав магнетита, наиболее благоприятный для обогащения калийных руд в тяжелых суспензиях.

Гранулометрический состав магнетита, применяемого для обогащения в тяжёлых суспензиях калийных руд

Класс крупности, мм	+0,150	-0,150	-0,074	-0,050	-0,030	-0,020	-0,010
		+0,074	+0,050	+0,030	+0,020	+0,010	
Содержание класса. %	3,0	24,2	30,6	33,1	7,9	0,9	0,3

На показатели обогащения большое влияние оказывает также степень ошламления суспензии содержащимися в руде глинистыми породами. Постепенное ошламление суспензии требует снижения плотности тяжелой суспензии для оптимального обогащения руды. Поэтому вязкость суспензии, изменяющаяся вследствие ее ошламления, должна автоматически регулироваться в контакте с плотностью тяжелой суспензии. Для того чтобы суспензия при непрерывном ошламлении сохраняла свои сепарационные свойства, необходимо определенную часть ее выводить на регенерацию (см. рис. 60).

Опыты, проведенные с сильвинитом Старобинского месторождения, показали, что в результате однократного обогащения в гидроциклоне при оптимальных параметрах руды класса -5 +0,5 мм с исходным содержанием 21,3% КС1 и 10,5% н. о. получается концентрат (82% КС1) и хвосты (3,4% КС1). Если исходную сильвинитовую руду разделить на 3 продукта путем двукратного ее обогащения в гидроциклоне, качество концентратов повысится, а потери хлористого калия в отвальных хвостах уменьшатся.

Для того чтобы процесс гравитационного обогащения сильвинитовой руды в гидроциклоне протекал устойчиво и при оптимальных условиях, необходимо, чтобы разность между плотностью суспензии и плотностью разделения была небольшой, изменение плотности тяжелой суспензии не превышало $\pm 0,03$ г/см³, магнетит был тонкоизмельченным, а тяжелая суспензия имела постоянную вязкость и степень ошламления.

Для соблюдения этих условий необходимо, чтобы регулирование плотности, вязкости и уровней тяжелой суспензии осуществлялось автоматически, причем с высокой точностью и надежностью.

Электросепарация калийных руд.

Обогащение руд электростатическим методом осуществляется за счет образования на поверхности частиц разделяемого материала зарядов разного знака. Электростатические заряды на поверхности частиц образуются в результате соприкосновения с электропроводящими электродами, ионизированными газами или свободными электронами.

На частицах солей возникновение зарядов возможно при их контактном трении, для чего необходимо наличие хотя бы двух различных по природе частиц. Согласно правилу Коэна, частицы с большей диэлектрической постоянной заряжаются положительно, с меньшей – отрицательно. Следовательно, в сильвините частицы NaCl будут заряжаться положительно (диэлектрическая постоянная равна 6,0), а частицы KCl – отрицательно (диэлектрическая постоянная равна 4,8). Исследованиями, проведенными в США, ФРГ и в Советском Союзе (ГИГХС, ИОНХ АН БССР, ВНИИГ), было показано, что эффективность электростатического разделения сильвинитовых руд зависит от конструкции сепаратора, напряженности поля, состава руды и ее гранулометрического состава, режима предварительной термообработки, относительной влажности воздуха и других факторов.

Сепаратор для электростатического обогащения сильвинитовых руд представляет башню с двумя подвешенными на изоляторах пластинчатыми электродами различной полярности (рисунок). Расстояние между электродами – 150–300 мм, высота электродов – 2400–2800 мм. На электроды подают постоянный ток напряжением 75–90 кВ, создающий горизонтальное электрическое поле напряженностью 2–6 кВ/см.

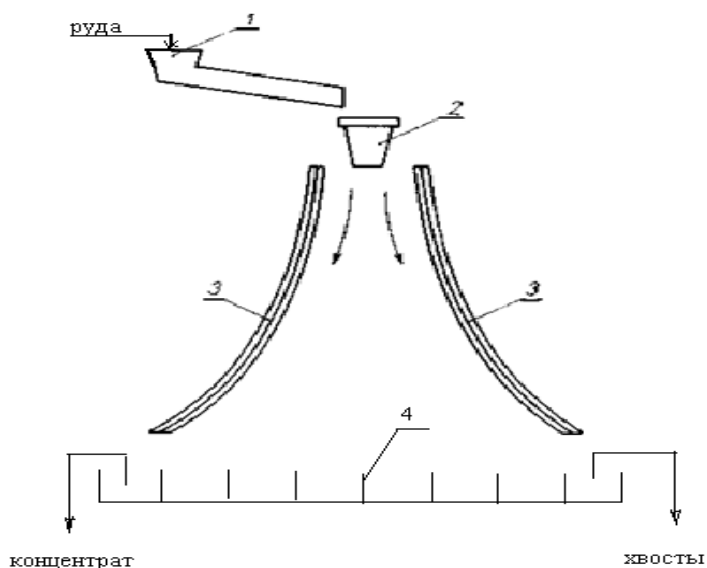


Рисунок – Электростатический сепаратор для лабораторных опытов: 1 – питатель; 2 – направляющий желоб; 3 – положительный и отрицательный электроды; 4 – сборник.

Эффективность сепарации зависит от шкалы классификации и крупности обогащаемого сильвинита. Максимальная крупность зерен при электростатическом обогащении не должна превышать 2 мм. В промышленных условиях достаточно

осуществлять разделение исходной руды на два класса: $-2 +0,5$ мм и $-0,5 +0,06$ мм, причем электросепарацию крупного класса проводить при напряженности поля 5 кв/см, а мелкого – при напряженности поля 2–3 кв/см.

Для успешного обогащения сильвинитовых руд электростатическим методом необходимо выбрать оптимальный режим термообработки (нагревание и охлаждение сильвинита) в определенном диапазоне температур. Проведенными исследованиями установлено, что сильвинитовую руду крупностью $-2 +0,5$ мм перед обогащением необходимо нагревать до 500°C , а крупностью $-0,5 + 0,06$ мм – до 400°C . Кроме того, в процессе нагревания и при последующем охлаждении руду следует тщательно перемешивать. Оптимальная температура сильвинита, поступающего в электросепаратор, $110\text{--}150^{\circ}\text{C}$. Если в обогащаемой руде содержание глинистых частиц повышено, температуру предварительного нагревания необходимо увеличивать.

При электростатическом обогащении значительную роль играет относительная влажность воздуха: чем она меньше, тем лучше результаты разделения. При относительной влажности воздуха более 55% показатели разделения резко ухудшаются.

Процесс обогащения сильвинитовой руды электростатическим методом может вестись в одну и более стадий, без промежуточной термообработки разделяемых материалов, а также и с нею.

Проведенные в США полупромышленные испытания показали, что при электростатическом обогащении в одну стадию можно получить концентрат с содержанием 87% KCl, а при обогащении в несколько стадий – концентрат с содержанием 89—95% KCl. При этом было установлено, что если сильвинитовые руды содержат глинистые шламы, их необходимо предварительно промывать органическими веществами. Это значительно осложняет технологию и повышает стоимость готового продукта.

Опыты по электростатическому обогащению сильвинитов Верхнекамского и Старобинского месторождений показали, что наилучшие результаты могут быть получены при переработке малоглинистых руд по следующей схеме.

Исходную сильвинитовую руду измельчают до -2 мм и после термообработки классифицируют на два класса: $-2 +0,5$ мм и менее 0,5 мм. Каждый класс обогащают по аналогичной схеме с двумя перечистками концентрата. Перед последней перечисткой проводится дополнительная термообработка продукта. Промежуточные продукты обоих классов объединяют и возвращают в голову процесса.

В результате обогащения может быть получен крупнозернистый концентрат ($- 2 +0,5$ мм), содержащий до 92% KCl (степень извлечения KCl 52–55%), и мелкозернистый концентрат с содержанием 82,5% KCl (степень извлечения KCl 28–30% от исходной руды). Общее извлечение KCl в концентрат составляет 80—83%.

Расход электроэнергии на электростатическую сепарацию калийных руд весьма незначителен, так как энергетические затраты приходятся в основном только на предварительную термообработку руды.

Опыты по обогащению сильвинита электродинамическим методом были проведены на рудах Карлсбадского месторождения. Измельченный сильвинит после

нагревания до 150°C обрабатывали смесью аминов (80–120 г/т) и одноатомным вторичным спиртом (200–300 г/т).

Благодаря селективной адсорбции этих веществ на хлористом натрии и хлористом калии после такой обработки возникает существенное различие в электропроводности этих составляющих сильвинитовой руды. Обогащаемую руду после обработки реагентами пропускают через ионизированное электростатическое поле и затем разделяют в коронно-барабанном сепараторе.

Работы, проведенные в СССР, США, ГДР и ФРГ, показывают, что электросепарация может эффективно применяться для обогащения некоторых видов калийных руд.

Методу электросепарации свойственны такие преимущества, как малая энергоемкость, простота устройства аппаратов, отсутствие необходимости в тонком измельчении руды. Кроме того, обогащение по этому методу не требует использования насыщенных растворов солей, что устраняет проблемы, связанные с коррозией аппаратуры и регенерацией оборотных растворов, а также исключает необходимость сушки готового продукта.

Селективное дробление сильвинитовых руд термическим методом.

Работами ИОНХ АН БССР установлено, что при нагревании крупнокристаллической сильвинитовой руды до 300–400°C происходит разрушение галитовой породы до моно- и полиминеральных зерен менее 5 мм, в то время как гранулометрический состав кусков сильвинита, богатых хлористым калием, остается практически без изменений. Последующее сухое грохочение термически обработанного материала позволяет сконцентрировать в одном из продуктов содержащийся в руде хлористый калий.

Было установлено, что на эффект термического разрушения галита оказывают влияние примеси, содержащиеся в солевых минералах в виде микровключенных рапы и газов и накопившихся в период кристаллизации солей в природных условиях.

При нагревании давление паров воды, микровключенной в галите, резко возрастает и при определенной температуре, когда давление превысит прочность кристалла, происходит его разрушение. Максимальное давление паров воды в системе NaCl (насыщенный раствор) – пар находится при 600°C и составляет 388,7 атм, а в системе KCl (насыщенный раствор) – пар находится при 550°C и составляет 223,7 атм. Было найдено, что при нагревании галита из него выделяется существенно больше водяных паров и газов, чем из сильвинита, что и вызывает их селективное разрушение при термической обработке. Содержание KCl в крупном классе (более 50 мм) после термообработки по сравнению с исходной рудой увеличивается почти в 2 раза, а содержание KCl в мелких классах снижается до 5–6%.

Опыты по термическому разрушению показали, что строение сильвинитовых руд оказывает существенное влияние на эффективность дробления. Так, сильвинит, вкрапленный в галит в виде отдельных редких зерен, при термической обработке породы разрушается и попадает в мелкий класс. При значительном содержании в

галите примесей карбонатно-глинистого вещества полного разрушения галитовой породы не происходит.

Таблица количество влаги (г/кг) и газов (см³/кг), выделяющихся при нагревании галита и сильвинита.

Температура, °С	Галит		Сильвинит	
	влага	газы	влага	газы
200	2,67	51,8	1,16	0,0
300	3,03	84,1	1,51	0,0
400	3,74	330,2	1,63	32,3
500	4,05	576,3	1,69	51,8

Таблица результаты термического разрушения сильвинитовой руды Верхнекамского месторождения (t=450°С), %

Крупность термообработки, мм	после	Выход класса	Содержание КСl	Извлечение КСl	Содержание NaCl
	+50	38,9	55,2	72,3	42,8
-50	+10	12,7	30,4	12,7	66,6
-10	+5	8,7	13,0	3,6	85,0
-5	+3	8,1	13,4	3,5	84,6
-3	+2	9,7	9,8	3,2	88,2
-2	+1	13,6	7,2	3,3	90,8
-1	+0,5	4,1	6,2	0,9	91,8
-0,5		4,3	4,2	0,6	93,8

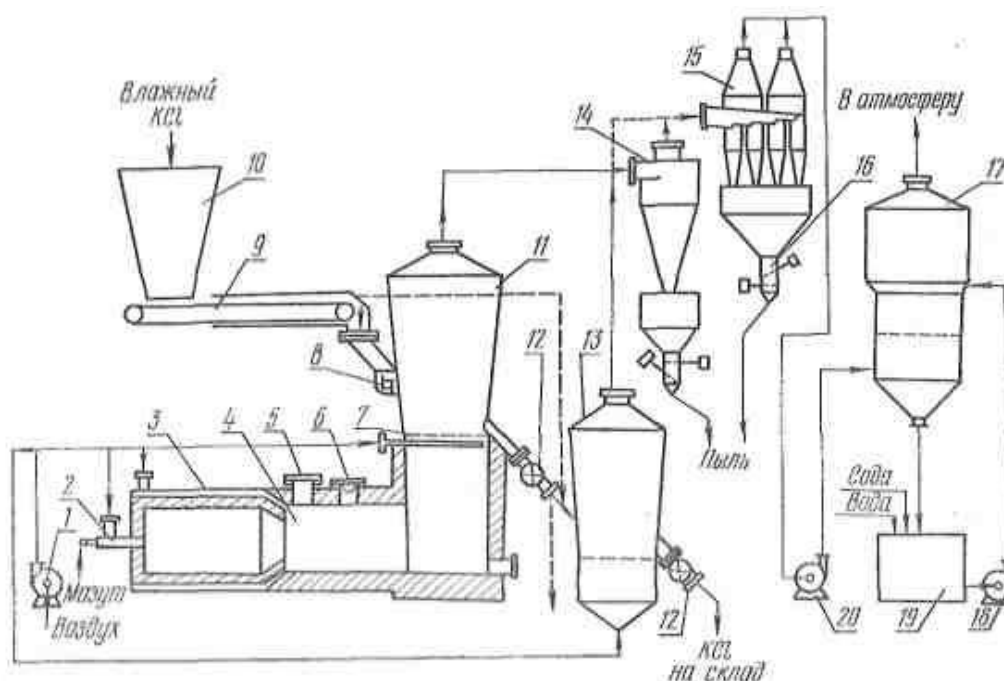
Проведенные лабораторные и укрупненные опыты по термическому разрушению сильвинитовой руды позволяют предположить о возможном использовании рассматриваемого явления для разработки сухого метода обогащения сильвинитовых руд. Вероятно, особенно перспективным он может оказаться в сочетании с разрабатываемым в настоящее время электростатическим методом обогащения сильвинитовых руд, при котором для сепарации требуется предварительное нагревание руды до 400–500°С.

СУШКА ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ

В соответствии с требованиями ГОСТ 4568–74 КС1 любого сорта должен иметь влажность не более 1%, в то время как после центрифуг содержание влаги составляет 5–7%, а влажность флотационного КС1, выделяемого на барабанных вакуум-фильтрах, равна 9–12%. Еще меньше допускаемое содержание влаги в КС1, направляемом на грануляцию прессованием. В этом случае влажность должна быть не более 0,5%.

В настоящее время для сушки КС1 используют аппараты трех типов: барабанные, сушилки с кипящим слоем (КС) и пневмогазовые сушилки.

На рисунке приведена типовая схема отделения сушки флотоконцентрата в сушилках с КС. Системы сжигания топлива для обогрева сушилок и очистки дымовых газов от пыли и вредных примесей практически одинаковы для различных типов сушилок.



Рисунок– Схема сушильного отделения

1 – вентилятор; 2 – форсунка; 3 – топка; 4 – камера смешения; 5 – взрывной клапан; 6 – растопочный клапан; 7 – распределительная решетка; 8 – забрасыватель; 9 – ленточный питатель; 10 – бункер сырой соли; 11 – печь КС; 12 – разгрузочное устройство; 13 – охладитель; 14 – циклон; 15 – батарейный циклон; 16 – разгрузочное устройство-мигалка; 17 – пенный промыватель; 18 – центробежный насос; 19 – бак; 20 – дымосос

Влажный крупнозернистый флотоконцентрат из бункера 10 ленточным питателем 9 подается в загрузочное устройство 8, вал с лопастями которого вращается с частотой 4 с^{-1} и разбрасывает материал по всей площади кипящего слоя. Аналогичное устройство используют для загрузки кристаллического КС1 в трубу-сушилку. Высушенный материал с влажностью не более 0,5% разгрузочным устройством 12 подают в охладитель 13. Сухой продукт на выходе из сушилки

имеет температуру до 140°C. Для полезного использования тепла и снижения температуры перед охладителем к горячему продукту добавляют влажный флотоконцентрат. После охладителя КС1 с влажностью до 1% и температурой 40 – 60°C транспортируют на склад.

Дымовые газы для обогрева сушилки получают в топке 3. Вентилятором 1 подают воздух на сжигание топлива – мазута (или природного газа) для разбавления дымовых газов в целях снижения их температуры до 600 – 900°C, на охлаждение несущих конструкций распределительной решетки 7 и на охлаждение сухого продукта в охладителе 13. Воздух для разбавления дымовых газов поступает в кольцевое пространство между внутренним цилиндром и наружным кожухом топки, благодаря чему уменьшаются потери тепла в окружающую среду. В камере 4 смешиваются оба потока и температура дымовых газов снижается до нужной величины в трубе-сушилке до 800 – 900°C, в барабанной – до 650 – 800°C и в сушилке КС до 600 – 700°C.

Унос пыли с дымовыми газами зависит от размера частиц высушиваемого материала и скорости газов. В зависимости от содержания пыли в отходящих газах применяют двух- или трехступенчатую очистку.

При сушке крупнозернистого флотоконцентрата газы проходят очистку в батарейном циклоне 15 и пенном промывателе 17, после чего выбрасываются в атмосферу. При сушке мелкозернистого флотоконцентрата в сушилке КС или кристаллического КС1 в пневмогазовой сушилке унос продукта с отходящими газами весьма значителен (10 – 20%), поэтому для улавливания пыли применяют две ступени циклонов (14, 15) и пенный промыватель 17. При сушке мелкозернистых продуктов установка охладителя не предусматривается, так как они должны поступать на грануляцию с высокой температурой.

В качестве топлива чаще всего используют многосернистый мазут (до 3% S), при сжигании которого в дымовых газах присутствует до 0,3% SO₂. При гидролизе MgCl₂, попавшего в хлористый калий с маточным раствором, в процессе сушки образуется хлористый водород. Концентрация HCl в отходящем газе обычно составляет сотые доли процента, но превышает санитарные нормы. Вследствие этого необходима очистка отходящих газов от незначительных количеств пыли хлоридов, не выделенных в циклонах, а также сернистого газа и хлористого водорода. Чаще всего для этой цели используют двухполочные пенные промыватели 17, которые орошаются содовым раствором, подаваемым из бака 19 центробежным насосом 18. Раствор по мере накопления в нем солей выводят в канализацию или используют в процессе.

На новых предприятиях для мокрой очистки газа предусматривают использование более компактных и эффективных скрубберов Вентури в блоке с центробежными скрубберами ВТИ.

Расходные коэффициенты по сырью, энергии и материалам при галургическом способе производства КС1 сведены в таблицу 1. Извлечение КС1 в продукт составляет 85,9%, на 2 – 5% выше, чем при получении КС1 методом флотации.

Таблица – Расходные коэффициенты на 1000 кг кристаллического КС1, получаемого галургическим методом

Статья расхода	Единицы измерения	Количество
Сильвинит (22% КС1)	кг	4834
Полиакриламид	»	0,012
Амины	»	0,184
Кислота соляная	»	0,072
Сода кальцинированная	»	0,181
Мазут	»	7,000
Электроэнергия	кВт·ч	21,08
Пар	Мкал	0,380
Вода	м ³	8,620

Общие потери КС1 составляют 14,10% от количества его в руде. Распределение потерь хлористого калия следующее (%):

с галитовым отвалом	5,00
с глинистым шламом	3,00
с конденсатом	0,60
с дымовыми газами	0,04
механические потери	5,46

Больше всего КС1 теряется при транспортировке, погрузке и затаривании. Очевидно, эти потери можно существенно уменьшить.

Галургический способ производства КС1 характеризуется высоким расходом пара и воды, что обусловлено проведением растворения при 100 – 110°C и последующим охлаждением раствора до 20 – 25°C. Тепло, подводимое с паром, теряется на разных стадиях процесса. Распределение потерь тепла от суммы потерь (%) следующее:

с галитовым отвалом	11
с глинистым шламом	3
с водой в конденсаторах смешения	86

Эти данные свидетельствуют о том, что наибольшее количество тепла теряется в процессе вакуум-кристаллизации и, следовательно, связано с технологией производства.

ГРАНУЛИРОВАНИЕ ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ

В соответствии с требованиями сельского хозяйства КС1 должен выпускаться в виде гранул. Гранулирование улучшает физические и агрохимические свойства КС1: он не пылит при перегрузке, меньше слеживается, легко рассеивается и лучше усваивается растениями. Благодаря этому гранулированный КС1 можно хранить и перевозить навалом, без упаковки и

вносить в почву туковыми сеялками, что снижает расходы на перевозку и внесение его в почву. Гранулы обладают меньшей поверхностью на единицу массы, по сравнению с порошкообразным продуктом, поэтому гранулированный КС1 в меньшей мере вымывается почвенными водами.

По ГОСТ 4568 – 74 гранулированный КС1 должен содержать 90% частиц класса – 4+1 мм, не более 5% частиц меньше 1 мм и больше 4 мм.

Гранулометрический состав гранулированного хлористого калия по ГОСТ 21560.1-76 определяют путем отсева пробы массой 200 – 250 г на решетном классификаторе РКФ-2У или другого типа с набором сит, которые колеблются с частотой 1000 кол/мин и амплитудой 2,0 – 2,5 мм в продолжение 2 мин.

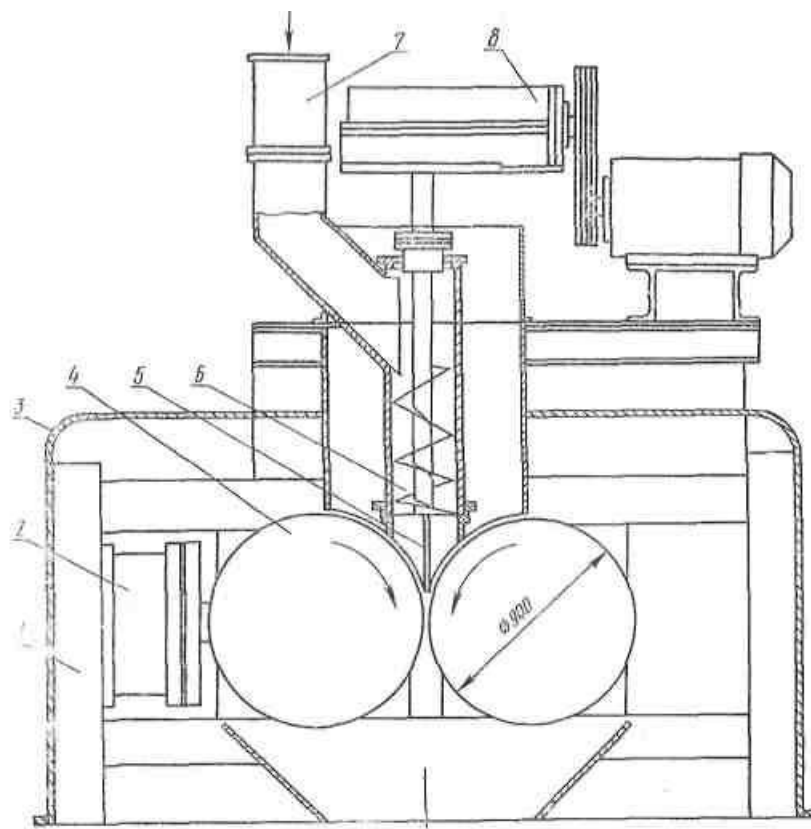
Гранулы характеризуются статической и динамической прочностью. Статическую прочность, или прочность на раздавливание при одноосном сжатии, определяют последовательным разрушением 20 гранул величиной от 2 до 3 мм на приборе ИПГ-10 – 1 с замером усилия, необходимого для разрушения каждой гранулы. По полученным данным вычисляют среднюю разрушающую нагрузку в МПа (кгс/см^2). Статическая прочность гранул КС1 должна быть 1,0 – 2,0 МПа (10 – 20 кгс/см^2).

Динамическая прочность характеризует истираемость гранулированного удобрения и, следовательно, пригодность его к длительным перевозкам: чем выше прочность и меньше истираемость, тем меньше гранулы разрушаются при транспортировке. Сущность метода заключается в определении доли неразрушенных частиц величиной – 4+1 мм (%) после обработки гранулированного удобрения в барабане прибора ПКПГ-1 в течение 10 мин (при числе оборотов барабана 84 в минуту). Пробу помещают в барабан вместе со стальными шариками диаметром 5 мм, масса которых равна массе пробы. По ГОСТ 4568-74 динамическая прочность КС1 для сельского хозяйства должна быть не менее 70%.

Гранулирование мелкокристаллического КС1, полученного галургическим методом, и мелкозернистого, полученного методом флотационного обогащения сильвинита, обычно осуществляют прессованием.

Схема валкового пресса с загрузочным шнеком приведена на рисунке. Уплотняемый материал из загрузочной воронки 7 шнеком 6 подается на валки 4, затягивается между ними и уплотняется при прохождении зазора до плитки толщина которой зависит от величины зазора. Валки вращаются навстречу друг другу.

На первой стадии прессования происходит частичное разрушение частиц, их переупаковка и сближение на расстояние, достаточное для межатомного взаимодействия. В результате деформации твердых частиц и диффузионного перемещения атомов в поверхностном слое увеличивается число контактов между частицами и улучшаются условия для межмолекулярного взаимодействия.



Рисунок– Схема валкового пресса

1 – станина; 2 – цилиндр; 3 – кожух; 4 – валки; 5 – зонд-гребенка; 6 – шнек-подпрессовщик; 7 – загрузочная воронка; 8 – привод шнека.

На второй стадии при увеличении давления заканчивается разрушение частиц и происходит упругопластическое сжатие материала. Резко возрастает число контактов между частицами, что приводит к объемному упрочнению прессата. Пластическая деформация обычно сопровождается повышением температуры.

При высоких давлениях (20 – 100 кН/см) и температурах в зоне пластической деформации возможно образование расплава в месте контакта частиц. Охлаждение спрессованного материала обеспечивает большую его прочность за счет образования дополнительных связей между частицами при кристаллизации расплава.

Хлористый калий обладает хорошей пластичностью и его можно прессовать при давлении 45 кН/см и расстоянии между валками 6 мм. Уменьшение толщины плитки (шульпы) приводит к снижению производительности пресса, а увеличение ее вызывает уменьшение прочности прессата и тем самым снижает выход частиц нужного класса.

Значительное влияние на выход прессата оказывают температура материала, его влажность и гранулометрический состав. Установлено, что высокий выход плитки и ее хорошая прочность достигаются при температуре КС1 100 – 110°C и влажности не более 0,5%. Примеси аминов и аполярных флотореагентов, например мазута, вызывают снижение прочности шульпы.

По опытным данным, добавки легкоплавких веществ (мочевины, аммофоса и нитрата аммония в количестве 0,25 – 5,0%) позволяют уменьшить температуру КС1 и удельное давление прессования.

Уплотнение материала от насыпной массы 1100 – 1300 до 2000 кг/м³ вызывает вытеснение воздуха в количестве до 0,5 м³ на 1000 кг КС1. Способ удаления воздуха существенно влияет на работу пресса и выход плитки. Удаление воздуха вниз приводит к разрыву шульпы и вызывает вибрацию пресса и снижение выхода плитки.

При удалении воздуха снизу вверх выше зоны прессования образуется кипящий слой, в результате чего уменьшается подача материала в зону прессования и производительность пресса падает. Образование кипящего слоя может быть уменьшено подпрессовкой материала загрузочным шнеком (рисунок). Высокое содержание мелкодисперсных частиц (–0,063 мм) ухудшает прессование КС1.

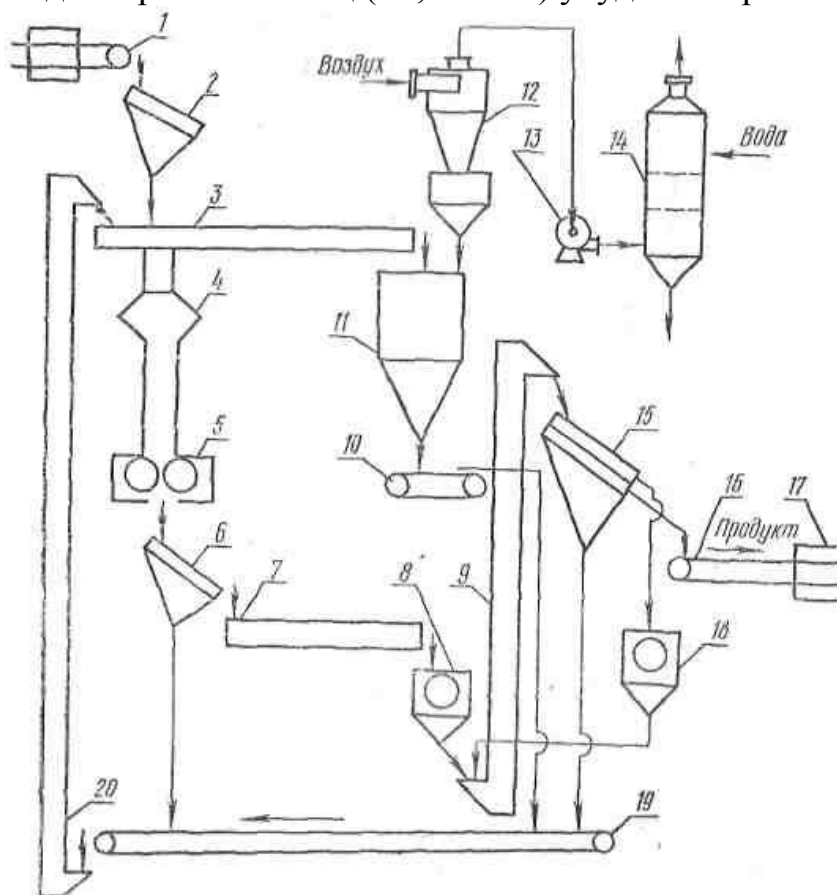


Рисунок – Технологическая схема гранулирования хлористого калия методом прессования

1, 10, 16, 19 – ленточные конвейеры; 2, 6, 15 – грохота; 3 – скребковый конвейер; 4 – шибер; 5 – валковый пресс; 7 – вибрационный конвейер; 8, 18 – ударно-отражательные дробилки; 9, 20 – элеваторы; 11 – бункер; 12 – циклон; 13 – вентилятор; 14 – пенный промыватель или мокрый циклон; 17 – ленточные весы

Преобладание тонкодисперсных частиц в сырье облегчает образование связей между ними, но одновременно затрудняет предварительное уплотнение материала и захват его валками.

Производительность пресса пропорциональна окружной скорости валков. При высокой окружной скорости происходит растяжение спрессованной ленты, что

приводит к ее разрушению. Оптимальная окружная скорость валков при прессовании КС1 равна 0,8 – 1,2 м/с.

Установлено, что наибольшая прочность шурпы (до 60,0 МН/м²) и высокий выход прессата (70 – 75%) достигаются при прессовании кристаллического КС1. Флотоконцентрат, содержащий до 126 г/т аминов, прессуется значительно хуже: прочность плитки составляет 42 МН/м², а ее выход 32 – 40%.

На прессование поступает порошкообразный КС1 с температурой не ниже 120°С. Конвейером 1 (рис. 4.24) его подают на эксцентриковый грохот 2, частицы больше 4 мм направляются в сброс.

Подрешетный продукт (-4 мм) цепным конвейером 3 направляют в шахту пресса; пройдя шибер 4, он поступает в валковый пресс 5. Избыток материала транспортируют в промежуточный бункер 11. Полученная плитка классифицируется на эксцентриковом грохоте 6 по классу 4 мм: надрешетный продукт вибрационным или скребковым конвейером 7 транспортируют в ударно-отражательную дробилку 8, а подрешетный продукт конвейером 19 и элеватором 20 возвращают в начало процесса. Дробленый материал элеватором 9 подают на грохот 15, где он разделяется на три класса: частицы крупнее 4,0 мм поступают на измельчение в ударно-отражательную дробилку 18, после чего возвращаются на классификацию; фракция -4+1 мм является готовым продуктом и ее конвейером 16 транспортируют на склад; фракция -1,0 мм ссыпается в конвейер 19 и ее возвращают на прессование.

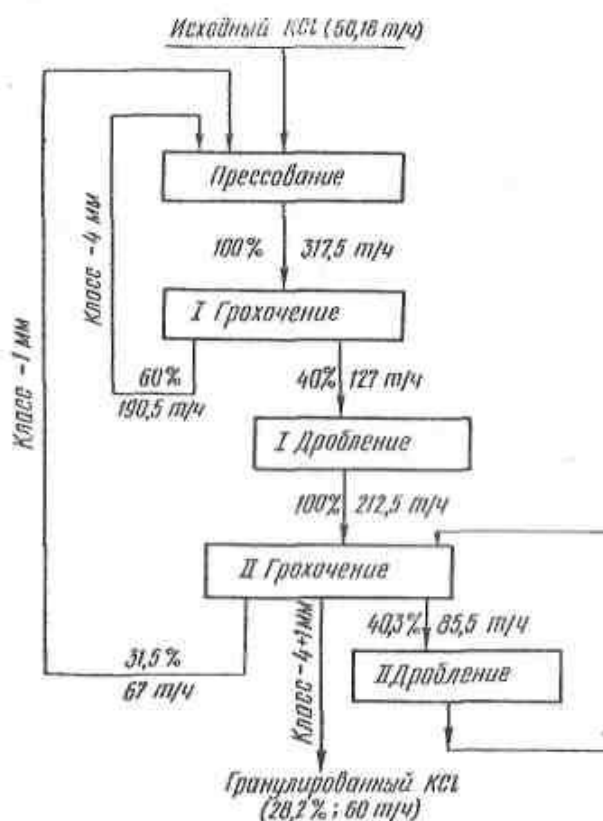


Рисунок – Схема материальных потоков при гранулировании КС1

Для уменьшения запыленности в цехе и потерь хлористого калия осуществляют отсос воздуха из всех конвейеров, элеваторов, грохотов и пресса. Воздух, содержащий до 15 г/м³ пыли, проходит сухую очистку в циклоне 12, и

вентилятором 13 его подают на мокрую очистку в пенный про-мыватель или мокрый циклон 14, после чего выбрасывают в атмосферу.

Схема материальных потоков отделения грануляции производительностью 16,67 кг/с (60 т/ч) приведена на рис. 4.25. Потери КС1 при грануляции, по практическим данным, составляют 30 кг на 1000 кг продукта. Расход электроэнергии 28 кВт-ч и воды 0,8 м³ на тонну продукта. Себестоимость гранулированного КС1 на 3 р. 05 к. больше, чем исходного флотоконцентрата.

ОТХОДЫ КАЛИЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА, ИХ УТИЛИЗАЦИЯ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

В производстве различных калийсодержащих удобрений образуется значительное количество отходов. Так, при получении хлористого калия из сильвинита флотационным и галургическим методами отходами производства являются галитовые отвалы, глинисто-солевые шламы и пылегазовые выбросы. Кроме того, при галургическом способе переработки сильвинитовых и карналлитовых руд к отходам производства относится также концентрированный щелок, содержащий $MgCl_2$ и $CaCl_2$. Указанные отходы являются источником загрязнения окружающей природной среды и наносят существенный ущерб народному хозяйству.

При получении сульфата и фосфатов калия из хлористого калия в качестве отхода производства образуется хлористый водород. В некоторых схемах производства нитрата калия побочным продуктом является хлор. По экономическим и санитарным соображениям эти газы необходимо утилизировать или обезвреживать.

ГАЛИТОВЫЕ ОТХОДЫ

При переработке сильвинитовых руд на каждую, тонну хлористого калия получают 3 – 4 т галитовых отходов (отвалов). Основным компонентом галитового отвала является хлористый натрий. Кроме того, галитовые отходы содержат небольшое количество хлористого калия, хлористого магния, сульфата кальция, брома, нерастворимого остатка и некоторые другие компоненты. В галитовых отвалах, получаемых при переработке сильвинитов флотационным методом, содержится незначительное количество адсорбированных фло-тореагентов. Средний состав галитовых отвалов ПО «Белорускалий» при переработке сильвинитовых руд флотационным методом: 89 – 90% $NaCl$; 4,4 – 5,0% KCl ; 0,1% $MgCl_2$; 1,1% $CaSO_4$; 4,4 – 4,8% н. о.

Содержание хлористого натрия в отвалах при галургической переработке сильвинитовых руд составляет 85 – 90%, хлористого калия – до 2,5%.

В настоящее время основное количество галитовых отходов складировается на поверхности земли в солеотвалы, которые занимают большие площади ценных пахотных земель.

Галитовые отвалы являются постоянным источником засоления почв и подземных вод в районах их расположения. Рассолы с содержанием солей до 300 г/л образуются за счет растворения солеотвалов атмосферными осадками, конденсационной влаги, отжатия свежих галитовых отходов, имеющих начальную влажность 10 – 12%, которая при складировании понижается до 5 – 8%.

Образующиеся рассолы проникают в подземные воды и, достигнув водоупора, распространяются в горизонтальном направлении до выхода подземных вод на поверхность.

В решениях партии и правительства, принятых в последние годы по вопросам охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов, остро поставлена проблема сокращения количества отходов калийных

предприятий, их утилизация и снижение вредного влияния на растительный и животный мир. Комплексное решение поставленных задач проводится следующим образом.

Селективная разработка месторождений. Как видно из рисунке, верхний и нижний сильвинитовые слои состоят из чередующихся прослоев сильвинита и глины. Содержание КС1 в этих слоях достигает 40%. Верхний и нижний сильвинитовые слои разделены между собой слоем каменной соли с вкрапленностью сильвинита и прослоев глины. Мощность этого слоя значительная, а содержание хлористого калия в нем составляет всего около 4,5%..

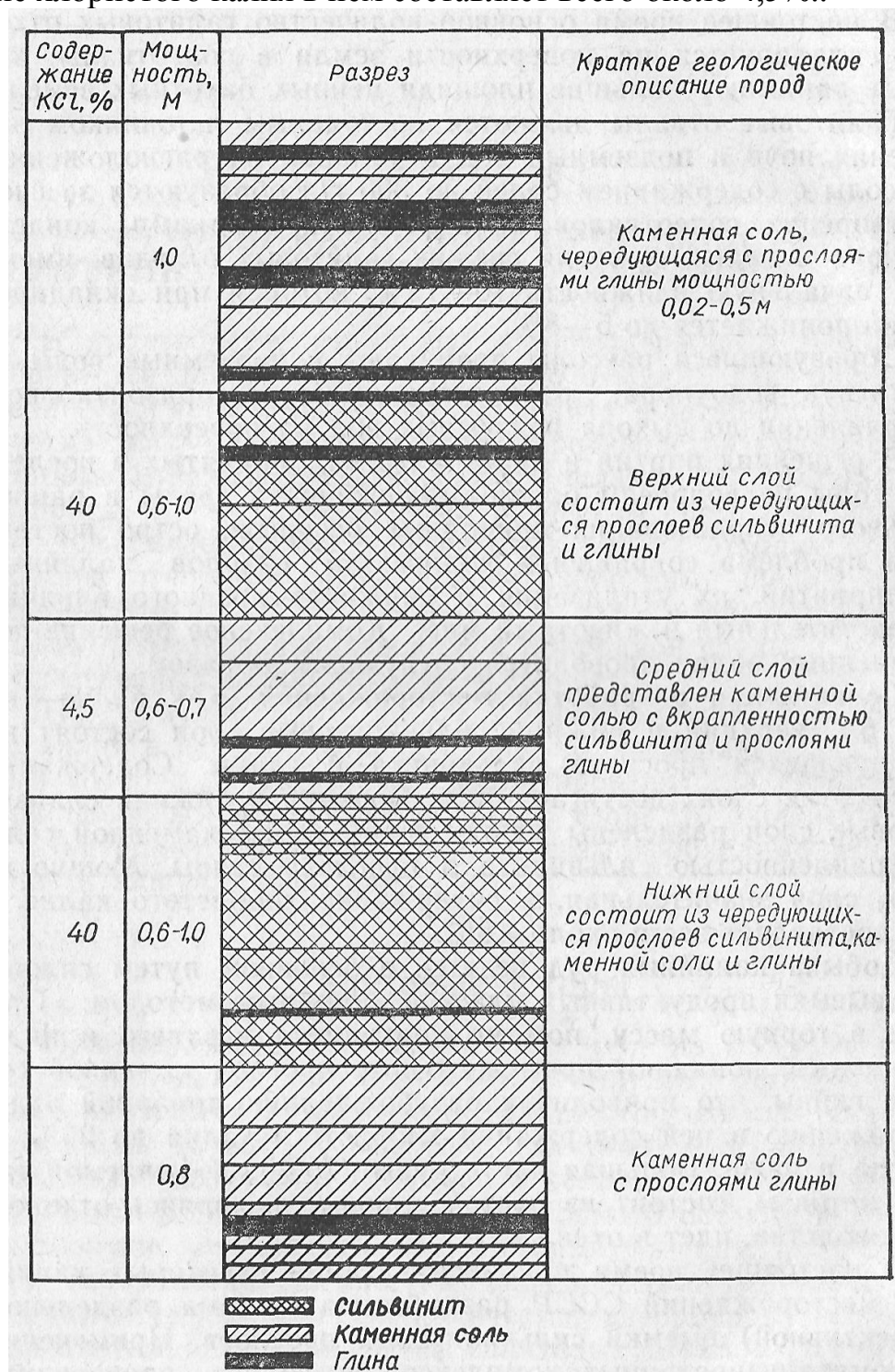


Рисунок – Геологический разрез второго калийного горизонта Старобинского месторождения калийных солей.

Добыча калийных руд ведется в основном путем сплошной выемки продуктивных пластов камерным методом. При этом в горную массу, помимо сильвинита верхнего и нижнего, слоев, попадают промежуточные прослои каменной соли и глины, что приводит к разубоживанию товарной руды и снижению в ней содержания хлористого калия до 25%, а иногда и ниже. Большая часть руды (75%), добываемой таким методом, состоит из пустой породы, и, являясь отходом производства, идет в отвал.

В настоящее время при эксплуатации некоторых калийных месторождений СССР разработана система отдельной (селективной) выемки сильвинитовых прослоев. Применение гидромеханизированных комплексов позволяет производить выемку сильвинитовых прослоев, а промежуточный прослой галита при этом остается в выработанном пространстве.

Преимущества такой технологии добычи сильвинитовой руды состоят в следующем:

- 1) резко повышается качество добываемой руды (до 35 – 37% КС1);
- 2) значительно снижаются потери полезного ископаемого (извлечение руды из недр достигает 80 – 90%);
- 3) уменьшается количество галитовых отходов (около 30% твердых отходов остается в подземных выработках).

Захоронение галитовых отходов. При современных масштабах производства хлористого калия из сильвинита количество получаемых ежегодно галитовых отходов составляет десятки миллионов тонн. Эти отходы лишь частично могут быть переработаны на содопродукты и поваренную техническую соль. Значительная часть их не находит сбыта и подлежит захоронению. Одним из способов захоронения галитовых отходов является закладка их в выработанное шахтное пространство. На ведущих калийных предприятиях нашей страны в начале 11-й пятилетки намечается ввод в эксплуатацию гидрозакладочных комплексов.

Метод гидрозакладки заключается в следующем. В баках диаметром 8 м и высотой 12 м готовят закладочную пульпу. По периметру баков расположены дюзы, через которые в баки подается рассол. В нижней части днищ баков установлены сливные воронки с задвижками, соединенные с пульпопроводом. От баков пульпопровод проложен вертикально по стволу и далее горизонтально по выработке до закладочного блока. Подачу галитовых отходов в бак осуществляют конвейером (производительность – 600 т/ч, скорость движения ленты – 1,97 м/с). Галитовые отходы в баке попадают в бурлящий поток рассола, подаваемого через дюзы под давлением 20 ат. При этом образуется пульпа с отношением Ж:Т=1:1. Такая пульпа из баков через сливные воронки поступает в пульпопровод диаметром 200 мм. Движение пульпы в пульпопроводе происходит под действием естественного напора столба пульпы, находящейся в вертикальной части пульпопровода.

Рассол, скапливающийся в отстойнике, перекачивается на поверхность в баки.

Внедрение гидравлической закладки выработанного пространства в шахтах отходами обогатительных фабрик существенно снизит количество твердых отходов, складываемых ныне на поверхности. К 1980 г. на предприятиях ПО «Белорускалий» намечено заложить в выработанное пространство до 4 млн. т галитовых отходов в

год. В дальнейшем удельный вес закладки как на действующих, так и на вновь сооружаемых предприятиях будет расти и к 2000 г. составит в среднем по Белорусскому калийному бассейну 50 – 52%, а на Нежинском месторождении – около 70%.

Такие меры ликвидации отходов калийной промышленности удовлетворяют современным требованиям по охране природы.

Рациональное складирование солеотвалов. В настоящее время твердые галитовые отходы складировуют на поверхности земли в виде солеотвалов высотой 25 – 30 м. Общее количество отходов на калийных предприятиях нашей страны, полученных в 1975 г., составило около 45 млн. т. Только калийными предприятиями ПО «Белорускалий» в 1975 г. складировалось 18 млн. т галитовых отходов, под которые при обычном способе складирования (в один ярус высотой 30 м) необходимо было занять 40 – 45 га плодородных сельскохозяйственных угодий. Подготовка площадей под солеотвалы также связана со значительными затратами.

В целях охраны окружающей среды и сохранения земельных угодий разработан способ высотного складирования галитовых отходов. При трехъярусном складировании отходов в солеотвалы высотой 100 м отчуждаемые площади земель сокращаются в 3 – 3,5 раза, в такой же мере снижается образование рассолов от выпадения атмосферных осадков.

Высотное складирование солеотвалов заключается в следующем. На подготовленную площадку солеотвала, которую обязательно покрывают рассолонепроницаемым экраном из полиэтиленовой пленки, производят отсыпку первого яруса галита высотой не более 30 м. В свеженасыпном состоянии солеотходы имеют влажность 10 – 12% и объемный вес 1,35 – 1,40 т/м³. Со временем высота солеотвала уменьшается за счет уплотнения соли, объемный вес галитовых отходов увеличивается до 1,7 – 1,9 т/м³, а влажность падает до 5 – 8%. В результате уплотнения в нижней части отвала формируется слой монолитной каменной соли, играющей роль жесткой плиты, которая практически рассолонепроницаема. Отсыпка последующих ярусов на уже сформированную поверхность первого яруса солеотвала может осуществляться на технически возможную высоту.

Техническая характеристика высотного солеотвала

Высота складирования, м	100
Размеры ярусов, м	(30+30+40)
Радиус зоны отсыпки отвала, м	100
Угол откоса, град.	35—45
Средний часовой объем складировуемых отходов, т	835
Годовой объем складирования, тыс. т	6800
Полный объем солеотвала, млн. т	250
Занимаемая площадь, га	218

На поверхность уже сформированных отвалов наносятся различные гидрофобные покрытия (цементная смесь с добавками, полимерные составы и др.).

Все эти мероприятия снижают количество образующихся рассолов, а также устраняют процессы диффузии и фильтрации солевых растворов в почву.

Производство поваренной соли из галитовых отходов. Наиболее перспективным и экономически целесообразным направлением использования галитовых отходов является производство поваренной соли.

Хлористый натрий, или поваренная соль, – важнейшее химическое сырье, применяется также в качестве приправы к пище, как консервирующее средство, для кормления скота. Так, средняя годовая норма потребления соли в пищу на одного человека составляет 8 – 8,5 кг, а общее потребление, включая промышленное, достигает в некоторых странах 75 кг/год.

Добыча хлористого натрия во всем мире непрерывно растет. Основное его количество перерабатывает химическая промышленность; 6 – 7% расходует пищевая промышленность и примерно 5% используется для подкормки скота и других сельскохозяйственных нужд. В соответствии с этим выпускают различные сорта технической, кормовой и пищевой поваренной соли.

Техническая соль должна содержать не менее 93% NaCl (в пересчете на сухое вещество). Содержание примесей устанавливается в зависимости от назначения соли.

Состав пищевой соли, выпускаемой в Советском Союзе, регламентирует ГОСТ 13830-68. Для пищевой соли нормируются также такие показатели, как цвет, запах, гранулометрический состав, наличие токсических и механических примесей.

Переработка галитовых отвалов в различные сорта поваренной соли должна заключаться в удалении из них примесей, в том числе хлористого калия, нерастворимого остатка и токсически действующих веществ.

Хорошим сырьем для получения поваренной соли могут служить галитовые отвалы, полученные при переработке сильвинитов Верхнекамского месторождения по галургиче-ской схеме. В этих отвалах содержится не более 2,5% KCl и не более 1,0 – 1,5% н.о. В отвалах, полученных переработкой сильвинитов Старобинского месторождения, может быть более 10% н. о. В отвалах флотационного обогащения сильвинитов обычно содержится до 3,5% KCl и некоторое количество адсорбированных флотореагентов, в том числе жирных аминов. Следует отметить, что все отходы калийного производства (галитовый отвал, глинистые шламы, рассолы), получаемые при флотационном обогащении сильвинитовых руд, содержат остатки флотореагентов, которые являются токсичными веществами. Низкомолекулярные алифатические амины обладают слабой токсичностью. С увеличением молекулярного веса токсичное действие аминов возрастает. По этой причине отходы флотационного метода переработки сильвинита труднее перерабатывать, захоронять и утилизировать, чем отходы, полученные в галургических технологических схемах.

Примером утилизации отходов калийной промышленности может служить производство технического NaCl из галитового отвала, организованное на I СКРУ. Из данных таблицы видно, что содержание NaCl максимально, а примесей KCl, CaSO₄ и н. о. минимально в зернах величиной от –3 до +0,315 мм. Идея метода заключается в удалении крупных (+3 мм) и мелких (–0,315 мм) частиц с высоким содержанием примесей.

Таблица – Гранулометрический и химический состав галитового отвала

Размер зерна, мм	Выход фракции, %	Состав твердой фазы, %				
		NaCl	KCl	MgCl ₂	CaSO ₄	н. о.
+7	10,12	92,48	1,54	0,06	4,10	1,82
–7+5	5,84	93,27	0,86	0,09	4,18	1,60
–5+3	14,90	95,65	0,30	0,06	2,91	1,08
–3+2	15,04	97,37	0,30	0,07	1,63	0,63
–2+1	21,16	98,19	0,11	0,04	1,19	0,47
–1+0,7	7,75	98,35	0,11	0,07	1,00	0,47
–0,7+0,5	9,14	98,29	0,22	0,03	1,04	0,42
–0,5+0,315	8,08	98,26	0,29	0,06	1,00	0,39
–0,315+0,25	1,93	97,30	1,00	0,03	1,19	0,48
–0,25+0,10	4,19	97,63	0,67	0,03	0,92	0,75
–0,10+0,063	0,72	88,73	6,40	0,05	1,47	3,35
–0,063	0,40	46,15	11,45	0,10	8,54	33,75

Принципиальная технологическая схема получения NaCl представлена на рисунке Конвейером 3 галит из отвала подают в загрузочную воронку 2, сюда же поступает осветленный раствор из бака 5 и пульпа с отношением Ж:Т = 0,8–1,0 стекает на дуговые сита 1, где классифицируется по классу +3 мм. Надрешетный продукт дополнительно классифицируют на грохоте 4. Частицы крупнее 3 мм конвейером 21 транспортируются на площадку складирования. Подрешетный продукт дуговых сит и грохота с величиной частиц –3 мм самотеком сливается в мешалку 20 и насосом 19 подается на гидросепаратор 6. Сгущенный солевой шлам проходит, дополнительную классификацию в гидросепараторе 7 и с отношением Ж:Т=1,5 через мешалку 8 поступает в центрифугу 15, где его отделяют от раствора и промывают водой. Отжатая соль с влажностью 5–7% конвейером 16 транспортируется на сушку. Слив гидросепараторов 6, 7, содержащий до 10 кг/м³ солей и фильтрат, получаемый на центрифуге 15, поступают в промежуточный бак 9, в который добавляют раствор ПАА, после чего суспензия стекает в отстойник 10. Осветленный раствор с содержанием н.о. до 0,1 кг/м³ сливается в промежуточный бак 12 и насосом 19 его подают в напорный бак 5. Сгущенный шлам с высоким содержанием глинистых частиц стекает в мешалку 13, насосом 14 его перекачивают в шламохранилище.

Получаемая по указанной технологической схеме соль соответствует техническим условиям ТУ 6-12-33-71:

Состав, %	NaCl	н. о.	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K+	H ₂ O
ТУ 6-12-33-71	97,7	0,8	0,5	0,05	0,20	1,0
Фактический	97,82	0,48	0,43	0,02	0,08	0,90

Для получения пищевой и кормовой поваренной соли галитовые отвалы флотационного обогащения сильвинитовых руд, кроме отмывки от KCl, необходимо подвергнуть дополнительной очистке от примесей жирных аминов. Очистка может быть осуществлена несколькими методами, в том числе:

- 1) противоточной промывкой обесшламленного отвала насыщенным раствором хлористого натрия в турбулентном потоке;
- 2) прогревом технической соли до 450°C;
- 3) плавлением отвала при 900°C с выделением средней осветленной зоны расплава, свободной от нерастворимого остатка и жирных аминов.

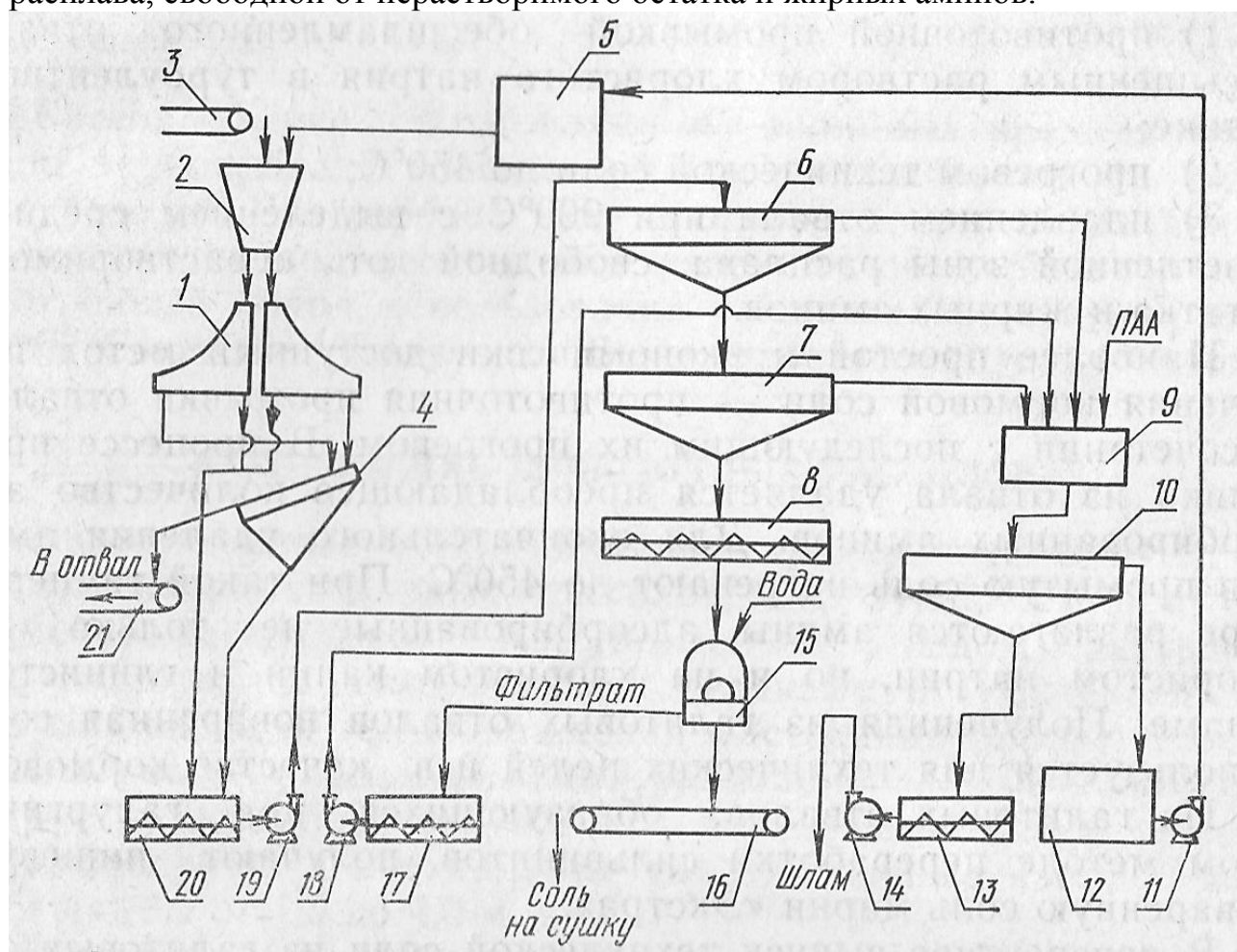


Рисунок – Технологическая схема производства технической соли из галитового отвала:

- 1 – дуговые сита; 2 – загрузочная воронка; 3, 16, 21 – конвейеры; 4 – грохот; 5, 9, 12 – баки; 6, 7 – гидросепараторы; 8, 13, 17, 20 – мешалки; 10 – отстойник; 11, 14, 18, 19 – насосы; 15 – центрифуга.

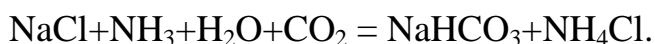
Наиболее простой и экономически доступный метод получения кормовой соли – противоточная промывка отвалов в сочетании с последующим их прогревом.

В процессе промывки из отвала удаляется преобладающее количество адсорбированных аминов. Для окончательного удаления аминов промытую соль нагревают до 450°C. При такой температуре разлагаются амины, адсорбированные не только на хлористом натрии, но и на хлористом калии и глинистом шламе. Полученная из галитовых отвалов поваренная соль используется для технических целей и в качестве кормовой.

Из галитовых отвалов, образующихся при галургическом методе переработки сильвинитов, получают пищевую поваренную соль марки «Экстра».

В перспективе выпуск технической соли из галитовых отходов в нашей стране составит 1320 тыс. т, а пищевой соли «Экстра» – 1200 тыс. т.

Использование галитовых отвалов для получения кальцинированной соды. Второй крупный потребитель галитовых отвалов – производство кальцинированной соды. Известно, что для ее получения используют взаимодействие



Аммонизированный раствор хлористого натрия подвергают карбонизации, а выпавший при этом осадок бикарбоната натрия отделяют от маточного раствора и превращают в Na_2CO_3 путем кальцинации. Для получения 1 т кальцинированной соды расходуется до 1,7 т NaCl . К рассолам, применяемым в производстве кальцинированной соды, предъявляется ряд требований. Они должны быть достаточно концентрированными по NaCl , не должны содержать больших количеств солей кальция и магния, а также нерастворимого остатка. По техническим условиям рассол поваренной соли должен содержать (г/л): не менее 305 NaCl , не более 5 KCl не более 2 Ca^{2+} , Mg^{2+} и н.о.

Практика показала, что из галитовых отвалов может быть получен рассол, отвечающий этим требованиям.

Состав рассола, полученного при растворении галитовых отвалов I БКРУ:

Компоненты	NaCl	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	н. о.
Содержание, г/л	307	3,5	1,2	0,1	2,4	0,9

Рассол обычно готовят на калийных предприятиях, и по трубопроводу солевую пульпу перекачивают на содовые заводы. Растворение галита осуществляют в различных аппаратах периодического или непрерывного действия. Рассмотренный метод использования галитовых отвалов применен в Советском Союзе на Березниковском содовом заводе.

ЗАХОРОНЕНИЕ ИЗБЫТОЧНЫХ РАССОЛОВ

Промышленные стоки калийных предприятий состоят из высокоминерализованных рассолов, образующихся при отжиме свежескладированных галитовых отходов, растворения солеотвалов атмосферными осадками и конденсационной влагой. Для предотвращения растекания образующихся насыщенных рассолов (минерализация – 300–350 г/л) вокруг солеотвалов сооружают ограждающую дамбу, а рассолы собирают в специальные рассолосборные каналы. Высота дамбы от 1,5 до 4,0 м.

Кроме того, к промышленным стокам относятся хлормagneвые рассолы, образующиеся при переработке полиминеральных руд Предкарпатья, галургическом методе получения КСI из сильвинитов и др.

Объем промышленных стоков калийных предприятий, не имеющих современных экономически оправданных методов очистки, ежегодно составляет несколько миллионов кубических метров. В настоящее время наиболее экономичным способом ликвидации промышленных стоков калийных предприятий является метод подземного сброса, который решает проблему охраны природы. Сброс стоков калийной промышленности подземным способом ведется в ГДР, ФРГ. Осуществляют сброс минерализованных сточных вод через скважины глубиной до 2000 м в поглощающие горизонты.

Технологическая схема подземного сброса сточных рассолов включает в себя нагнетательные скважины, подготовку поглощающего горизонта к закачке стоков, подготовку стоков к транспортировке и закачке и нагнетание стоков в оптимальном режиме (со скоростью, соответствующей поглощающей способности горизонта).

Для подземного сброса избыточных рассолов, получаемых на калийных предприятиях ПО «Белорускалий», наиболее перспективен верхнепротерозойский поглощающий горизонт, залегающий на глубине 1600–2000 м, сложенный преимущественно песчаниками и алевролитами.

Для подземного сброса промышленных стоков ПО «Уралкалий» в пределах Соликамской впадины перспективны три подсолевых водоносных комплекса: 1) каширо-ассельский; 2) окско-башкирский и 3) франко-турнейский. Глубина залегания первого комплекса 700–900 м, второго – 1300–2000 м, третьего – 1800–2600 м. Сульфатно-галогенные породы кунгурского яруса мощностью 400–800 м надежно предохраняют пресные воды надсолевого комплекса от поступления высокоминерализованных вод из подсолевого комплекса.

В пределах Предкарпатского прогиба также имеется несколько поглощающих горизонтов: верхнеюрский на глубине 1270–2000 м, верхнемеловой – 800–1300 м и локальные газоносные неогеновые поглощающие горизонты на глубине от 400 до 2000 м.

Таким образом, во всех основных районах развития калийной промышленности имеются геолого-гидрологические предпосылки для подземного захоронения избыточных рассолов.

ГЛИНИСТЫЕ ШЛАМЫ

Многотоннажными отходами калийного производства являются глинисто-солевые шламы, которые образуются при обогащении сильвинитовых руд. Удельный выход глинисто-солевых шламов на 1 т готовой продукции составляет 0,6 м³, в том числе твердой – 0,32 т. Шламы, получаемые при флотационном методе переработки сильвинитовых руд, представляют собой 69–82%-ную суспензию н.о. в рассолах, имеющих минерализацию 200 г/л. Отношение Ж : Т в шламовой пульпе составляет 1,7–2,5. Нерастворимая часть шлама представлена алюмосиликатами, карбонатами и сульфатами. Кроме того, в состав шламов могут входить компоненты

солевого шлама – тонкодисперсные кристаллические KCl и $NaCl$. Жидкая фаза шлама представляет собой маточный рассол, содержащий 10–11% KCl и 20–22% $NaCl$, остальное – вода и некоторые примеси. Жидкая фаза трудно отделяется от твердой, так как глинистые шламы тонкодисперсны (класс – 20 мкм составляет 70%, удельная поверхность – более 15 м²/г) и удерживают влагу капиллярными силами.

Из сгустителя шламовую пульпу подают гидротранспортом для складирования в шламохранилища, под которые отведены специальные площади, обнесенные дамбами. Шламохранилища состоят из рабочих карт и пруда-отстойника. Осветленный рассол через перепускные колодцы самотеком поступает с рабочих карт шламохранилища в пруд-отстойник для дополнительного осветления. Из пруда-отстойника осветленный рассол возвращается в производственный процесс.

Шламохранилища – дорогостоящие сооружения, строительство и эксплуатация которых связаны с большими капитальными затратами. Они занимают значительные площади пахотных земель, требуют создания солезакщитных экранов для предотвращения засоления почв и проникновения рассолов в подземные воды. В целях экономии площади они должны быть вырыты на большую глубину (20–40 м) и окружены насыпью (дамбой). Шламохранилища требуют постоянного наблюдения.

В местах, где находятся шламохранилища, происходит заболачивание и засоление почв. Таким образом, наряду с галитовыми солеотвалами калийных производств шламохранилища следует рассматривать как крупный источник загрязнения окружающей среды.

Для предотвращения фильтрации рассолов из шламохранилищ в почву по всему их ложу и откосам ограждающих дамб укладывают полиэтиленовые экраны.

Наиболее радикальным решением проблемы защиты окружающей среды от шламовых отходов была бы ликвидация шламохранилищ. Однако эта задача трудноразрешима. Закладка глинистого шлама в выработанные пространства шахты невозможна из-за наличия в шламах трудноотделяемой жидкой фазы. В настоящее время для решения проблемы утилизации шламовых отходов рассматривают три главных направления:

1) использование шламовых отходов в производстве смешанной калийной соли: вместо сырой необогащенной калийсодержащей руды к товарному хлористому калию предлагают добавлять шламовые отходы. Кроме того, установлено, что глинистые шламы могут быть использованы как удобрения и структурообразующие добавки к торфяной и песчаной почвам;

2) применение шламовых отходов в промышленности строительных материалов. К сожалению, сложный химический состав шламов и наличие в большом количестве хлоридов не позволяют непосредственно использовать шлам в производстве стройматериалов. Однако при термической обработке глинистых шламов можно получать строительные материалы, в частности аглопорит и керамику, в том числе кирпич;

3) применение глинистых шламов для приготовления буровых растворов.

Ликвидировать шламохранилища можно также, если направлять в солеотвал совместно глинистые и солевые отходы. Необходимым условием для совместного складирования отходов является обезвоживание глинисто-солевых шламов

(получение транспортабельных осадков). Перспективными для этих целей показали себя шнековые осадительные центрифуги «Шарплз Р5400» производительностью 12–13 т/ч при влажности осадка 10–12% и центрифуги с прецессионной выгрузкой осадка. Глинисто-солевой шлам с указанной влажностью можно складировать совместно с галитовым отходом в солеотвал или подавать вместе с галитом в шахту на закладку отработанных камер.

Для повышения эффективности обезвоживания глинисто-солевых шламов к ним добавляют флокулирующие реагенты (ПАА, магиофлок-351).

ПЫЛЕГАЗОВЫЕ ВЫБРОСЫ

Пылегазовые отходы калийного производства состоят из выбросов дымовых газов сушильных отделений, вредными компонентами которых является пыль концентратов (КС1), хлористый водород, пары флотореагентов и антислеживателей (главным образом аминов). Вынос из сушильных агрегатов концентрата хлористого калия приводит к потере ценного продукта и засолению окружающей местности. Для улавливания КС1 и НС1- на стадии мокрой очистки дымовых газов применяют высокоэффективные аппараты – скрубберы Вентури низкого давления. Для их орошения используют производственные рассолы с высокой степенью минерализации. Коэффициент полезного действия скрубберов по пылеулавливанию около 97–98%, а по хлористому водороду – 97%. Остаточное содержание пыли и НС1 в поступающих в атмосферу очищенных выбросах при высоте дымовых труб 100 м обеспечивает надежное соблюдение предельно допустимых концентраций по указанным ингредиентам в приземном слое атмосферы и предотвращение засоления почв района пылевыми выбросами сушильных агрегатов.

При кислотных методах переработки хлористого калия на бесхлорные калийные удобрения, гидротермической переработке сульфатно-хлоридных калийных руд в качестве побочных продуктов образуются газы, содержащие НС1, а при получении нитрата калия – Cl_2 . Создание рациональных технологических схем утилизации НС1 из отходящих газов имеет важное значение для калийной промышленности. Хлористый водород из таких газов поглощается водой для получения соляной кислоты. Из отбросных газов калийной промышленности обычно производят техническую соляную кислоту, содержащую до 27,5% НО.

Абсорбцию хлористого водорода осуществляют двумя способами: 1) с отводом тепла; 2) без отвода тепла, выделившегося при гидратации НС1. Из отбросных газов, содержащих НС1, соляную кислоту в настоящее время производят абсорбцией хлористого водорода с отводом тепла растворения .

Хлористоводородный газ, содержащий различные примеси, вначале поступает на очистку в башню 1. Здесь конденсируется часть влаги, улавливается пыль, в результате чего получается загрязненная соляная кислота, содержащая 8–10% НС1. Эта кислота является отходом производства. Очищенный газ охлаждают до 35–40°C и направляют на абсорбцию. Абсорбцию НС1 можно осуществлять в керамических башнях с насадкой или в кварцевых абсорберах –

интегралах. В последнем случае охлаждение газа также проводят в кварцевых интегралах.

Кварцевые холодильники (и абсорберы) представляют собой S-образные трубки длиной 2 м и внутренним диаметром 200 мм, изготавливаются из непрозрачного кварца. Благодаря высокой термостойкости кварца охлаждение газа перед абсорбцией и отвод тепла от кислоты осуществляют орошением холо-

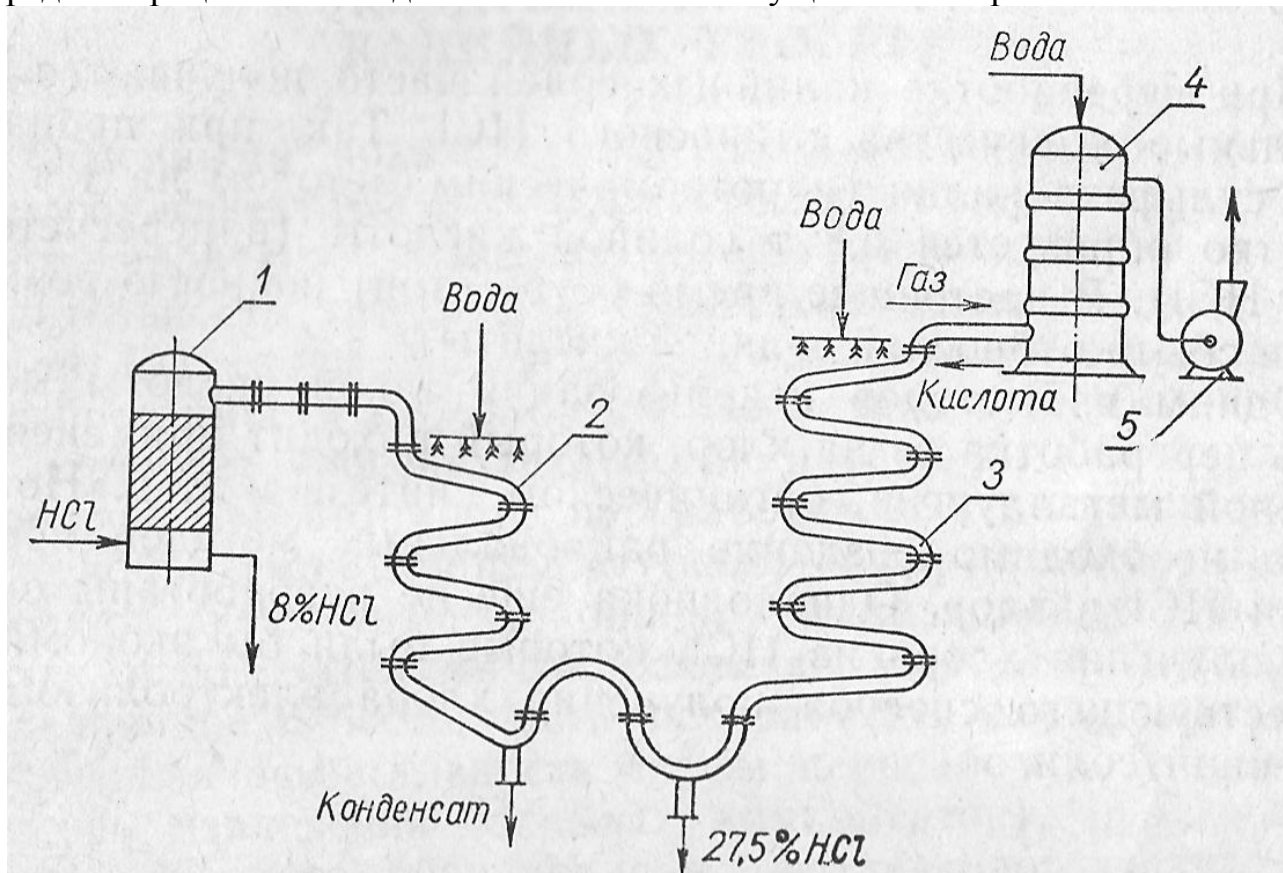


Рисунок – Схема установки для получения соляной кислоты с отводом тепла растворения

1 – башня для очистки газа; 2 – холодильник; 3 – абсорберы; 4 – хвостовая башня; 5 – керамический вентилятор

дильников и абсорберов снаружи водой. С этой целью кварцевые интегралы komponуются в секции подобно оросительным холодильникам. Охлажденный газ поступает в абсорбер 3, который орошается поступающей сверху кислотой. Окончательное улавливание хлористого водорода проводят в керамической башне 4 с насадкой, после чего выхлопные газы выбрасывают в атмосферу керамическим вентилятором. Полученную в абсорберах кислоту смешивают с конденсатом из холодильников и в виде готовой продукции с содержанием 27,5% HCl отправляют потребителю.

При переработке калийных солей часто получают значительные количества отбросного HCl. Так, при производстве сульфата калия гидротермическим методом на 1 т K_2O попутно образуется 6,8 т соляной кислоты (в пересчете на 27% HCl). В настоящее время остро стоит вопрос о возможности сбыта отбросной соляной кислоты.

Одним из методов использования такой кислоты может быть переработка ее на хлор, который находит применение в хлорной металлургии, органическом синтезе и т. д. Но для этого необходимо создание рациональных методов переработки HCl в хлор. Однако пока еще не разработаны способы получения хлора из HCl , которые были бы экономичнее существующего способа получения хлора электролизом поваренной соли.

ПРОИЗВОДСТВО ПРОСТЫХ БЕСХЛОРНЫХ КАЛИЙНЫХ УДОБРЕНИЙ

Хлористый калий – наиболее широко применяемое простое (т. е. содержащее один питательный элемент) калийное удобрение. Он дешев, производится из недифицитного сырья, содержит достаточно большое количество питательного элемента, обладает хорошими физическими свойствами. Но эта соль содержит в своем составе хлор и поэтому внесение его под некоторые сельскохозяйственные культуры нежелательно. Так, качество продукции и урожайность табака, цитрусовых, картофеля, сахарной свеклы, винограда и др. снижаются под влиянием хлор-иона. Поэтому под эти культуры в качестве простых бесхлорных калийных удобрений используют сульфат калия и в некоторых случаях карбонат калия (поташ).

Сульфат калия применяют в виде соли, содержащей до 53% K_2O , либо в виде калимагнезий (смесь сульфатов калия и магния) с содержанием до 22% K_2O . Сульфат калия и смесь сульфатов калия и магния – это две основные формы простых калийных удобрений, не содержащих хлора; они составляют около 6% общих поставок калия сельскому хозяйству.

В настоящее время поташ в качестве калийного удобрения применяется в незначительных количествах, хотя это бесхлорная соль (содержит 56,5% K_2O), нейтрализующая кислотность почв. Применение его в качестве калийного удобрения пока сдерживается высокой стоимостью и сильной гигроскопичностью.

Разработка дешевого метода производства поташа позволит расширить его использование для получения жидких, а также комплексных удобрений, содержащих калий.

Сульфат калия.

Сульфат калия K_2SO_4 , или арканит, встречается в природе в виде чистого вещества довольно редко. Обычно в недрах земли он залегает в виде минералов сложного состава, в которых сульфат калия ассоциирует с хлоридами и сульфатами других металлов.

Важнейшие свойства чистого сульфата калия.

Содержание K_2O	54,06%
Коэффициент преломления	1,495
Точка плавления	1267°C
Гигроскопическая точка (при 26,7° C)	96,3%
Температура превращения полиморфных модификаций	300, 350, 449 и 585°C

Существует большое количество способов получения сульфата калия с использованием в качестве сырья природных калийных руд сульфатного типа (см. гл. 1), а также технических калийных солей (чаще всего хлористого калия).

В Советском Союзе разработаны технологические схемы получения сульфата калия из полиминеральных калийных руд Предкарпатья, полигалитовых руд Жилянского месторождения и алунитов Загликского месторождения.

Калийные руды Предкарпатья характеризуются сложным минералогическим составом, а также значительным содержанием глинистых примесей, что затрудняет их переработку. В породах этого месторождения содержатся главным образом каинит $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$, лангбейнит $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ и галит, а также шенит $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$, полигалит $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$, кизерит $MgSO_4 \cdot H_2O$, карналлит, сильвин, ангидрит и глинистые вещества. Из названных калийсодержащих минералов практически не растворяются в воде лангбейнит и полигалит, остальные растворяются относительно легко.

Простейшая переработка сырья, в составе которого преобладает лангбейнит, заключается в промывке его водой: в результате удаляется галит и получается удобрение, называемое калимагнезией $K_2SO_4 \cdot MgSO_4$.

Получение сульфата калия из полиминеральных руд Предкарпатья очень сложно и может осуществляться по различным схемам.

Предпочитают применять сульфатную схему переработки полиминеральной калийной руды, включающую методы растворения и флотации. В результате такой переработки удается комплексно использовать руду с получением сульфата калия, калимагнезий, мирабилита, хлористого магния. Недостатки этой схемы – ее сложность, многостадийность и громоздкость используемой аппаратуры.

Полигалитовые руды Жилянского месторождения также могут быть переработаны по сульфатной галургической схеме. Эти руды содержат 80 – 82% полигалита, 10 – 13% галита, остальное – примеси ангидрита, кизерита, нерастворимого остатка.

Технологическая схема галургической переработки полигалитовых руд начинается с отмывки дробленой породы от галита холодной водой. Промытую породу затем прокачивают при $500^\circ C$. В результате прокалки полигалит становится растворимым в горячей воде, поэтому после его растворения в воде при $100^\circ C$ получают раствор, содержащий K_2SO_4 и $MgSO_4$. Галургическая переработка этого раствора позволяет выделить в качестве продукта сульфат калия. Эта схема также весьма громоздка, и полигалитовые руды на сульфат калия в Советском Союзе пока не перерабатываются.

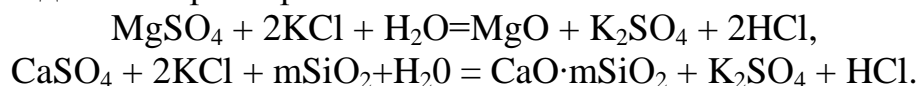
Таблица

Состав полигалитовых руд Жилянского месторождения, %

Солевой состав		Минералогический состав	
компоненты	содержание	компоненты	содержание
$CaSO_4$	39,7	Полигалит	82,3
$MgSO_4$	17,8	Галит	12,3
K_2SO_4	23,8	Ангидрид	2,5
$NaCl$	12,3	Кизерит	1,5
н. о.	2,5	н. о. и прочие	2,5

Технологические схемы переработки полигалитовых и полиминеральных калийных руд несколько упрощаются, если сульфат калия получать гидротермическим методом.

Сущность метода заключается в обработке смеси хлористого калия и сульфатных руд водяным паром при 800 – 900°C:

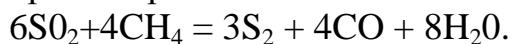


Из полученных спеков сульфат калия выщелачивают водой или обратными маточными щелоками. Недостаток этого метода – необходимость утилизации образующихся хлористоводородных газов, что существенно усложняет технологическую схему.

Полигалитовые и полиминеральные калийные руды можно также переработать на сульфат калия путем избирательного восстановления входящих в их состав сульфатов, варьируя температуру и условия восстановления. Так, при восстановлении лангбейнита газообразными или твердыми восстановителями при определенных условиях происходит избирательное восстановление сульфатов магния и калия:



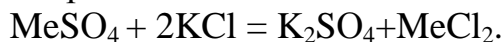
При обогреве печи природным газом образующийся сернистый ангидрид восстанавливается до элементарной серы:



Сульфат калия отделяют от нерастворимых компонентов спека растворением в обратном маточном щелоке. По этому методу на 1 т лангбейнита можно получить 100 кг K_2SO_4 , 75 кг MgO и 20 кг элементарной серы.

Метод сравнительно прост и позволяет комплексно использовать сырье, однако ограниченные ресурсы относительно чистой лангбейнитовой породы сдерживают его широкое применение.

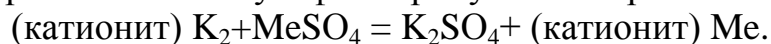
В тех случаях, когда в технологических схемах получают растворы различных сульфатов (натрия, аммония, магния), их сравнительно просто можно переработать в сульфат калия конверсией с хлористым калием:



Этот метод получил промышленное распространение в Германии при комплексной переработке хартзальцевых руд, а также в США при получении сульфата калия из лангбейнита.

Из лангбейнита сульфат калия можно получить также ионообменным способом.

Горячий раствор какого-либо сульфата пропускают через К-катионит:



Из полученного раствора сульфат калия выделяют кристаллизацией при температуре ниже 10°C, а регенерацию катионита осуществляют обработкой раствором хлористого калия: (катионит)



Количество щелоков при переработке растворов, содержащих сульфат калия, может быть существенно уменьшено при выделении последнего из раствора путем высаливания метиловым спиртом. Работами, проведенными в ГДР, было показано, что растворимость сульфата калия в воде резко снижается при добавлении метилового спирта.

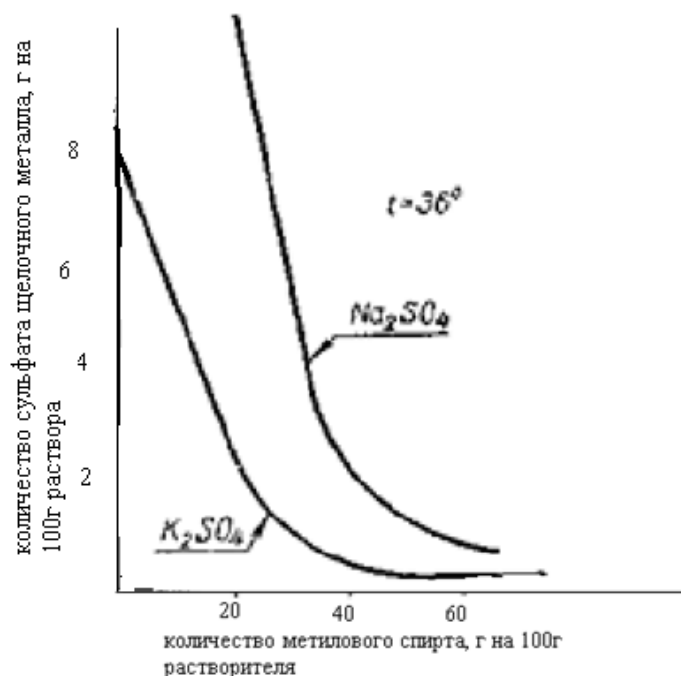


Рисунок – Растворимость сульфатов щелочных металлов в метиловом спирте.

Принципиально возможная технологическая схема выделения сульфата калия из раствора высаливанием метиловым спиртом заключается в следующем. Выпавшие из раствора кристаллы K_2SO_4 сгущают в отстойнике 1, промывают исходным раствором с целью отмывки метилового спирта, отжимают на центрифуге 3 и после сушки выдают в качестве готового продукта. Регенерацию метилового спирта из маточного раствора и щелоков осуществляют перегонкой без ректификации. Полученный при этом продукт возвращают в цикл.

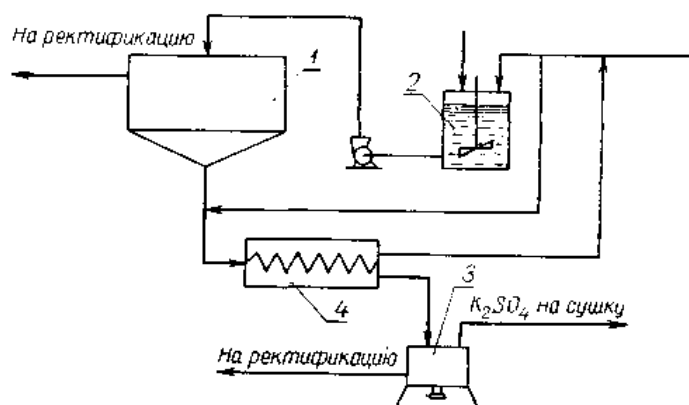
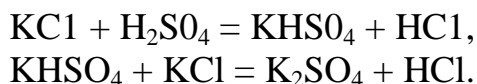


Рисунок – Схема выделения K_2SO_4 из раствора высаливанием метиловым спиртом:

1 – отстойник; 2 – смеситель; 3 – центрифуга; 4 – противоточный промыватель.

Из хлористого калия и серной кислоты сульфат калия может быть получен способом, аналогичным хорошо известному способу получения сульфата натрия из поваренной соли и серной кислоты.

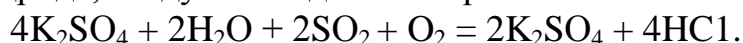
Взаимодействие хлористого калия с серной кислотой осуществляют в механической муфельной печи при 500–550°C. Здесь протекают следующие основные реакции:



По этому методу получают весьма чистый сульфат калия, однако необходимость применения серной кислоты ограничивает распространение его в промышленности.

Одно из видоизменений способа получения сульфата калия из серной кислоты и хлористого калия – проведение реакции в водных растворах с последующей экстракцией образовавшейся соляной кислоты амиловым спиртом.

Чтобы избежать затрат серной кислоты, в течение последних 10 лет в США для получения сульфата калия из хлористого калия и сернистого ангидрида снова успешно используют предложенный давно способ Харгривса. По этому способу брикетированный хлористый калий обрабатывают газообразной смесью, состоящей из сернистого ангидрида, воздуха и водяного пара:



Реакция достаточно интенсивно протекает при 500–550° и при содержании в сульфатизируемой смеси 1–2% Fe₂O₃ в качестве катализатора. Степень превращения хлорида в сульфат составляет 95–98%. Выхлопные газы могут быть переработаны в соляную кислоту.

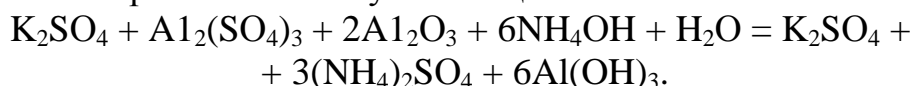
В последние годы проведены работы, доказавшие возможность обогащения полиминеральных руд, в частности сульфатно-хлоридных руд Стебниковского месторождения, флотационным методом.

Сульфат калия можно также получить переработкой алунитов.

В алуните K₂SO₄·Al₂(SO₄)₃·4Al(OH)₃ теоретически содержится 37% Al₂O₃ и 23% K₂SO₄. Алуниты используют для производства глинозема и сульфат калия является при этом побочным продуктом. Крупнейшее месторождение алунита в Советском Союзе – Загликское (Азербайджанская ССР).

Разработаны различные методы переработки алунитов на глинозем.

По аммиачно-щелочному способу, разработанному в Советском Союзе (ВАМИ), прокаленный при 500–580° алунит выщелачивают аммиаком:



После отделения от гидроксида алюминия раствор перерабатывают на сульфаты калия и аммония.

Алунит можно переработать на сульфат калия и глинозем также гидрометаллургическим методом и методом селективного восстановления.

В последнем методе алунит предварительно восстанавливают окисью углерода при температуре не выше 550°С. В этих условиях происходит только восстановление сульфата алюминия:



После выщелачивания спека получают раствор сульфата калия и осадок, который можно переработать на глинозем щелочным способом. Отходящие газы пригодны для получения из них серной кислоты. Следовательно, рассмотренный метод обеспечивает комплексную переработку алунитов. Этот метод внедряется на Кирово-Канском химическом заводе (СССР).

В настоящее время производство сульфата калия и сульфата калия-магнезия не превышает 5–6% общего количества выпускаемых калийных удобрений, но

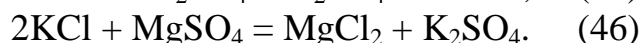
потребность в сульфате калия, как одной из основных форм калийных удобрений, не содержащих хлора, непрерывно растет.

Физико-химические основы производства сульфата калия галургическим методом

Сырьем для производства сульфата калия галургическим методом служат или природные двойные (и тройные) сульфаты, содержащие K_2SO_4 в химически связанном состоянии, или KCl и природные растворимые сульфаты, не содержащие K_2SO_4 . В зависимости от имеющегося сырья меняется и технология производства K_2SO_4 .

Если K_2SO_4 входит в состав сложных соединений (солей) в связанном состоянии, то важное значение имеет их растворимость в воде, а также характер растворения. Так, если сложная соль, содержащая K_2SO_4 , растворима инконгруэнтно, то K_2SO_4 можно получить путем водного разложения. В случае, если происходит конгруэнтное растворение, водное разложение не имеет смысла и указанным путем K_2SO_4 получить невозможно. Здесь необходимо или разделять компоненты раствора на основе некоторой последовательности процессов кристаллизации, возможно, в сочетании с процессами растворения, или использовать процессы обменного разложения. Широкое применение последних характерно для галургических процессов получения K_2SO_4 (в отличие от производства KCl , переработки природного карналлита и т. п.).

Производство K_2SO_4 из KCl и природных растворимых сульфатов в конечном счете описывается реакциями обменного разложения, например:



Сопоставление стоимостей исходных и конечных продуктов реакций (45 и 46) позволяет отнести технологические процессы, основанные на реакции (46), к числу экономически целесообразных, так как стоимость $MgCl_2$ выше стоимости $MgSO_4$, а стоимость K_2SO_4 выше стоимости KCl . Эффективность технологических схем, основанных на реакции (45), значительно ниже, так как $NaCl$ имеет невысокую стоимость. Поэтому в дальнейшем реакцию (45) совсем не будем рассматривать.

Отличительная особенность K_2SO_4 – низкая растворимость в воде, зависимость которой от температуры показана на рисунке. Из рисунка видно, что в системе $K_2SO_4 \square H_2O$ имеются следующие солевые фазы: K_2SO_4 и $K_2SO_4 \cdot H_2O$. Фаза $K_2SO_4 \cdot H_2O$ существует в узком температурном интервале от $+9,7^\circ C$ до криогидратной точки $-1,55^\circ C$ в насыщенных растворах K_2SO_4 , содержащих соответственно 8,47 и 6,5% K_2SO_4 . При $+9,7^\circ C$ моногидрат сульфата калия претерпевает инконгруэнтное плавление и переходит в K_2SO_4 . При повышении температуры растворимость K_2SO_4 постепенно повышается, достигая 10,75% при $25^\circ C$, 19,4% при $100^\circ C$ и максимального значения—26,6% — при 275° и давлении около 70 атм. Насыщенный водный раствор K_2SO_4 (19,5% K_2SO_4) кипит при $101,1^\circ C$ и давлении 1 атм.

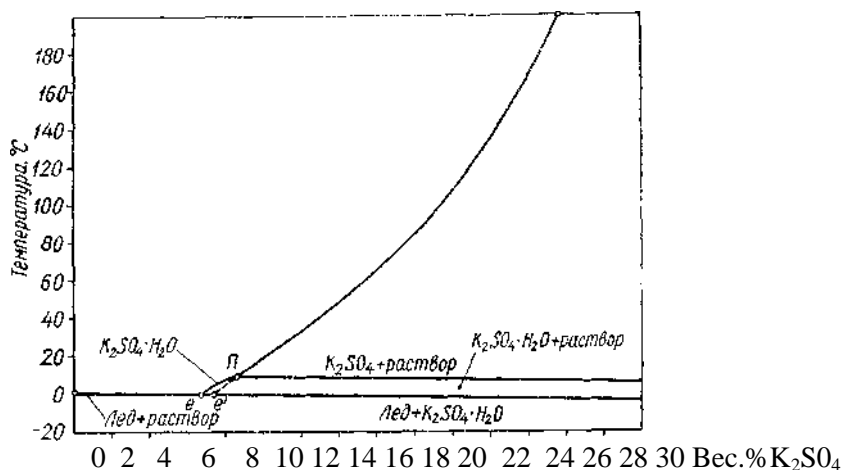


Рисунок – Система $K_2SO_4 - H_2O$.

Растворимость сульфата калия сильно снижается в присутствии солей с одноименным катионом, что видно из состава эвтонических растворов соответствующих тройных систем. Так, в системе $KCl-K_2SO_4-H_2O$ при 25° эвтонический раствор содержит 1,1% K_2SO_4 и 25,6% KCl . В системе $K_2CO_3-K_2SO_4-H_2O$ в интервале температур $35 - 100^\circ C$ в эвтонических растворах содержание K_2SO_4 менее 0,06%.

В водно-солевых растворах, где, кроме K_2SO_4 , имеются другие сульфаты, растворимость K_2SO_4 повышается, если концентрация посторонних сульфатов невелика. Другими словами, почти все растворимые сульфаты при малой их концентрации всаливают сульфат калия, что свидетельствует о наличии комплексообразования в таких системах.

Для иллюстрации сошлемся на систему $K_2SO_4-Li_2SO_4-H_2O$, где в эвтоническом растворе при $20^\circ C$ растворимость K_2SO_4 на 17% выше (по отношению к постоянному количеству растворителя), чем в чистой воде. В системе $Na_2SO_4-K_2SO_4-H_2O$ при $25^\circ C$ в эвтоническом растворе растворимость K_2SO_4 на 10% выше, чем в воде. Аналогичная картина наблюдается и в остальных случаях.

Наличие комплексообразования между K_2SO_4 и другими сульфатами подтверждается и существованием двойных сульфатов, в состав которых входит K_2SO_4 . Так, в рассмотренных примерах систем с Li_2SO_4 и Na_2SO_4 существуют фазы $LiKSO_4$ и $NaK_3(SO_4)_2$. Несколько двойных сульфатов известно в системе $K_2SO_4-MgSO_4-H_2O$, например $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ (шенит), $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ (леонит), $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ (лангбейнит). Перечисленные двойные калийно-магниевые сульфаты имеют важное значение, как природные минералы. В присутствии ионов кальция образуется также полигалит $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и другие соединения.

Таким образом, способность K_2SO_4 входить в состав многочисленных двойных и тройных солей обуславливает чрезвычайную пестроту минералогического состава калийных месторождений, содержащих сульфаты. Поэтому переработка сульфатно-калийных руд значительно сложнее, чем сильвинитовых и карналлитовых. Задача также усложняется необходимостью утилизации сульфат-магниевых щелоков.

Сульфат магния, встречающийся в отложениях в виде эпсомита $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, сакиита $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ и кизерита $MgSO_4 \cdot H_2O$, не может использоваться как сырье

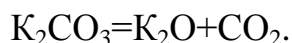
для производства магния электрохимическим методом: для этих целей его необходимо превращать в безводный хлорид магния конверсией с NaCl или KCl. Конверсия с KCl позволяет получить K₂SO₄ согласно уравнению реакции (46).

Реакция (46), как уже отмечалось, – это реакция обменного разложения в системе K⁺, Mg²⁺/Cl⁻, SO₄²⁻– H₂O. Поэтому теория галургического метода производства K₂SO₄ и процессов конверсии MgSO₄ в MgCl₂ основывается на рассмотрении фазовых диаграмм четырехкомпонентной водно-солевой взаимной системы K⁺, Mg²⁺/Cl⁻, SO₄²⁻– H₂O.

Самостоятельное значение имеет трехкомпонентная водно-солевая система K₂SO₄–MgSO₄–H₂O, которая входит в указанную четырехкомпонентную систему как ее часть (вернее, подсистема). Так как она проще, нежели четырехкомпонентная система, то целесообразно начать рассмотрение именно с нее.

Поташ

Карбонат калия K₂CO₃, называемый обычно поташом, – белое кристаллическое вещество с плотностью 2,43 г/см³. Чистый продукт содержит 68,16% K₂O и плавится при 891°C. При более высокой температуре происходит диссоциация поташа в расплаве по уравнению



Поташ – очень гигроскопичное вещество: равновесная относительная влажность над K₂CO₃·1,5H₂O при 25° составляет 43%, поэтому на воздухе он энергично поглощает влагу и расплывается.

Поташ получали из золы растений с незапамятных времен. В XVIII—XIX вв. Россия (наряду с Польшей и Литвой) была главным поставщиком поташа на мировой рынок. С появлением дешевой кальцинированной соды и промышленного производства поташа из калийных руд Стасфуртского месторождения получение его из золы растений полностью утратило свое значение.

Известные методы промышленного производства поташа, как правило, основаны на применении дефицитного сырья, поэтому высокая стоимость поташа – пока одна из главных причин, ограничивающих его широкое использование в промышленности и сельском хозяйстве.

В США и ГДР поташ получают нейтрализацией растворов едкого кали газообразной углекислотой. При этом используют растворы едкого кали концентрацией от 30 до 50%. Полученные концентрированные растворы поташа после очистки отправляют потребителю. В некоторых случаях эти растворы подвергают упарке, а выкристаллизовавшийся K₂CO₃·1,5H₂O кальцинируют, что позволяет получить продукт, содержащий до 99% K₂CO₃.

Из сульфата калия поташ можно получить формиатным методом по реакции



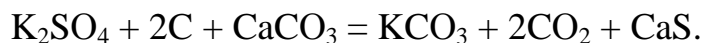
Способ заключается в каустификации известковым молоком раствора сульфата калия в атмосфере окиси углерода. Реакцию каустификации проводят в автоклаве под давлением 32 ата. Полученную пульпу направляют в экспансер, где происходит снижение давления до атмосферного и частичная упарка раствора за счет самоиспарения. Отделенный от сульфата кальция раствор содержит до 175 г/л муравьинокислого калия. Очистив раствор от примесей, его упаривают в открытых

котлах; плав имеет следующий состав (%): HCOOK –90; K_2CO_3 – 2,5; KCl – 0,4; Na_2CO_3 – 0,3. Плав муравьинокислого калия окисляют воздухом при 800°C во вращающейся трубчатой печи:



Этим методом получают кальцинированный поташ с содержанием 98% K_2CO_3 .

Из сульфата калия поташ можно получить по известному способу Леблана, который в свое время широко применялся для производства кальцинированной соды. Процесс основан на спекании сульфата калия с известью в присутствии восстановителя:

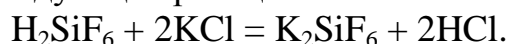


Из спека поташ выщелачивают обратными растворами, а шлам, состоящий в основном из сульфида кальция, выбрасывают в отвал.

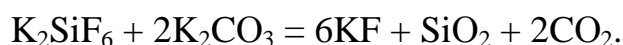
При производстве поташа перечисленными способами в качестве исходного сырья используют сравнительно дорогие соединения калия – K_2SO_4 и KOH , поэтому получаемый из них поташ не может быть дешевым.

Естествен по этой причине интерес к способам получения поташа, где в качестве сырья можно использовать менее дефицитные соединения калия.

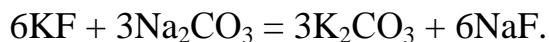
Известны магнезиальный способ Энгеля–Прехта и поташный способ производства фторида натрия, в которых поташ получают из хлористого калия. В поташном способе производства NaF поташ является побочным продуктом. В основе этого способа лежат следующие реакции:



Полученные растворы кремнефтористого калия разлагают раствором поташа при 103 – 113°C :

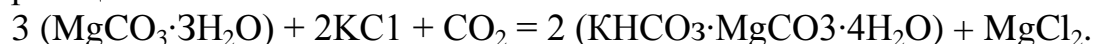


После отделения от раствора фтористого калия геля кремниевой кислоты проводят реакцию:



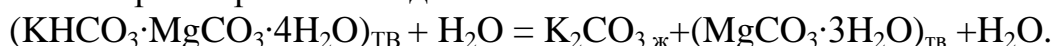
Раствор поташа отделяют от выпавших кристаллов NaF , после чего часть этого раствора возвращают в цикл, а часть перерабатывают на товарный поташ. По этой схеме на 1 т NaF получают до 0,5 т K_2CO_3 , стоимость которого невысокая. Но масштабы производства поташа по рассматриваемому методу не могут быть большими, так как производство основного продукта этой технологической схемы – фторида натрия относительно невелико.

Производство поташа по магнезиальному методу Энгеля – Прехта основано на реакции



Пульпу, состоящую из суспензии активного карбоната магния и раствора хлористого калия, карбонизируют в автоклаве (давление до 18 ата).

Образовавшийся осадок соли Энгеля отделяют от раствора хлористого магния и разлагают при нагревании водой:



Полученную суспензию фильтруют, после чего активный карбонат магния возвращают в цикл, а раствор поташа упаривают.

В рассмотренном методе весьма сложно получение активного карбоната магния; кроме того, этот метод периодический.

Относительно дешевым источником сырья для производства поташа могут служить бардяной уголь и зола, являющиеся отходами при сжигании паточно-спиртовой барды на сахарных и спиртовых заводах. В такой золе содержится 30–80% K_2CO_3 , и в некоторых случаях она может быть непосредственно использована в качестве калийного удобрения. Рассмотренные методы позволяют получать сравнительно небольшие количества поташа и по высокой стоимости.

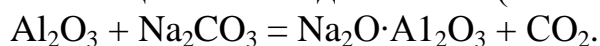
Для широкого использования поташа в сельском хозяйстве необходим дешевый и многотоннажный источник его производства. Таким перспективным источником, позволяющим рассчитывать на использование поташа в качестве удобрения, могут служить содово-поташные растворы. Эти растворы являются побочным продуктом при производстве глинозема из нефелинового концентрата методом спекания.

Получение поташа при комплексной переработке нефелинового концентрата. Нефелином называется минерал, имеющий химическую формулу $(Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. В чистом нефелине содержится 33,2% Al_2O_3 , поэтому он служит сырьем для получения глинозема. Нефелин входит в состав апатито-нефелиновой породы, крупнейшие залежи которой находятся в Хибинах на Кольском полуострове. Среднее содержание апатита в этой породе 70%, нефелина – 20–25%)

При флотационном методе обогащения апатито-нефелиновой породы получают апатитовый концентрат, который в Советском Союзе служит основным сырьем для производства фосфорных удобрений, а в хвосты выделяют богатую нефелиновую фракцию. Огромные запасы нефелиновых пород, постоянство их химического состава, наличие в них нескольких полезных составляющих делают нефелины ценным сырьем для алюминиевой и химической промышленности.

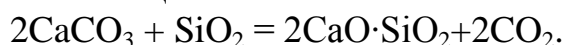
Предложено несколько методов переработки нефелина. В настоящее время наиболее широко применяется сухой щелочной метод, позволяющий комплексно использовать сырье с получением глинозема, цементного клинкера, соды и поташа. В Советском Союзе этот метод нашел применение на Волховском алюминиевом заводе.

Сухой щелочной метод переработки алюминиевых руд заключается в их спекании со щелочными добавками (обычно кальцинированной содой):

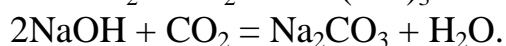
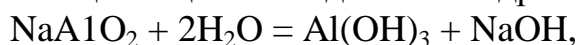


При выщелачивании спека алюминий переходит в раствор в виде алюмината натрия $NaAlO_2$.

При переработке сухим щелочным методом высококремнистых алюминиевых руд в шихту вводят также известняк для связывания SiO_2 в труднорастворимые силикаты кальция:



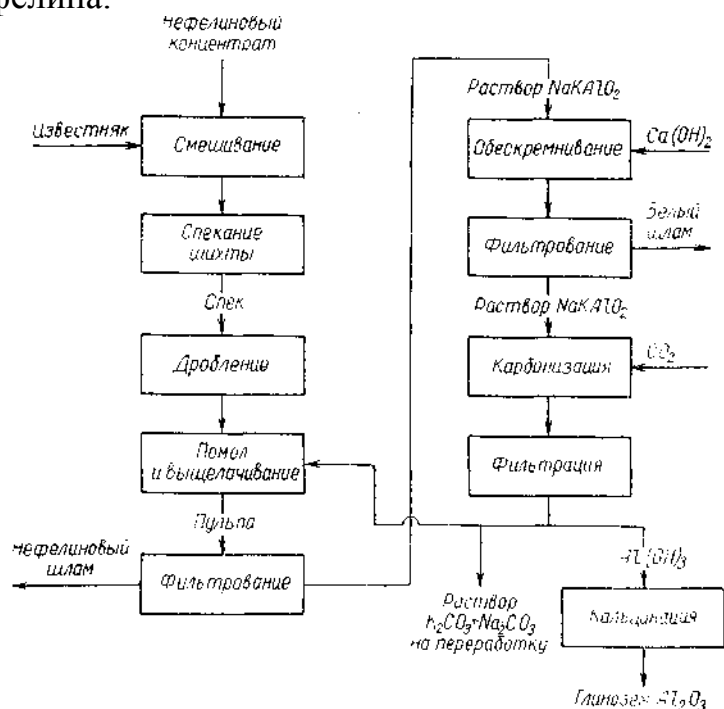
Раствор алюмината натрия после тонкой очистки от кремния подвергают карбонизации с целью выделения гидроокиси алюминия:



Полученный после прокалики гидроокиси алюминия корунд ($\alpha-Al_2O_3$) является продукцией глиноземного производства.

В схеме комплексной переработки нефелинового концентрата методом спекания в качестве сырья используют нефелиновые хвосты, которые после

повторного обогащения дают нефелиновый концентрат, содержащий 90–93% собственно нефелина.



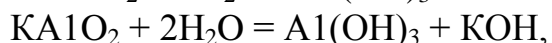
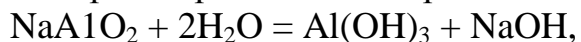
Рисунок– Схема комплексной переработки нефелинового концентрата с получением глинозема, цемента, соды и поташа.

Шихта состоит только из нефелинового концентрата и известняка. Необходимость добавки щелочи в шихту отпадает, так как количество щелочей в нефелине (Na_2O , K_2O) достаточно для связывания Al_2O_3 в соответствующие метаалюминаты.

Шихту спекают при температуре 1250–1300°C. При этом между составляющими шихты протекают сложные взаимодействия, описываемые суммарным уравнением:



Выщелачивание спека осуществляют обратным содово-поташным раствором, в результате чего алюминий переходит в раствор в виде алюминатов натрия и калия. После отделения этого раствора от нефелинового шлама и обескремнивания его подвергают карбонизации, в результате чего получают содово-поташный раствор и осадок гидроокиси алюминия:

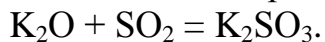


После отделения $\text{Al}(\text{OH})_3$ часть содово-поташного раствора возвращают в цикл для выщелачивания спека, а часть непрерывно выводят из системы и перерабатывают на соду и поташ.

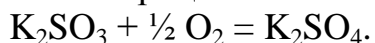
На 1 т глинозема по рассмотренной схеме получают до 1 т содопродуктов и в том числе около 270 кг поташа следующего состава (%): 97,6 K_2CO_3 ; 0,8 Na_2CO_3 ; 0,7 K_2SO_4 (включая неокисленные соединения серы).

Средний состав содово-поташных щелоков, получаемых при переработке нефелина, следующий (г/л): 157 Na_2CO_3 >3, 62 K_2CO_3 , 16 K_2SO_4 (включая неокисленные соединения серы).

Сульфаты и сульфиты калия (и натрия) оказываются в содово-поташных щелоках по таким причинам. При обжиге известково-нефелиновой шихты соединения серы, находящиеся в мазуте, который сжигают в качестве топлива, образуют сернистый газ. При взаимодействии сернистого газа на стадии обжига шихты со щелочами происходит их сульфитизация:



Образующиеся сульфиты калия и натрия достаточно интенсивно окисляются, причем этот процесс особенно ускоряется в присутствии окислов железа:



Частичное окисление сульфитов протекает также и в растворах. Переработка содово-поташных щелоков на соду и поташ обычно заключается в их многоступенчатой выпарке. В связи с переработкой таких щелоков возникает необходимость в рассмотрении фазовых равновесий в системе Na^+ , $\text{K}^+/\text{CO}_3^{2-}$, SO_4^{2-} – H_2O .

В равновесии с водными растворами существуют следующие кристаллогидраты K_2CO_3 : шестиводный – от $-36,5$ до $-6,5^\circ \text{C}$ при концентрациях K_2CO от 40,8 до 51,4%; полутораводный – от $-6,5$ до $+152^\circ \text{C}$ при концентрациях до 69,4%; безводный карбонат калия – при более высоких концентрациях и температурах. Следовательно, во всем интервале температур технологических процессов с участием растворов поташа карбонат калия представлен лишь одной фазой – полутораводным кристаллогидратом $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Присутствие других растворимых соединений натрия и калия в растворах поташа практически не влияет на гидратность кристаллов карбоната калия. Однако наличие карбонат-нона в растворе сказывается упорядочивающим образом, в результате чего в системе K_2CO_3 — Na_2CO_3 — H_2O образуется двойная соль $\text{KNaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при температурах до 20 – 25°C и KNaCO_3 при более высоких температурах. Аналогичное явление наблюдается и в системе Na_2SO_4 — K_2SO_4 — H_2O , где существует двойная соль переменного состава – глазерит, изображаемая обычно формулой $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$. Кроме того, в системе Na_2CO_3 — Na_2SO_4 существует двойная соль – беркеит $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$. В системе K_2CO_3 — K_2SO_4 — H_2O двойных соединений не обнаружено. Поскольку все перечисленные тройные водно-солевые системы входят в рассматриваемую взаимную систему K^+ , $\text{Na}^+/\text{CO}_3^{2-}$, SO_4^{2-} – H_2O , то в последней имеются поля простых солей (и их различных кристаллогидратов) и двойных солей: двойных карбонатов $\text{KNaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и KNaCO_3 , глазерита $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ и беркеита $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$.

Фазовые равновесия в системе K^+ , $\text{Na}^+/\text{CO}_3^{2-}$, SO_4^{2-} – H_2O при 25° и 150°C изображены на рисунках. Особенность поташа – высокая высаливающая способность по отношению к таким солям, как K_2SO_4 , Na_2SO_4 , KCl , Na_2CO_3 . Поэтому на фазовой диаграмме поле K_2CO_3 вырождается почти в точку, особенно при высоких температурах.

Поташ обладает по отношению к кристаллогидратам дегидратирующим действием. Так, при 25°C сода существует в виде десятиводного гидрата при малых

концентрациях K_2CO_3 , но при увеличении концентрации последнего сода кристаллизуется в виде семиводного гидрата.

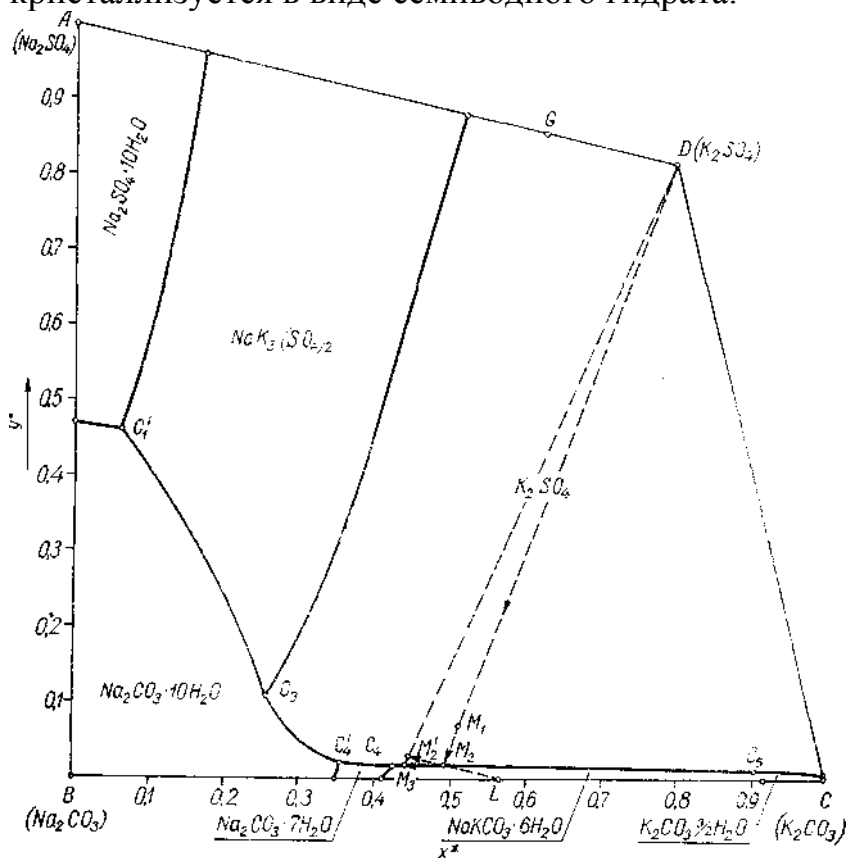


Рисунок – Изотерма 25°C системы $K^+, Na^+ / CO_3^{2-}, SO_4^{2-} - H_2O$ (диаграмма с весовой барицентричностью).

Из рисунку видно, что при 25°C отсутствует поле беркеита. Поле глазерита занимает небольшую площадь, причем точка G – фигуративная точка глазерита – оказывается вне поля кристаллизации. Следовательно, при низких температурах в системе $K^+, Na^+ / CO_3^{2-}, SO_4^{2-} - H_2O$ глазерит – неконгруэнтно растворимая соль.

По мере увеличения температуры поле глазерита расширяется, и он становится конгруэнтно растворимым.

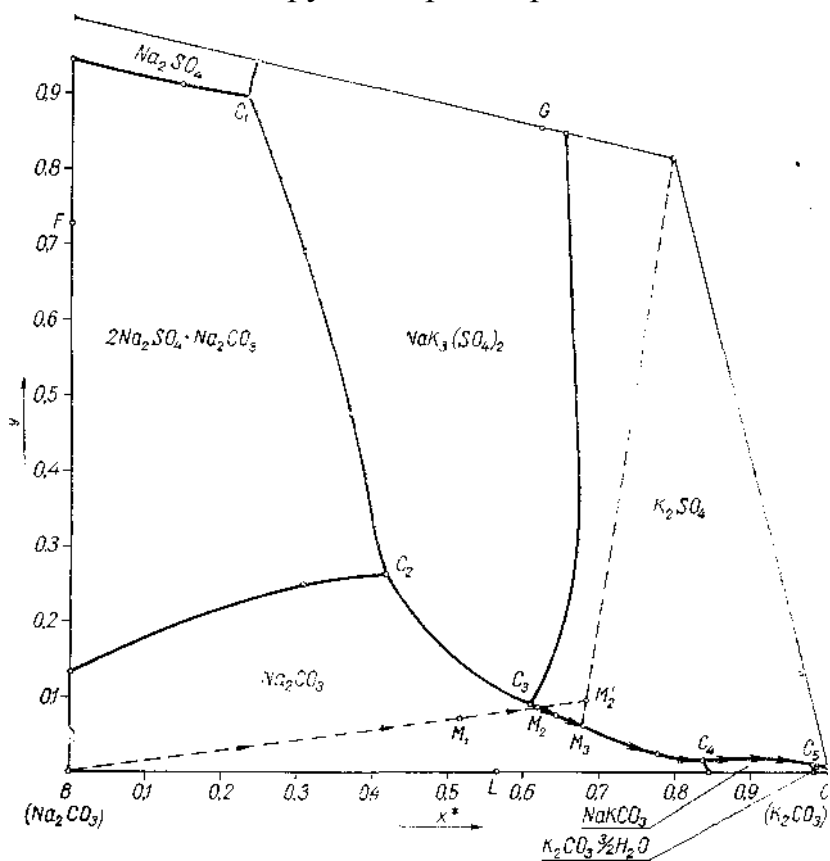


Рисунок – Изотерма 150°С системы $K^+, Na^+/CO_3^{2-}, SO_4^{2-}-H_2O$
(диаграмма с весовой барицентричностью).

Поле $K_2CO_3 \cdot 3/2 H_2O$ при 25°С соседствует с полем арканита K_2SO_4 и полем гидрата двойного карбоната $KNaCO_3 \cdot 6H_2O$. Точка L — фигуративная точка двойного карбоната находится внутри поля кристаллизации $KNaCO_3 \cdot 6H_2O$, что свидетельствует о конгруэнтной растворимости последнего при 25°С. При 35°С и более высоких температурах соль $KNaCO_3 \cdot 6H_2O$ неустойчива и превращается в безводную двойную соль $KNaCO_3$, которая неконгруэнтно растворима, что видно на изотерме 150°С.

Начиная примерно с 35°С в системе появляется поле кристаллизации беркеита. Эта соль при температурах 35°С и выше конгруэнтно растворима в воде, причем с повышением температуры площадь поля ее кристаллизации возрастает. При 25°С сульфат натрия существует в виде мирабилита, а при температурах выше 30°С – в виде тенардита.

При 25°С сода существует в виде $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ и $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$, но при более высоких температурах (около 35°С) появляется одноводный гидрат $Na_2CO_3 \cdot H_2O$.

Согласно Л. С. Иткиной и В. Ф. Коховой, при высоких концентрациях K_2CO_3 уже при 100°С наблюдается кристаллизация безводной соды Na_2CO_3 . На изотерме 150°С полностью отсутствуют поля кристаллогидратов соды. При этом следует принять во внимание, что при высоких температурах поле кристаллизации соды расширяется, а поле арканита сужается.

Графические расчеты переработки содово-поташных щелоков. Для графических расчетов переработки содово-поташных щелоков очень удобно использовать диаграммы с весовой барицентричностью.

На рис. 80 и 81 изображена точка M, – фигуративная точка исходного щелока. Технология переработки содово-поташного щелока основывается на его упарке, кристаллизации примесей и окончательной упарке раствора поташа или кристаллизации раствора поташа. Основные примеси в растворах поташа – сода и K_2SO_4 . Первая нежелательна в поташе, предназначенном для удобрения, тогда как K_2SO_4 можно от него и не отделять.

Ход упарки раствора M_1 при 25°С и 150°С на рис. 80 и 81 изображается лучом испарения, который в диаграммах является перпендикуляром к плоскости чертежа. Следовательно, проекция луча испарения совпадает с точкой M_1 . После удаления достаточного количества воды первой кристаллизуется та соль, в поле которой расположена точка M_1 .

На изотерме 25°С точка M находится в поле K_2SO_4 , следовательно, первым будет выпадать арканит. Построив луч кристаллизации K_2SO_4 – прямую DM_1 – и продолжив его до границы поля K_2SO_4 , попадаем в точку M_2 на границе полей K_2SO_4 и $KNaCO_3 \cdot 6H_2O$. Это означает, что по достижении точки M_2 начинается кристаллизация двойной соли (наряду с K_2SO_4), а состав раствора изменяется вдоль луча LM_2M_2' , а затем луча $DM_2'M_3$. Таким образом, после начала выделения двойного карбоната фигуративная точка раствора движется вдоль кривой $C_5M_2M_3C_4$.

По достижении точки C_4 начинается одновременная кристаллизация трех солей – K_2SO_4 , $KNaCO_3 \cdot 6H_2O$ и $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$. Поташ в этом случае получить не удастся.

По этой причине упарку необходимо осуществлять при высоких температурах. Если вести процесс при $150^\circ C$, то можно видеть, что вначале кристаллизуется сода, затем K_2SO_4 , затем двойной карбонат и наконец достигаем эвтонического раствора C_5 , в котором содержится поташа 56–67% (имеются в виду температуры $75–150^\circ C$), соды – всего 2–1% (при $75–150^\circ C$), сульфатов (в пересчете на Na_2SO_4) – менее 0,15%.

Путь упарки изображается ломаной $M_1M_2M_3C_4C_5$. По достижении точки C_5 целесообразно отделить щелок от выпавших солей и упарить его почти насухо или направить на кристаллизацию. Образующиеся солевые шламы содержат много Na_2CO_3 и $KNaCO_3$, т. е. содовых продуктов, которые находят применение в производстве глинозема. При создании крупнотоннажного производства поташа солевые шламы могут перерабатываться галургическим путем с получением соды, K_2SO_4 и оборотных щелоков, направляемых на получение поташа.

Производство бесхлорных калийных удобрений

Нитрат калия

Нитрат калия KNO_3 , известный также под названием калийной селитры, представляет безводную кристаллическую соль белого цвета, хорошо растворимую в воде. Он обладает ромбической симметрией кристаллов; содержит 46,58% K_2O , что в пересчете на азот составляет 13,85%.

Относительные свойства нитрата калия

Плотность	2,11
Точка плавления, °С	332,8
Критическая относительная влажность при 30°С, %	90,5

Нитрат калия – сильный окислитель. При температуре выше 340°С он интенсивно разлагается в собственном расплаве с образованием вначале атомарного кислорода:



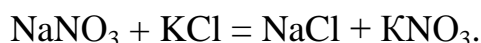
Нитрат калия применяют для технических целей (в производстве дымного пороха, пиротехнике, пищевой и стекольной промышленности), а также в качестве минерального удобрения.

Нитрат калия – перспективное минеральное удобрение. Это концентрированное, физиологически щелочное, комплексное удобрение, обладающее хорошими физическими свойствами.

Согласно ГОСТ 1949–43, в Советском Союзе выпускают калийную селитру трех сортов. В сельском хозяйстве используют продукт III сорта, содержащий не менее 98% KNO_3 . Продукт, предназначенный для промышленного применения, должен содержать не менее 99,8% и 99,0% KNO_3 (соответственно I и II сорта).

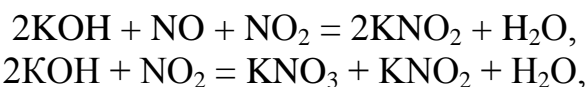
Нитрат калия может быть получен несколькими методами.

Наиболее распространен конверсионный метод, заключающийся в обменном разложении между различными нитратами и хлоридом, карбонатом или сульфатом калия. Обычно осуществляют обменное разложение между хлористым калием и нитратом натрия:



Можно использовать также NH_4NO_3 , но в этом случае в качестве побочного продукта получается NH_4Cl , спрос на который ограничен.

Сравнительно просто нитрат калия может быть получен нейтрализацией азотной кислоты гидроокисью или карбонатом калия или улавливанием растворами этих веществ выхлопных нитрозных газов. В последнем случае получаются растворы нитрата и нитрита калия:



которые инвертируют азотной кислотой по обычной схеме:



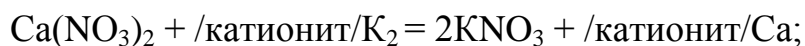
Однако названные способы из-за дефицитности гидроокиси калия и поташа применяются пока сравнительно редко.

Калийную селитру получают также методом катионного обмена с использованием в качестве исходного сырья нитрата кальция и хлористого калия.

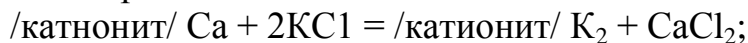
Сущность метода заключается в обменной гетерогенной реакции между катионом твердой фазы (катионитом) и катионами жидкой фазы. В качестве катионитов применяются различные природные и искусственные цеолиты, сульфированные угли, органические смолы.

Получение нитрата калия методом катионного обмена состоит из нескольких операций:

- 1) получение раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$;
- 2) катионный обмен между ионами Ca^{2+} на ионы K^+ с получением кальцийсодержащего катионита:



- 3) регенерация кальциевого катионита раствором хлористого калия и получение калийсодержащего катионита:



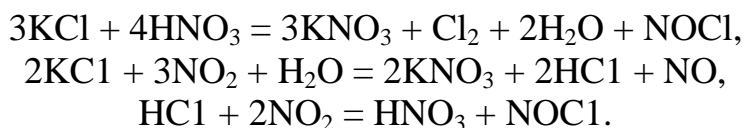
- 4) упаривание раствора нитрата калия, полученного на стадии катионного обмена, кристаллизация соли, центрифугирование и сушка;

- 5) утилизация раствора CaCl_2 , полученного на стадии регенерации катионита.

Основной процесс получения нитрата калия осуществляется в башнях, наполненных катионитом, в которых попеременно проводится обработка катионита раствором нитрата кальция (операция катионного обмена), а затем раствором хлористого калия (операция регенерации катионита).

Производство нитрата калия указанным методом – процесс сравнительно энергоемкий, однако простой технологически и связан с применением недефицитного сырья.

Значительное внимание уделяется также разработке способов получения калийной селитры, основанных на взаимодействии хлористого калия с азотной кислотой или окислами азота. Схематично протекающие при этом процессы можно выразить реакциями:

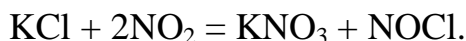


Реакции осуществляют в растворах при 75–85°C.

Существуют модификации этого метода. Предлагается, например, обрабатывать твердый хлористый калий парами азотной кислоты с получением плава нитрата калия:



В другом случае твердый хлористый калий обрабатывают жидкой или газообразной двуокисью азота



Эта реакция ускоряется в присутствии паров воды и идет с большой скоростью при низкой температуре (–10°C), причем с жидкой двуокисью азота

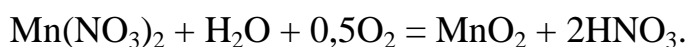
взаимодействие можно проводить в автоклаве, а с газообразной – в шаровых мельницах.

Получение нитрата калия этими способами экономически выгодно лишь тогда, когда используются отходящие газы, содержащие хлор в виде хлористого водорода, элементарного хлора и хлористого нитрозила. При этом особенно важно утилизировать хлористый нитрозил. Он может быть окислен до NO_2 и хлора кислородом воздуха или концентрированной азотной кислотой, а также кислородом воздуха в присутствии катализаторов (MnO , Fe_2O_3 и др.). Существуют и другие способы переработки хлористого нитрозила.

Чтобы предотвратить образование хлористого нитрозила, предложено проводить взаимодействие хлористого калия с азотной кислотой в присутствии пиролюзита. Процесс осуществляется по суммарной реакции:



Выделенный из раствора нитрат марганца при повышенной температуре обрабатывают водяным паром и кислородом воздуха с целью регенерации MnO_2 и HNO_3 :



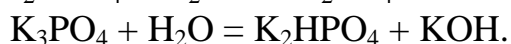
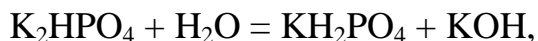
Все эти способы получения KNO_3 из хлористого калия и азотной кислоты (или окислов азота) не нашли пока промышленного применения из-за трудностей, связанных главным образом со значительной коррозией аппаратуры.

В промышленности наиболее распространен конверсионный способ получения нитрата калия. В Советском Союзе и Норвегии осуществлено также производство калийной селитры методом катионного обмена.

В качестве минерального удобрения нитрат калия применяется пока в ограниченных количествах, главным образом под хлорофобные культуры (табак, виноград, плодовые), а также в составе жидких и твердых смешанных удобрений.

Орто- и метафосфаты калия

Ортофосфаты калия — моно-, ди- и трикалийфосфат – можно получить при нейтрализации ортофосфорной кислоты гидроокисью или карбонатом калия. Эти соединения довольно хорошо растворимы в воде. Причём монокалийфосфат растворяется в воде без разложения, а ди- и трикалийфосфат в водном растворе гидролизуются:



При дегидратации моно- и дикалийфосфатов образуются различные конденсированные (или дегидратированные фосфаты): мета-, полифосфаты и более сложные их комбинации (ячеистые фосфаты).

Метафосфаты калия имеют общую формулу $(\text{KPO}_3)_n$, где n может быть равным 3; 4 и 5. Существование мономера и димера теоретически невозможно, что согласуется с принципом постоянства координационного числа 4 у атомов фосфора и принципом Паулинга. По принципу Паулинга тетраэдры из атомов кислорода, образованные вокруг фосфора, никогда не смыкаются друг с другом более чем одной общей вершиной.

Полифосфаты в принципе могут образовывать бесконечный ряд солей, анионы которых состоят из PO_4 -тетраэдров, соединённых друг с другом атомами кислорода в неразветвлённой цепи. Количество звеньев цепей, или степень их конденсации, может принимать все значения n : от 1 до 10^6 . Общий состав полифосфатов отвечает формуле $\text{Me}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ или $\text{Me}_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$.

Ячеистые фосфаты содержат значительное число "четвертичных атомов фосфора", которые связаны одинарной связью с другими атомами фосфора посредством трёх атомов кислорода. К ним, например, относятся изополифосфаты, содержащие разветвлённые цепные анионы; изометафосфаты, имеющие одно метафосфорное кольцо, связанное с боковыми полифосфатными цепями.

Конденсированные фосфаты относятся к обширному классу неорганических полимеров, причём сюда относятся не только линейные полимеры, но и соединения с плоско- и пространственно связанные атомами.

Наибольший интерес в качестве перспективных калийных удобрений представляют метафосфаты калия, которые могут быть получены дегидратацией монокалийфосфата.

Термографическими исследованиями было установлено, что дегидратация KH_2PO_4 протекает с образованием метафосфата калия при температуре выше 320°C по схематическому уравнению



В метафосфате калия, полученном термохимическим разложением монокалийфосфата, часть P_2O_5 находится в водорастворимой, а другая часть – в цитратнорастворимой форме.

На растворимость метафосфата калия, полученного дегидратацией, оказывают влияние степень дегидратации, наличие добавок и метод закалки. При медленном охлаждении полностью дегидратируемого монокалийфосфата получается метафосфат калия, практически нерастворимой в воде. При частичной дегидратации монокалийфосфата, напротив, получается целиком водорастворимый продукт. Такого же эффекта можно добиться введением в дегидратируемый фосфат различных добавок. Особенно эффективными оказались добавки MgCl_2 , CaO , Fe_2O_3 .

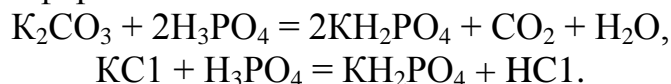
Очевидно, при введении добавок и быстром охлаждении метафосфата калия происходит нарушение степени упорядоченности его структуры, что и приводит к получению водорастворимого продукта. Ортофосфаты и метафосфаты калия пока в качестве удобрений не применяются, так как ещё не найдено достаточно экономичного метода их производства. Но эти вещества, особенно метафосфат калия, могут оказаться весьма перспективными комплексными удобрениями.

Многолетние вегетационные и полевые опыты, проведённые в Советском Союзе и США, показали, что метафосфат калия. Как не растворимый в воде, так и водорастворимый, – весьма эффективное удобрение на различных почвах и под многие сельскохозяйственные культуры. Метафосфат калия представляет предельно концентрированное двойное комплексное удобрение, содержащее 60% P_2O_5 и 40% K_2O . Он практически негигроскопичен и не слёживается, не фитоксичен, поэтому его можно смешивать с семенами, не опасаясь за снижение их всхожести.

При необходимости получить тройное удобрение и изменить количественное соотношение фосфата к калию достаточно смешать или сплавить метафосфат калия с мочевиной, аммиачной селитрой или с калийными солями.

Метафосфат калия может быть изготовлен несколькими способами.

Так, изучалось получение метафосфата калия путем совмещения операций упаривания растворов и дегидратации монокалийфосфата в сушилках различных конструкций. Растворы монокалийфосфата готовили разложением карбоната или хлористого калия ортофосфорной кислотой:



Естественно, более дешевым источником калия является хлористый калий, но при его применении необходимо утилизировать образующийся хлористый водород.

Исследовалось также получение метафосфата калия из КС1 и Р₂О₅. В этом методе тонкоизмельченный хлористый калий вдували в реакционную камеру, куда одновременно поступали пары Р₂О₅ с температурой 1000–1050°С. Расплавленный метафосфат калия собирали на дне камеры и выпускали в чашу, охлаждаемую водой. Полученный этим методом продукт содержал 58% Р₂О₅, 35% К₂О и 1,8% С1. Однако исследователи, изучавшие этот метод, встретились с большими трудностями в аппаратном оформлении процесса.

Производство метафосфата калия из хлористого калия и фосфорной кислоты. Проведенные в Советском Союзе под руководством С. И. Вольфковича опыты позволили рекомендовать следующую технологическую схему получения метафосфата калия .

Экстракционная или термическая ортофосфорная кислота с концентрацией 23% Р₂О₅ поступает в смеситель 2, куда через питатель подают хлористый калий. Раствор подогревают до 60–70°С и перемешивают; содержание воды в нем 56%. Затем раствор насосом перекачивают в напорный бак, откуда с помощью форсунки 6 он распыляется в сушилке 7. Распылительная сушилка представляет цилиндрическую металлическую башню, футерованную пеношамотным кирпичом и кислотоупорной плиткой. В нижней части сушилки установлена прокалочная тарелка с вращающимися гребками. Сушка и дегидратация монокалийфосфата осуществляется горячими газами, полученными от сжигания природного газа в топке 13. Температура газов на входе в сушилку 900°С, на выходе из нее – не ниже 350°С. Температура на прокалочной тарелке 350– 370°С. Выходящие из сушилки газы после очистки от пыли охлаждают в трубчатом теплообменнике 9, где они отдают свое тепло дутьевому воздуху. После охлаждения из отходящих газов в абсорбере 10 извлекают хлористый водород, затем их выбрасывают в атмосферу.

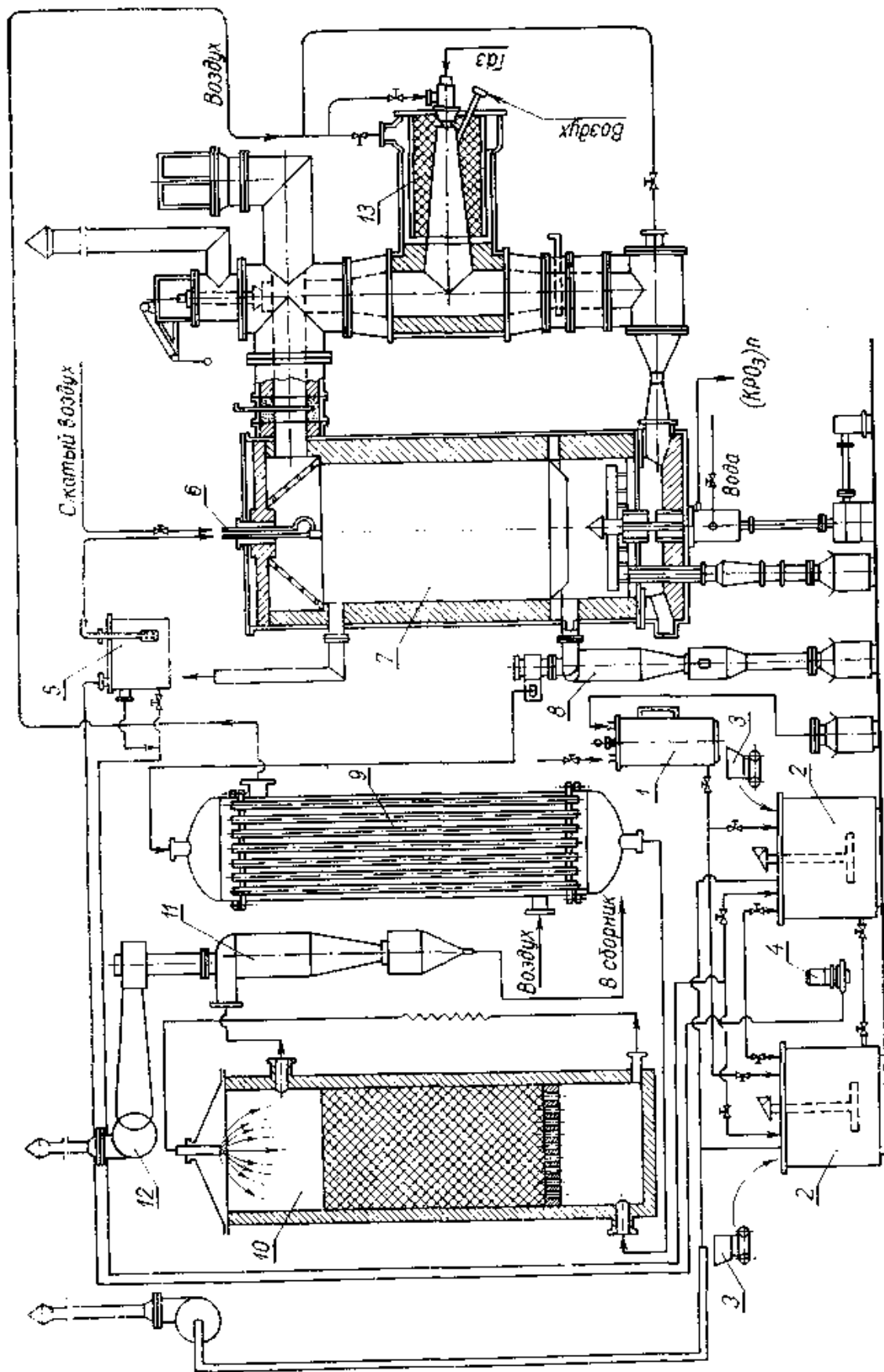


Схема получения метафосфата кальция:

1 — сборник кислот; 2 — смеситель; 3 — бункера; 4 — центральный теплообменник; 5 — напорный бак; 6 — форсунка; 7 — распылительная сушилка; 8 — циклон; 9 — грубчатый теплообменник; 10 — абсорбер; 11 — мокрый циклон; 12 — вентилятор; 13 — топка.

По рассмотренной схеме из хлористого калия и экстракционной фосфорной кислоты можно получить метафосфат калия с содержанием 54% P_2O_5 , 35–39% K_2O и 0,3% Cl . Весь фосфор находится в лимоннорастворимой форме. Введение в состав исходного раствора небольшого количества CaO позволяет дополнительно перевести 20–30% P_2O_5 продукта в водорастворимую форму.

Из хлористого калия и экстракционной фосфорной кислоты получается продукт худшего качества, чем из поташа и термической фосфорной кислоты.

Были проведены также опыты получения метафосфата калия в распылительной сушилке с использованием в качестве калийного сырья цементной пыли следующего состава (%): 48,4 K_2O ; 9,4 CaO ; 1,6 MgO ; 21,7 CO_2 ; 7,0 Al_2O_3 . В качестве нейтрализующего средства применяли ортофосфорную кислоту с содержанием 23% P_2O_5 . В условиях, аналогичных рассмотренным, был получен метафосфат калия следующего состава (%): 48,5 $P_2O_{5\text{общ}}$; 42,9 $P_2O_{5\text{вод}}$; 35,1 K_2O .

Сумма питательных веществ ($P_2O_5 + K_2O$) в этом продукте составляла 84%. Около 90% от общего содержания P_2O_5 находилось в водорастворимой форме.

Можно получать гранулированный метафосфат калия в сушилке с кипящим слоем.

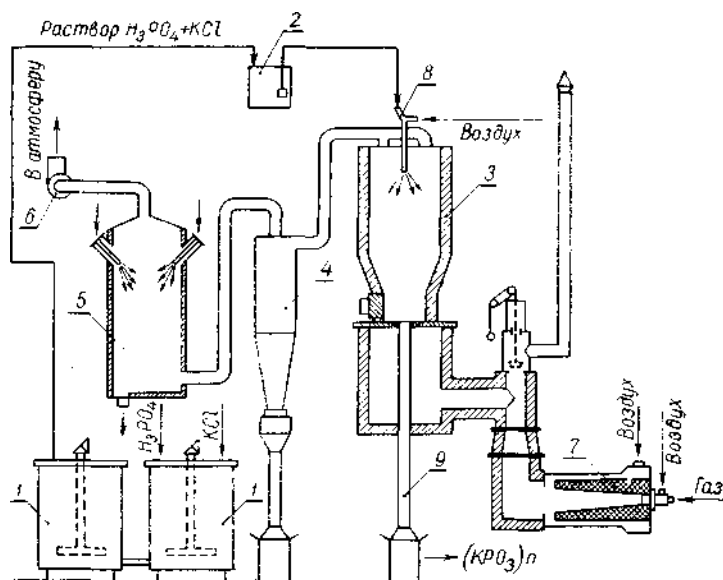


Рисунок – Схема опытной установки для получения гранулированного метафосфата калия:

- 1 – реактор; 2 – расходный бак; 3 – сушилка с кипящим слоем; 4 – циклон;
- 5 – скруббер для абсорбции HCl ; 6 – хвостовой вентилятор; 7 – топка;
- 8 – пневматическая форсунка; 9 – выгрузочное устройство.

В качестве сырья применяют технический хлористый калий и фосфорную кислоту с содержанием 23% P_2O_5 . Раствор монокалийфосфата (содержание воды 50–60%) подают пневматической форсункой 8 в надслоевое пространство сушилки 3 с кипящим слоем. Сушилка 3 состоит из топки 7, работающей на природном газе, и камеры смешения, назначение которой – снижать температуру дымовых газов. Рабочая камера сушилки с кипящим слоем представляет собой расширяющийся вверх цилиндр.

Материал нагревается топочными газами, температура которых в слое 400–450°C. В сушилке с кипящим слоем происходит испарение раствора, сушка и дегидратация монокалийфосфата, а также образование гранул. Гранулы метафосфата калия образуются за счет пыли, выносимой из кипящего слоя. Попадая при этом в облако распыляемого раствора, эти пылинки обволакиваются пленкой раствора, укрупняются и возвращаются снова в слой уже в виде гранул. Готовые гранулы отводятся через течку, находящуюся в центре газораспределительного устройства.

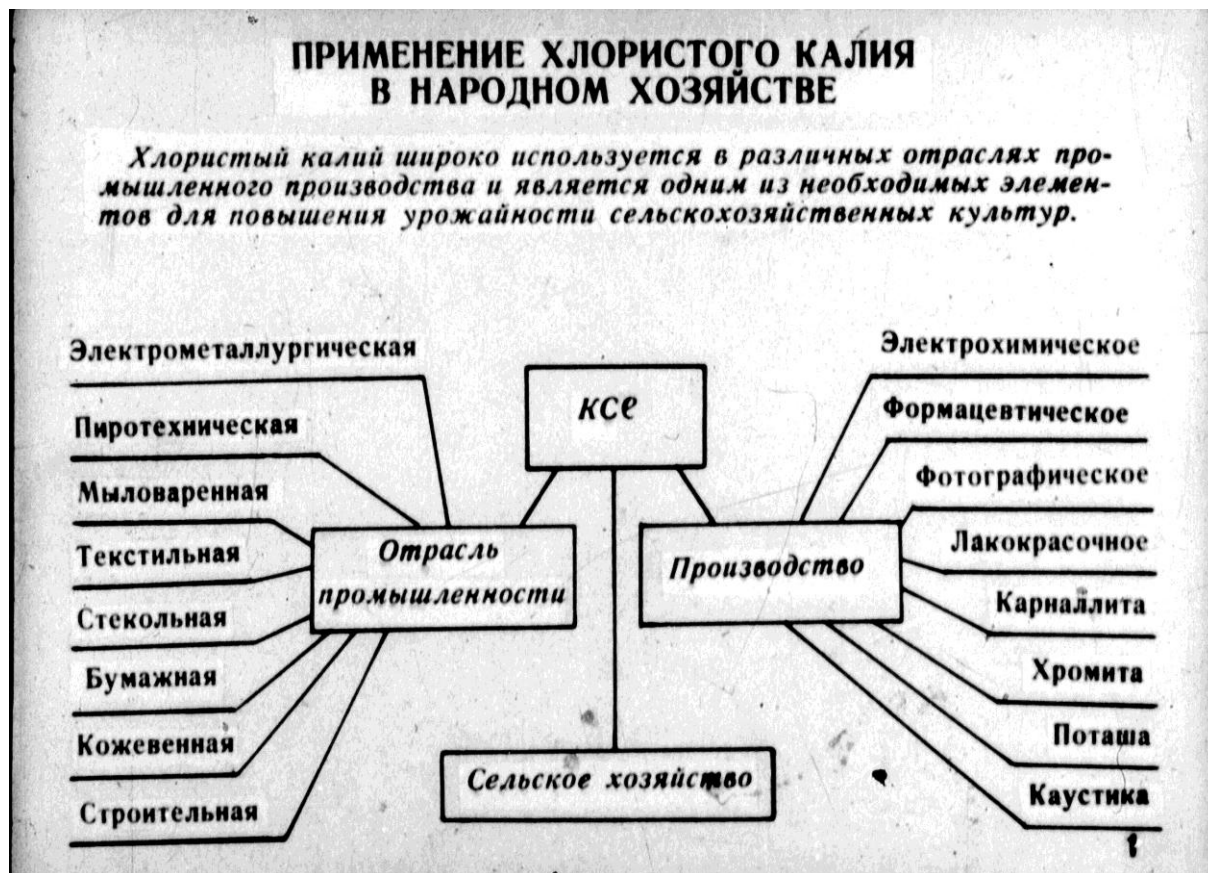
Интенсивность возникновения и роста гранул метафосфата калия в сильной степени определяется начальной концентрацией раствора. Чем более концентрирован подаваемый в сушилку раствор, тем быстрее растут образовавшиеся гранулы и меньше возникает новых.

Опытным путем было найдено, что при работе с раствором влажностью 63% количество вновь возникающих центров грануляции практически соответствует количеству отводимых гранул, что обеспечивает получение продукта требуемого гранулометрического состава (1–4 мм).

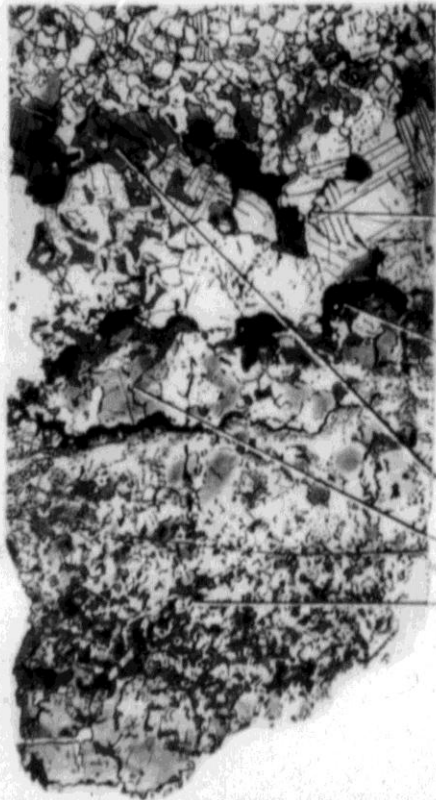
Предварительно проведенные технико-экономические расчеты показали, что стоимость метафосфата калия на единицу питательных веществ в большинстве случаев несколько выше стоимости единицы фосфора и калия в других удобрениях. Но эта разница снижается за счет экономии при транспортировке, хранении и внесении метафосфата калия в почву.

Вопрос о применении метафосфата калия в качестве калийного удобрения может быть решен лишь при условии получения достаточно дешевого продукта. Такой продукт можно получить, если в качестве сырья использовать экстракционную фосфорную кислоту и хлористый калий. Но сложность утилизации отбросных хлористо-водородных газов – сейчас одна из главных причин, сдерживающих производство метафосфата калия из хлористого калия. Этот вопрос может быть решен, если в качестве сырья использовать поташ, получаемый при комплексной переработке нефелина. Использование такого поташа позволит получать достаточно дешевый метафосфат калия.

Иллюстрационный материал



ГОРНАЯ ПОРОДА-СИЛЬВИНИТ



Хлористый натрий 58—75%

Примеси до 2%

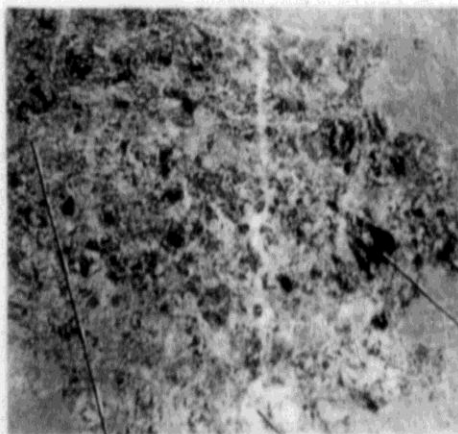
Хлористый калий 23—40%

2

ГОРНАЯ ПОРОДА КАЛУЖСКОГО И СТЕБНИКОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПРИКАРПАТЬЯ

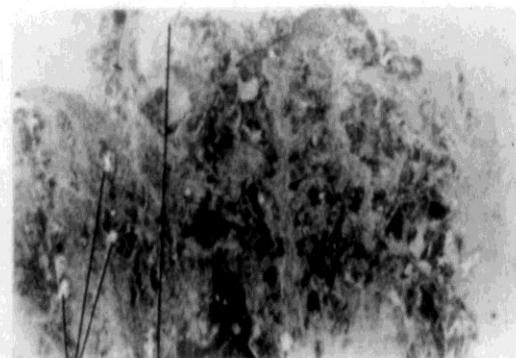
Полиминеральная
(каинито-лангбейнитовая)

Каинитовая



Каинит

Галит



Лангбейнит Галит

Глина

Каинит

3

СПОСОБ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМИНЕРАЛЬНЫХ КАЛИЙНЫХ РУД ПРИКАРПАТЬЯ

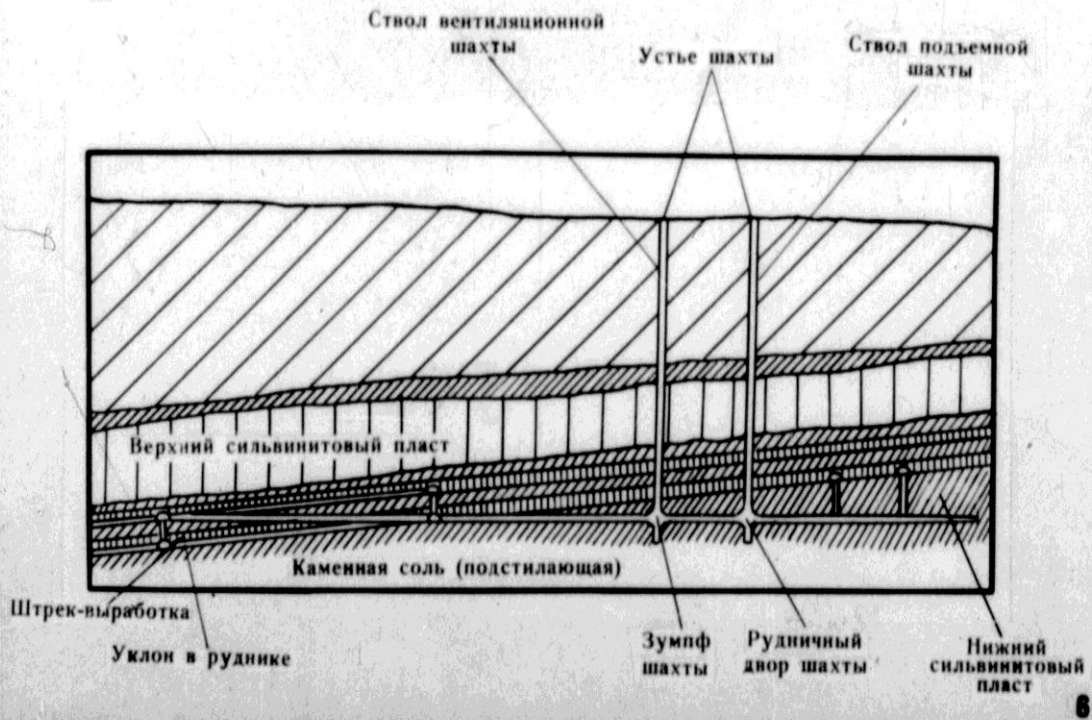


ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ РАЗРЕЗ ОТЛОЖЕНИЙ СОЛИКАМСКОГО РАЙОНА, ВКЛЮЧАЮЩИХ СОЛЯНУЮ ЗАЛЕЖЬ

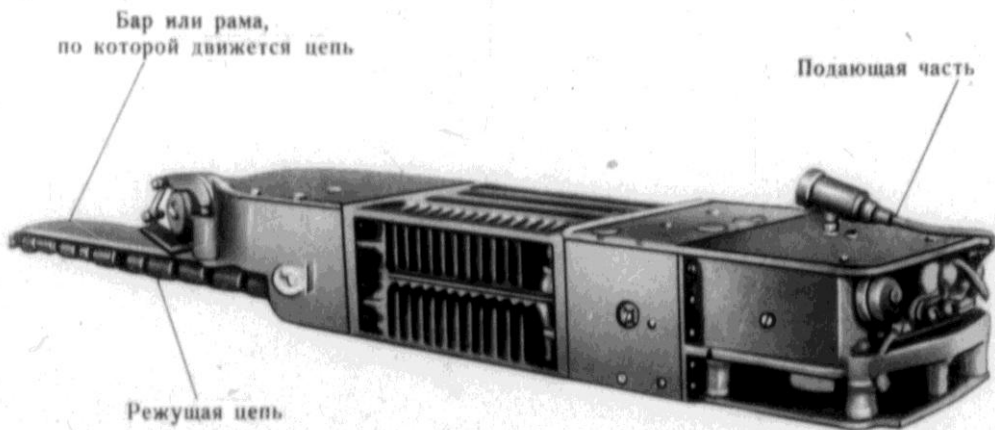


5

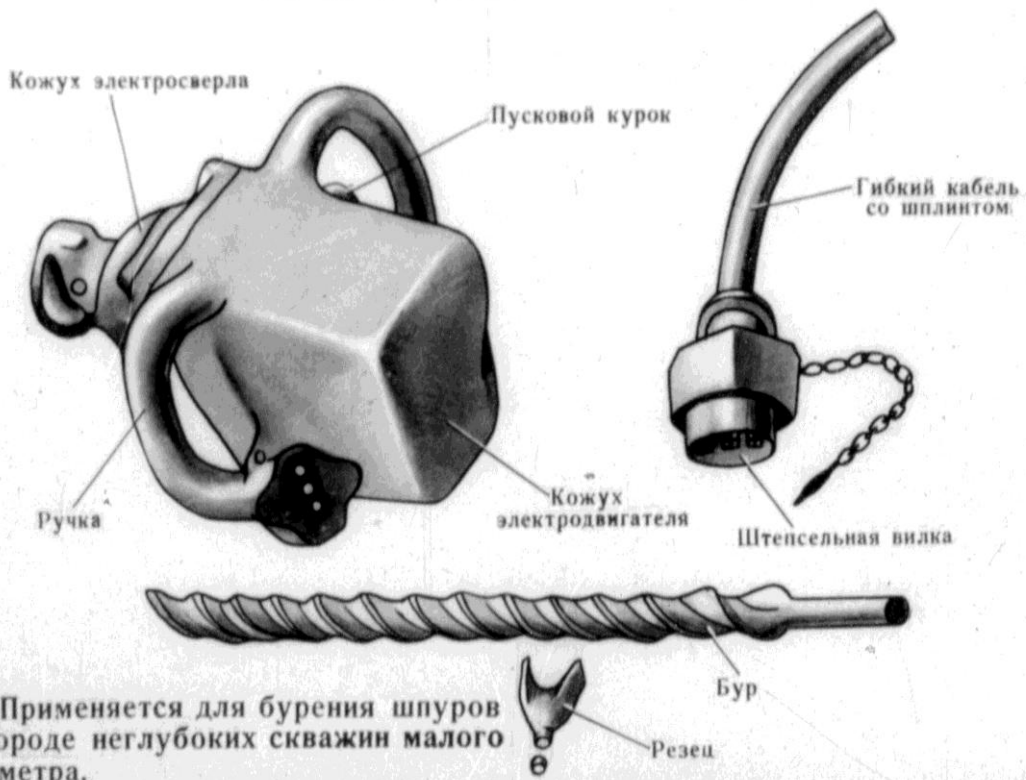
СХЕМА ГОРНЫХ ВЫРАБОТОК КАЛИЙНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ



ВРУБОВАЯ МАШИНА УРАЛ-30 ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВРУБА (подрезка пласта, облегчающая отбойку сильвинита)

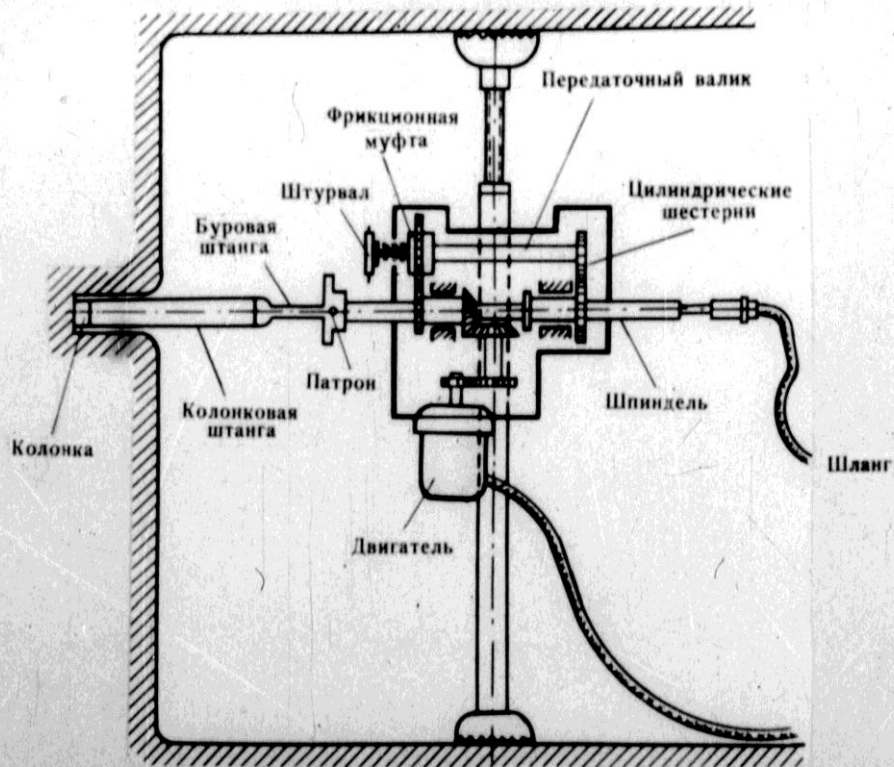


РУЧНОЕ ЭЛЕКТРОСВЕРЛО



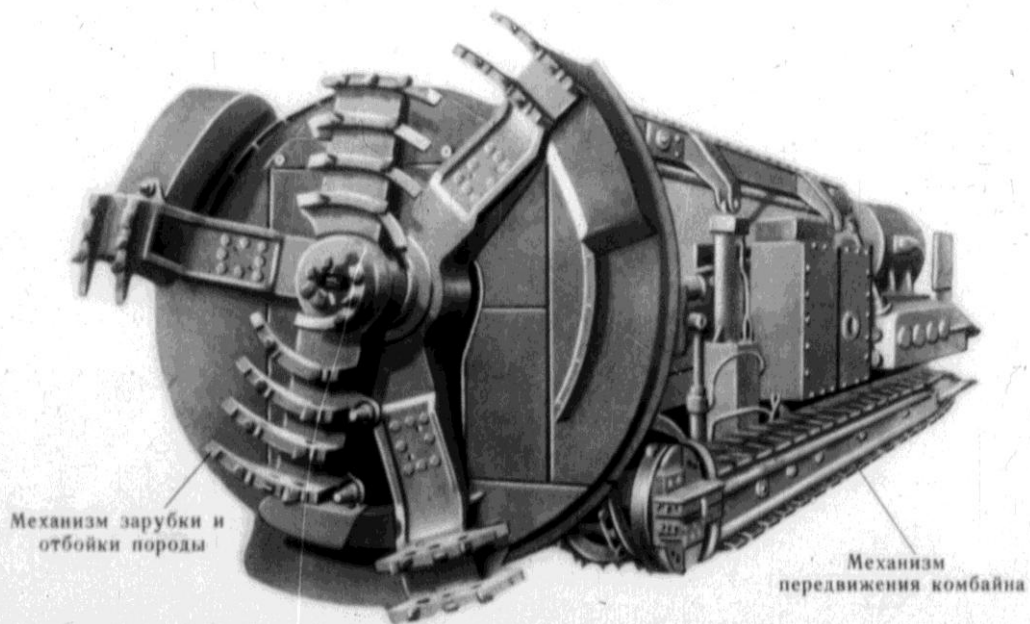
8

КИНЕМАТИЧЕСКАЯ СХЕМА БУРОВОГО СТАНКА ГП-1



Применяется для бурения более глубоких скважин в сальвинитовой породе.

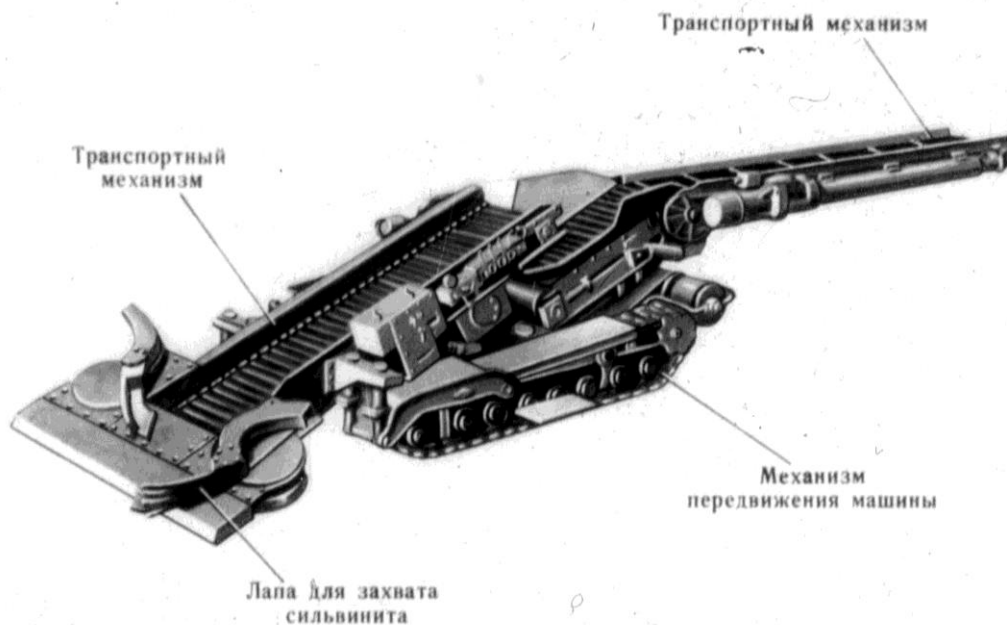
ПРОХОДЧЕСКИЙ ГОРНЫЙ КОМБАЙН ТИПА ПК-6 С УРАВНОВЕШЕННЫМ БУРОВЫМ РАБОЧИМ ОРГАНОМ



Комбайн производит зарубку, отбойку сильвинита и погрузку его для отправки на поверхность земли.

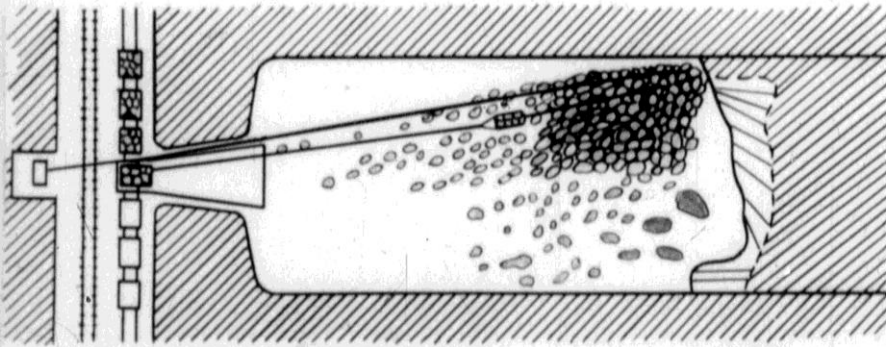
10

ПОГРУЗОЧНАЯ МАШИНА ТИПА ПНБ-3



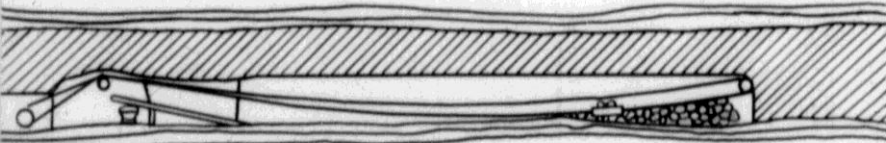
11

КАМЕРНАЯ СИСТЕМА РАЗРАБОТКИ СИЛЬВИНИТОВОГО ПЛАСТА

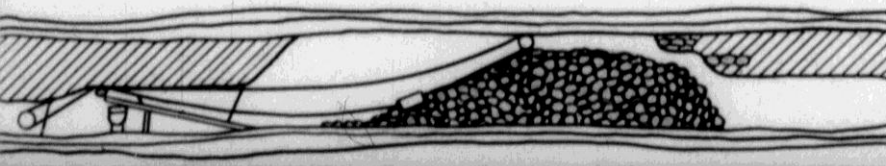


Уборка сильвинита
скрепером
(вид сверху)

Погрузка в шахтные
вагонетки



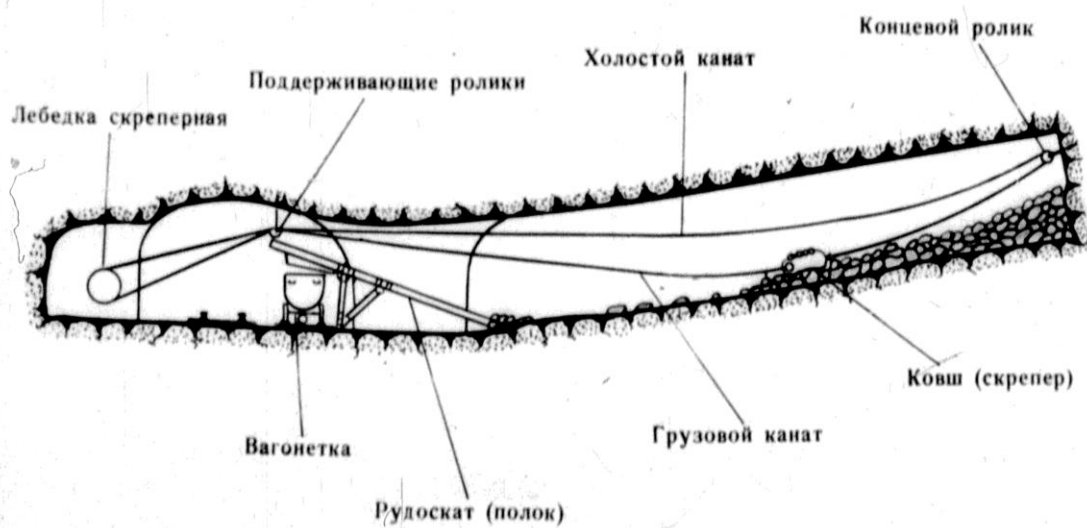
Уборка сильвинита
в нижнем слое пласта



Отбойка потолочины
пласта

12

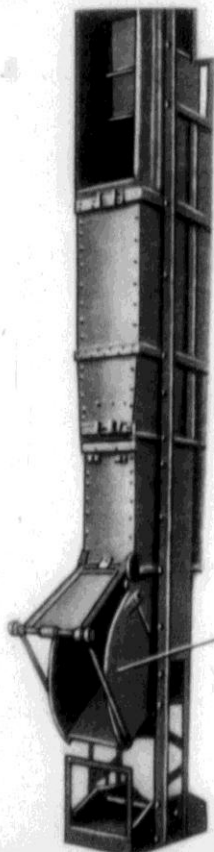
СХЕМА СКРЕПЕРНОЙ УСТАНОВКИ В РАБОТЕ



13

СКИП С ОТКИДЫВАЮЩИМСЯ ДНОМ

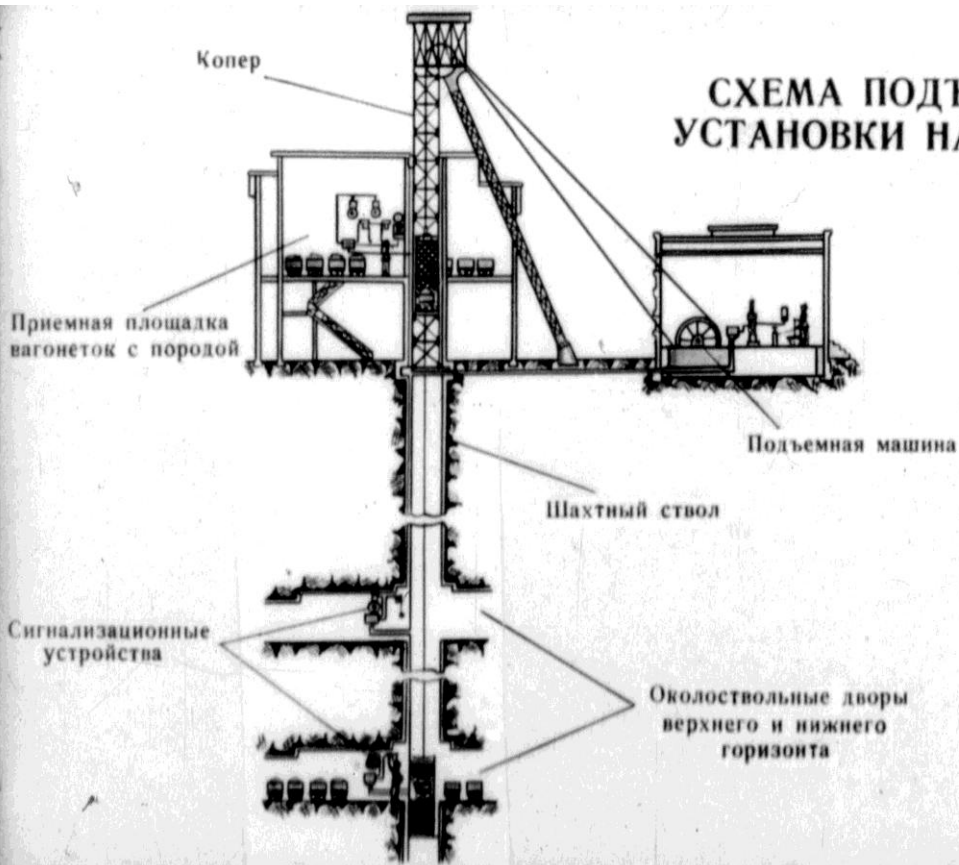
Емкость 8—12 т



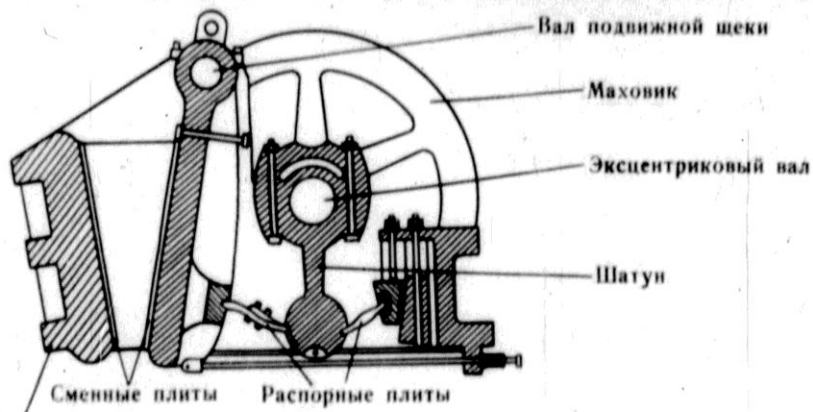
Откидывающееся дно

14

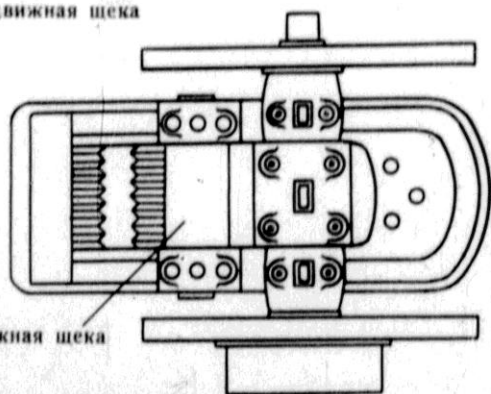
СХЕМА ПОДЪЕМНОЙ УСТАНОВКИ НА ШАХТЕ



15



Неподвижная щека

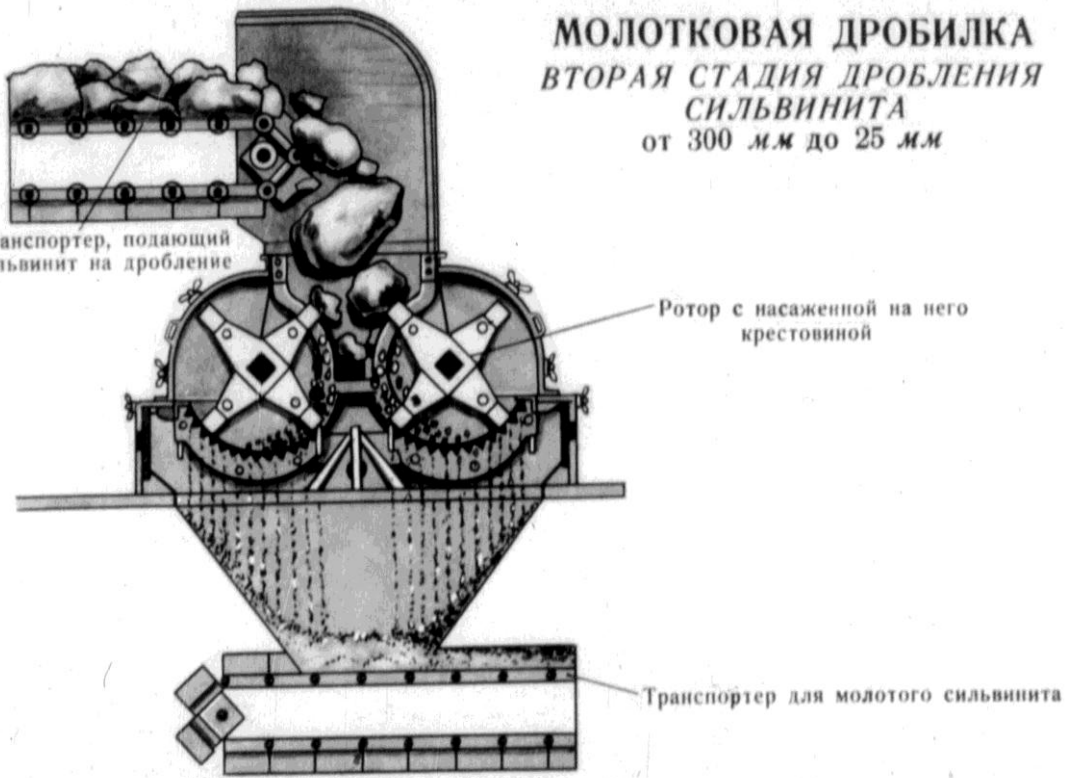


Подвижная щека

ЩЕКОВАЯ ДРОБИЛКА
ПЕРВАЯ СТАДИЯ ДРОБЛЕНИЯ
СИЛЬВИНИТА
 (до 300 мм)

МОЛОТКОВАЯ ДРОБИЛКА ВТОРАЯ СТАДИЯ ДРОБЛЕНИЯ СИЛЬВИНИТА от 300 мм до 25 мм

Транспортер, подающий
сильвинит на дробление



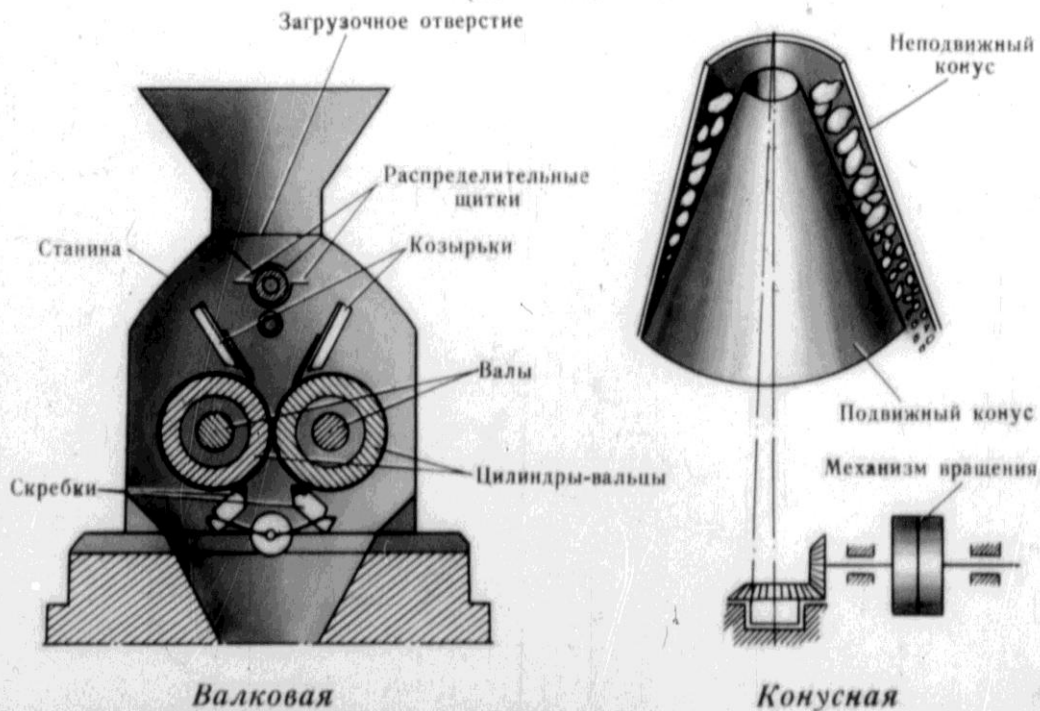
Ротор с насаженной на него
крестовиной

Транспортер для молотого сильвинита

Работа дробилки основана на свободном ударе вращающихся вокруг
своей оси молотков о куски сильвинита.

17

ВАЛКОВАЯ И КОНУСНАЯ ДРОБИЛКИ
ТРЕТЬЯ СТАДИЯ ДРОБЛЕНИЯ, ОКОНЧАТЕЛЬНАЯ
(до 5 мм)



РАСТВОРИМОСТЬ ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ
И ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ

Температура, °С	Растворимость в 100 г Н ₂ О		Температура, °С	Растворимость в 100 г Н ₂ О	
	КСl (хлористый калий)	NaCl (хлористый натрий)		КСl (хлористый калий)	NaCl (хлористый натрий)
0	28,37	35,63	70	48,32	37,55
10	31,23	35,72	75	49,65	37,78
20	34,32	35,85	80	50,99	38,03
30	37,36	36,07	85	52,35	38,27
40	40,25	36,37	90	53,73	38,52
50	43,02	36,72	95	55,02	38,83
60	45,67	37,12	100	56,25	39,18

РАСТВОРИМОСТЬ ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ И ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ В ВОДЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

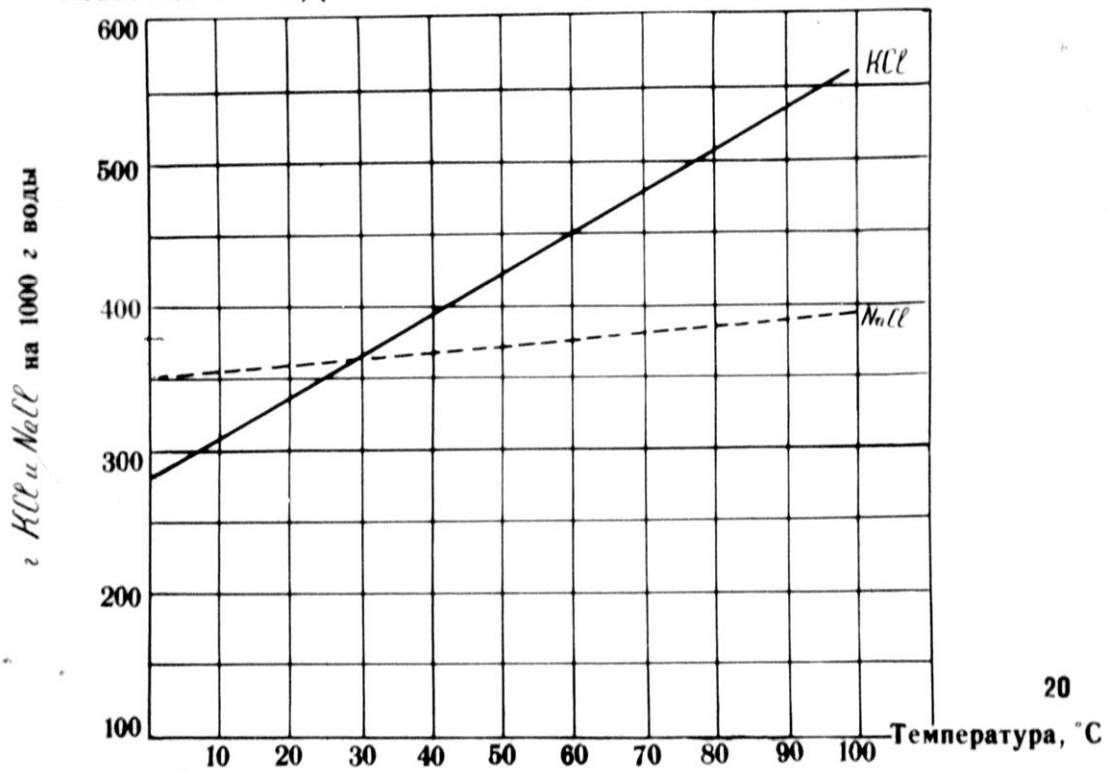
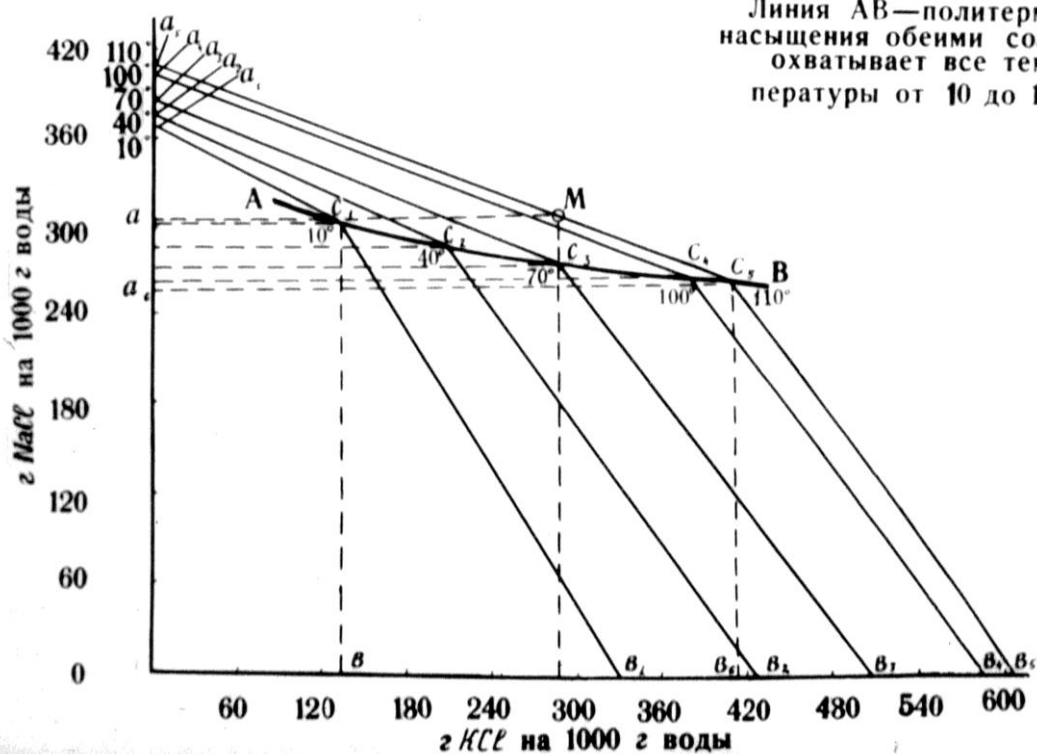
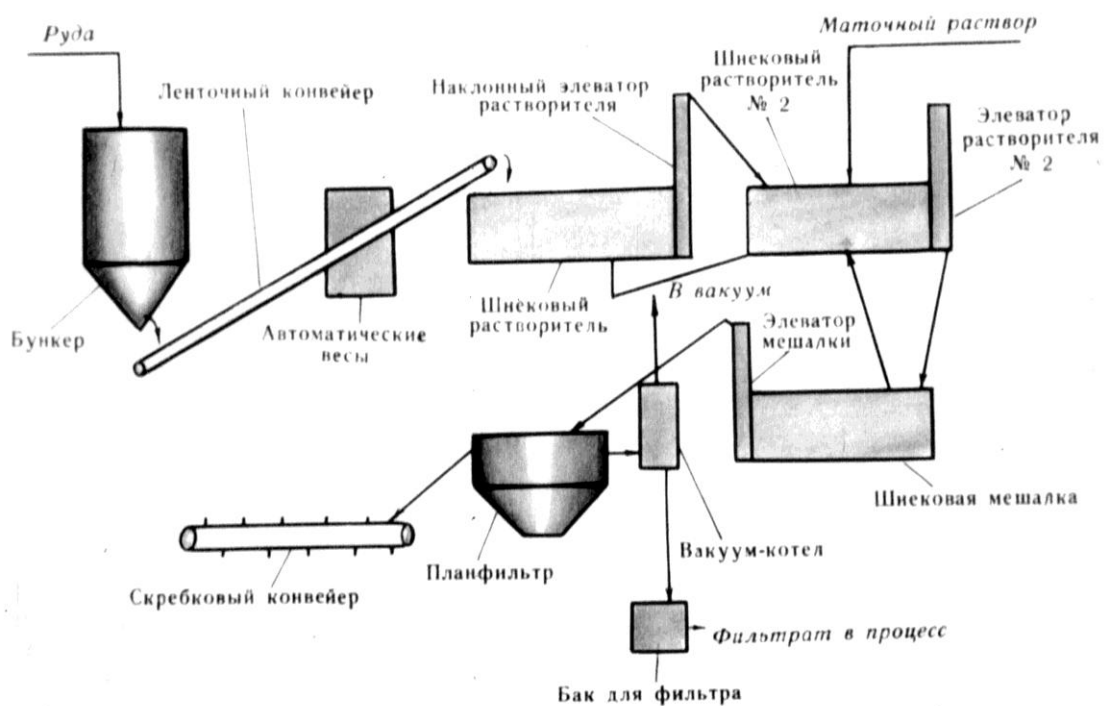


ДИАГРАММА СОВМЕСТНОЙ РАСТВОРИМОСТИ ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ И ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ

Линия АВ—политерма
насыщения обеими солями
охватывает все тем-
пературы от 10 до 110°

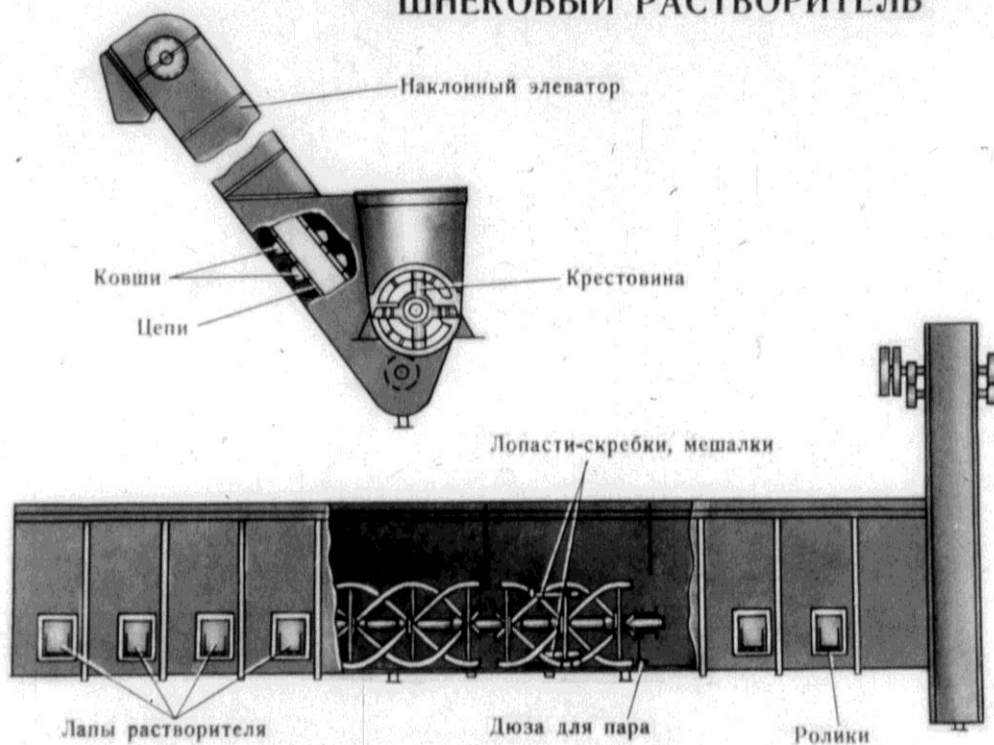


ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА РАСТВОРЕНИЯ СИЛЬВИНИТА



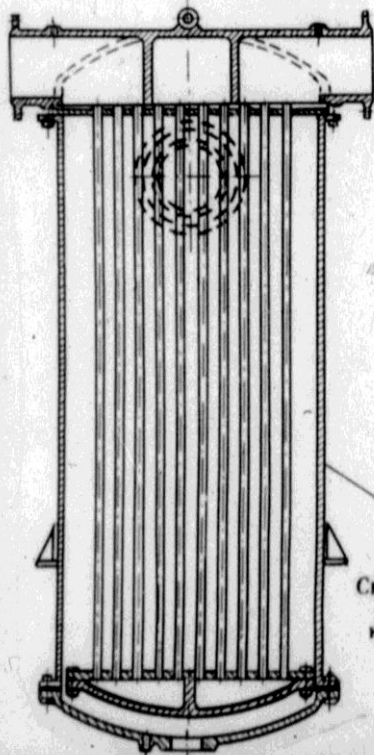
22

ШНЕКОВЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

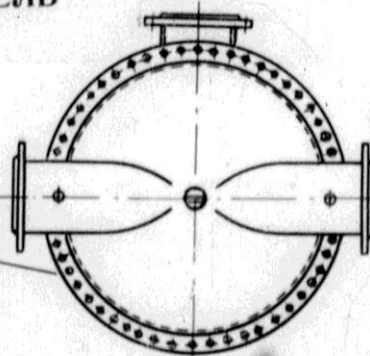


23

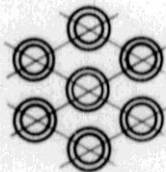
СКОРОСТНОЙ ПОДОГРЕВАТЕЛЬ МАТОЧНОГО ЩЕЛОКА



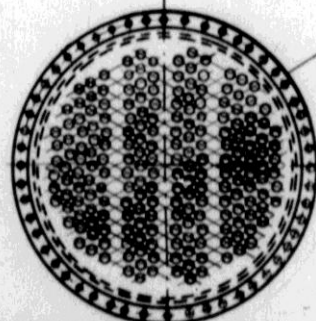
Верхняя камера
подогревателя
с крышкой



Маточный
щелок



Скоростной подогреватель
с греющими трубками
из алюминиевой бронзы



Подогреватель
в разрезе

Скорость движения раствора в
греющих трубках 1,8—2 м/сек

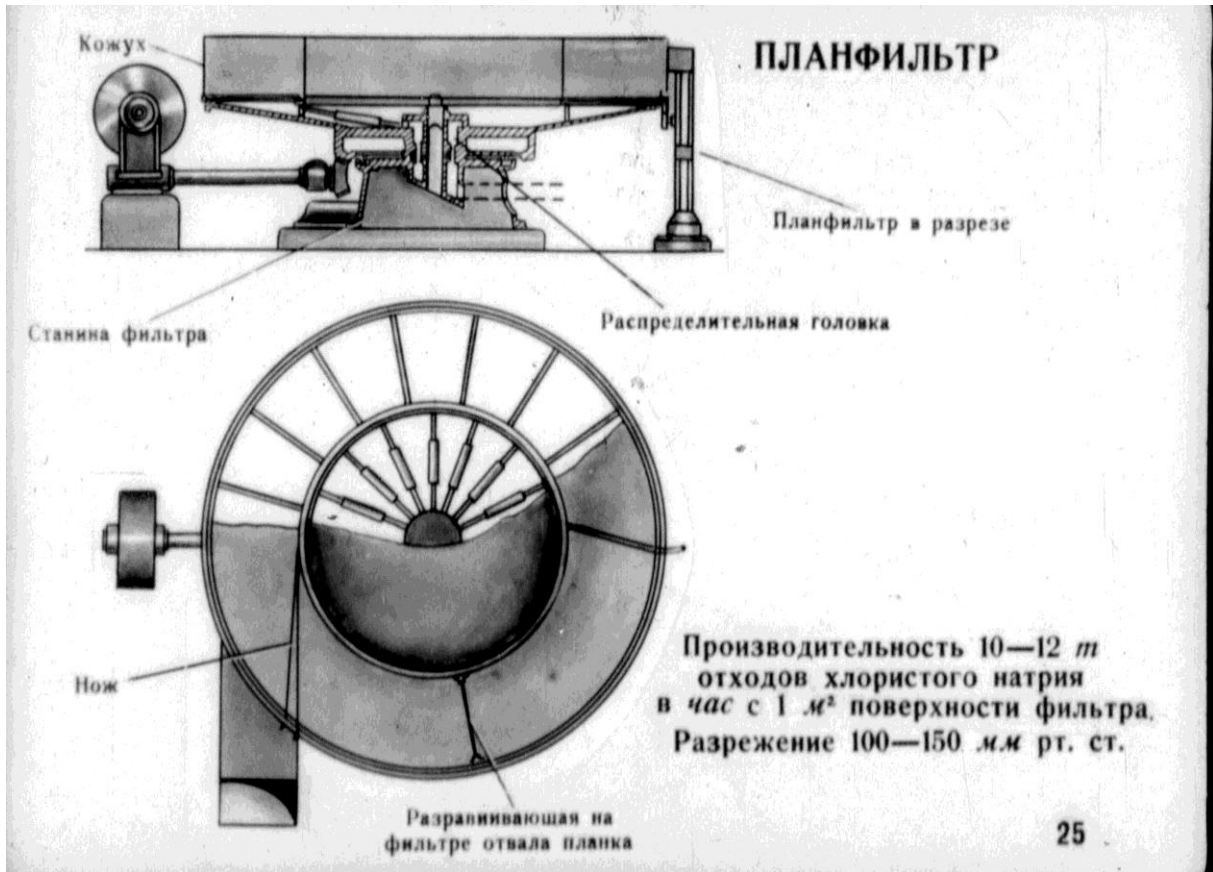
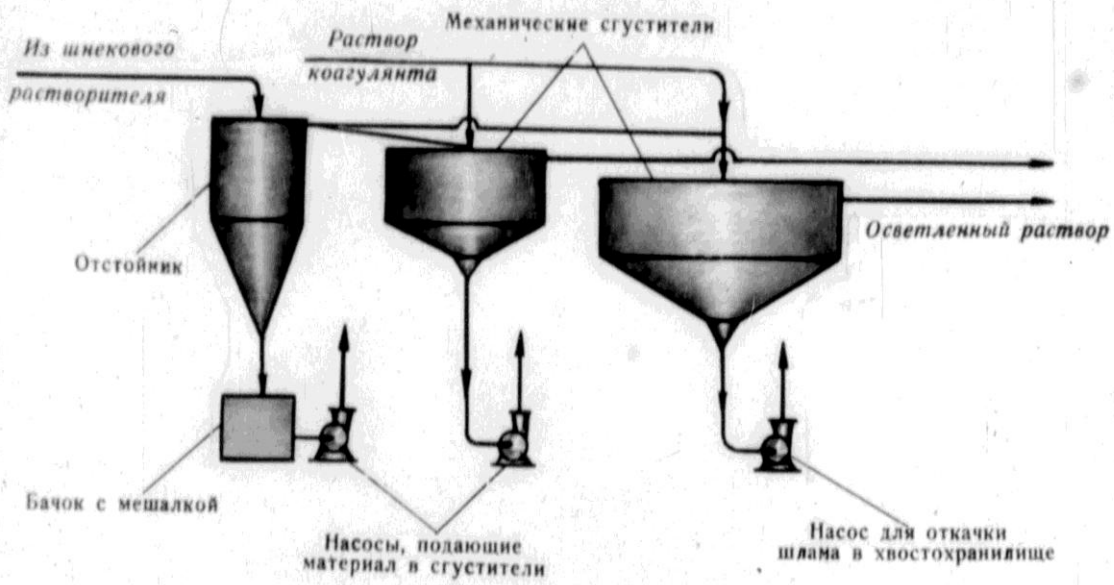
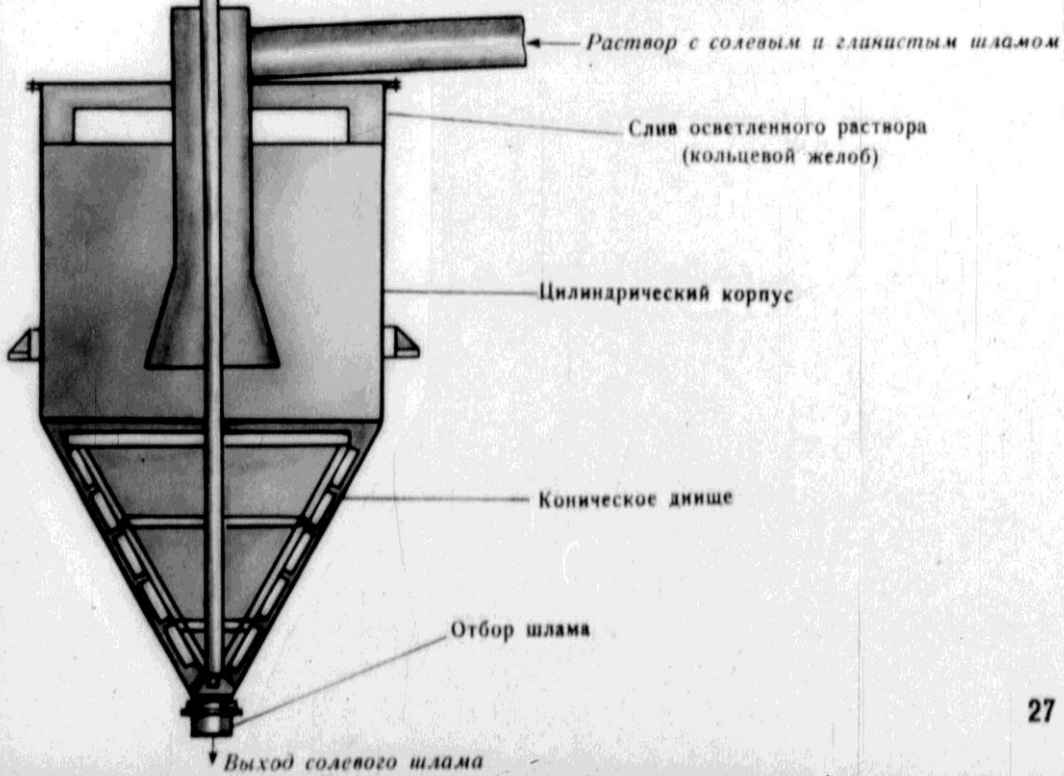


СХЕМА УСТАНОВКИ ОСВЕТЛЕНИЯ ГОРЯЧЕГО РАСТВОРА



26

ОТСТОЙНИК ДЛЯ ОТСТАИВАНИЯ И ОБРАБОТКИ СОЛЕВОГО ШЛАМА



27

ОТСТОЙНИК ДОРРА

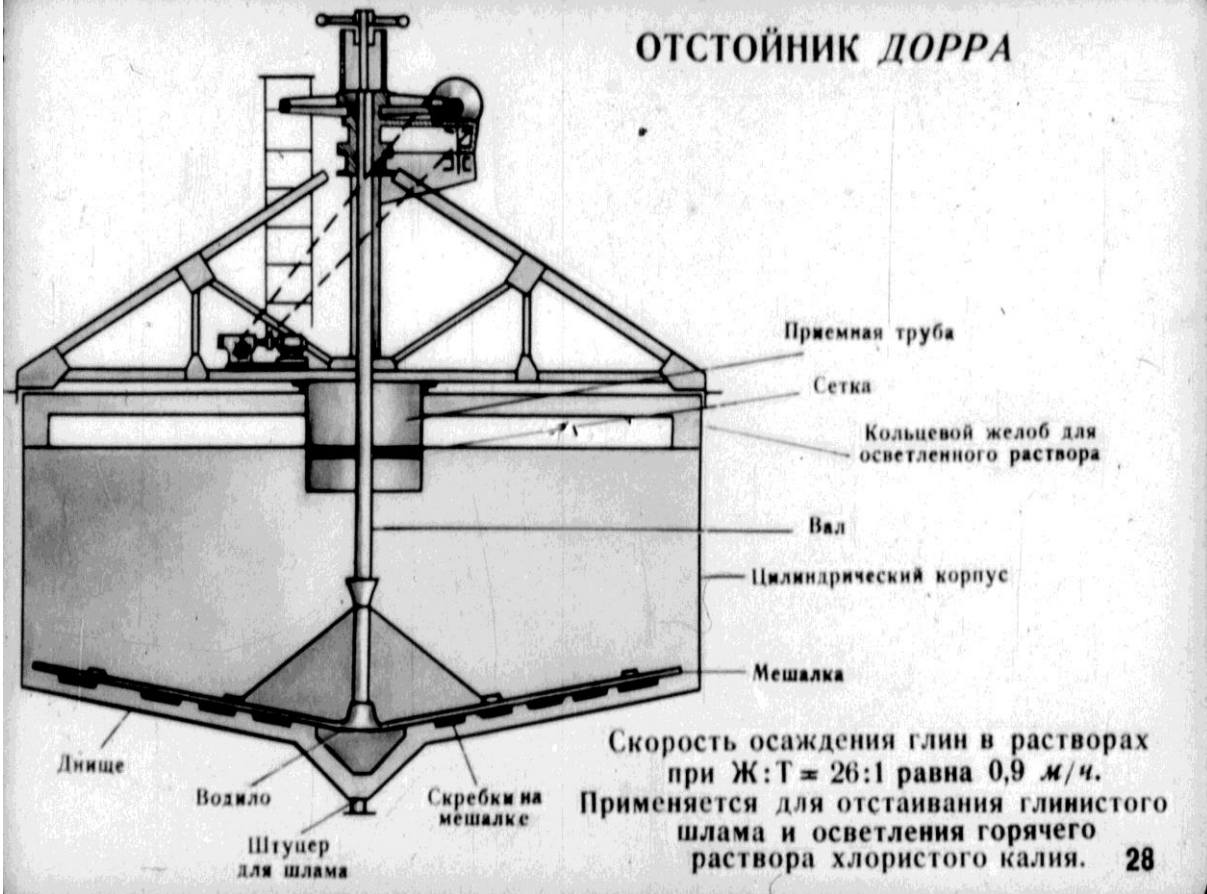
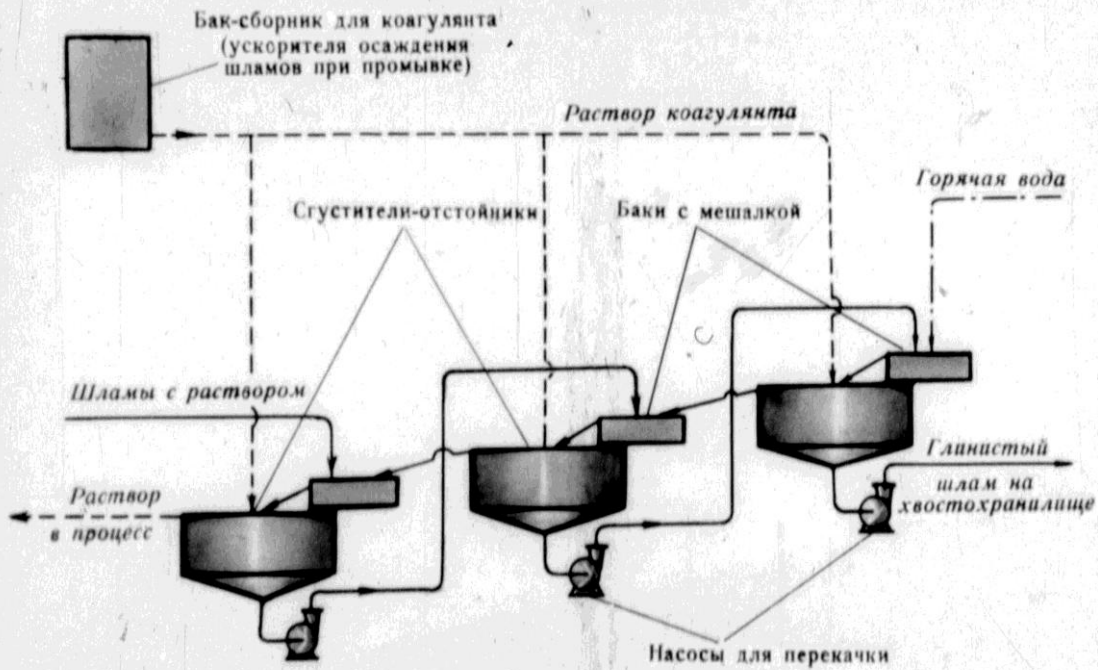


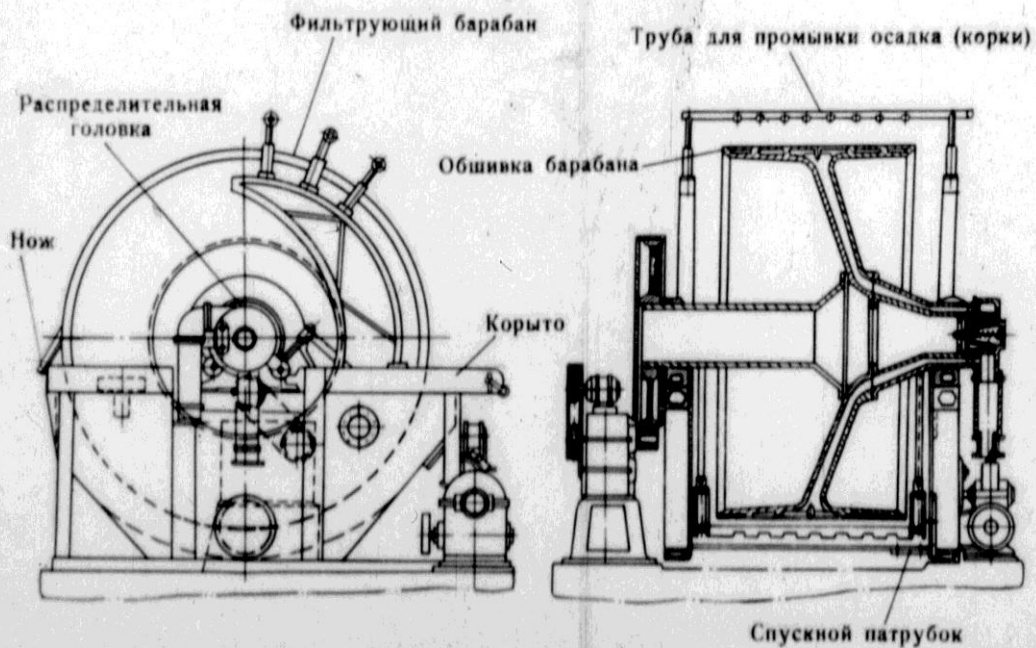
СХЕМА УСТАНОВКИ ПРОТИВОТОЧНОЙ ПРОМЫВКИ ГЛИНИСТОГО ШЛАМА



Применяется с целью уменьшения потери хлористого калия с глинистыми шламами.

29

БАРАБАННЫЙ ВАКУУМ-ФИЛЬТР ДЛЯ ОТДЕЛЕНИЯ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ ОТ ЖИДКОСТИ



30

ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА ВАКУУМ-КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ УСТАНОВКИ

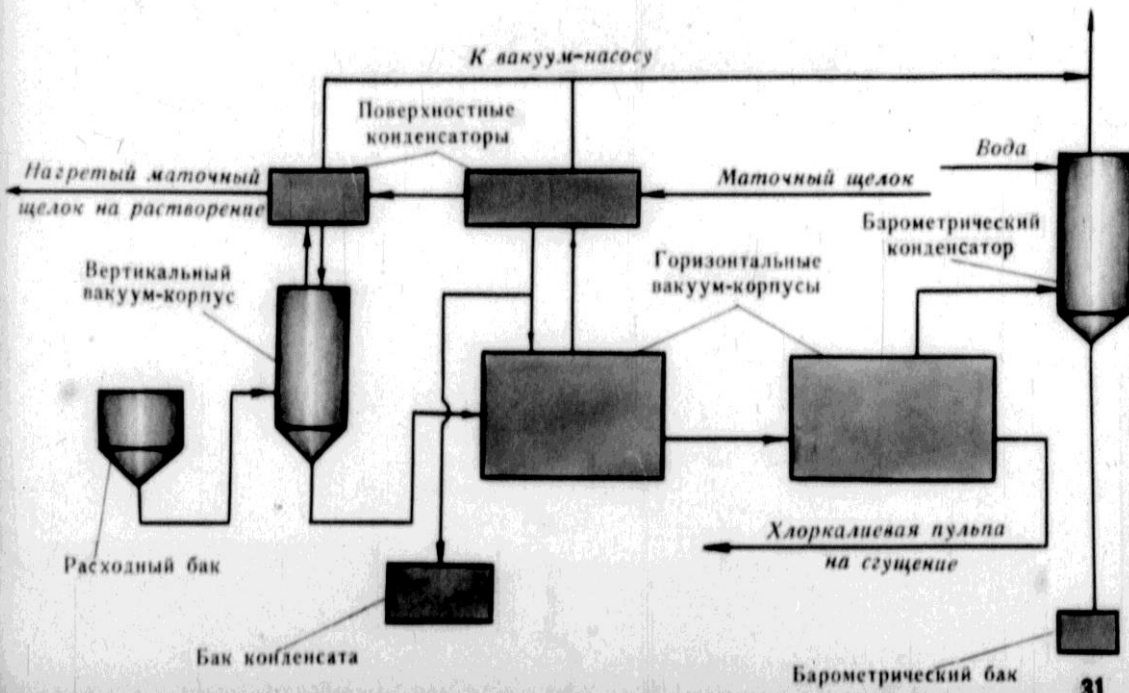
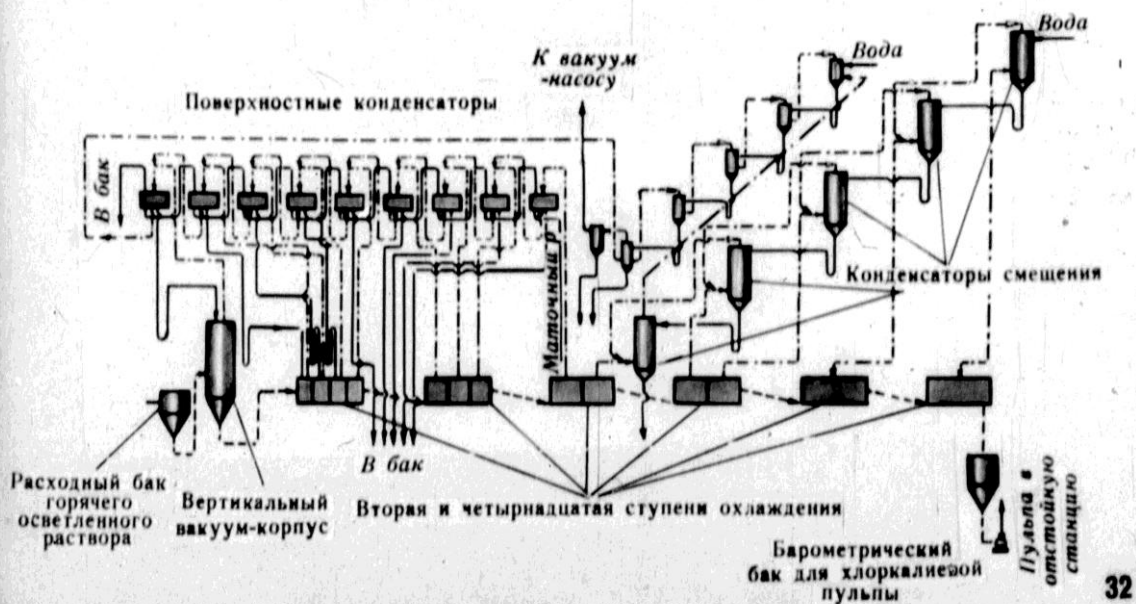
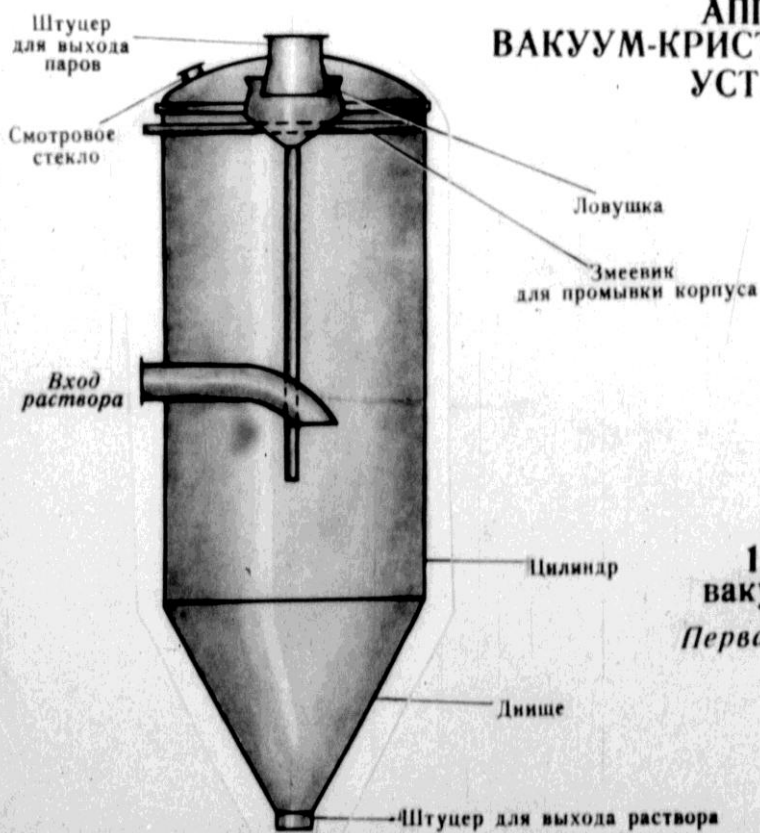


СХЕМА ВАКУУМ-КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ ОХЛАЖДЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ



32

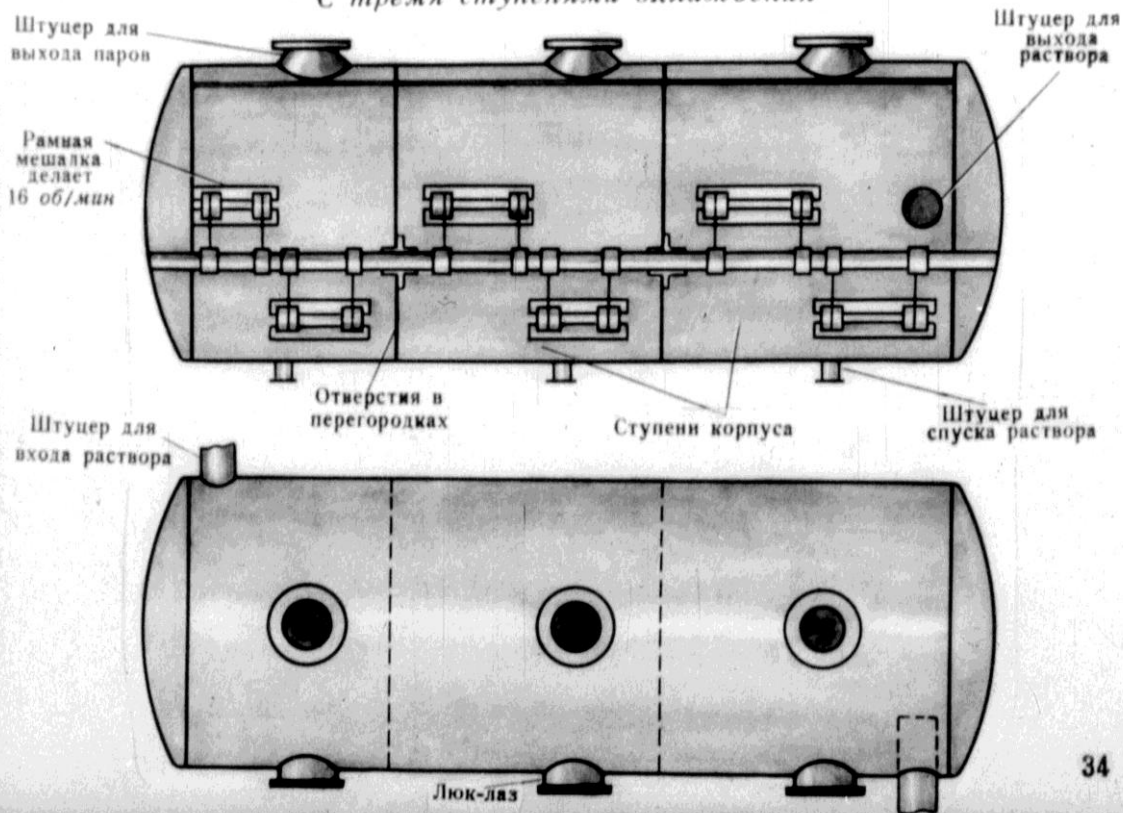
АППАРАТЫ ВАКУУМ-КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ УСТАНОВКИ



**1. Вертикальный
вакуум-кристаллизатор**
Первая ступень охлаждения

33

2. Горизонтальный вакуум-кристаллизатор С тремя ступенями охлаждения

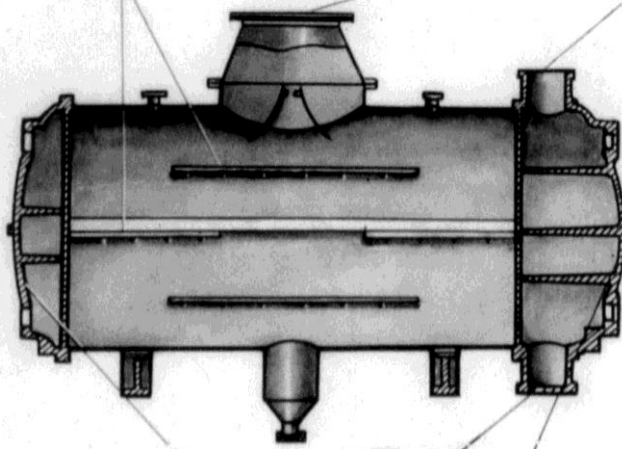


3. Поверхностный конденсатор

Перегородки внутри аппарата,
направляющие движение
паровоздушной смеси

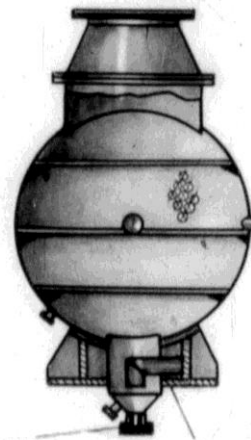
Штуцер для входа
паровоздушной смеси

Штуцер для
выхода раствора



Штуцер для
входа раствора

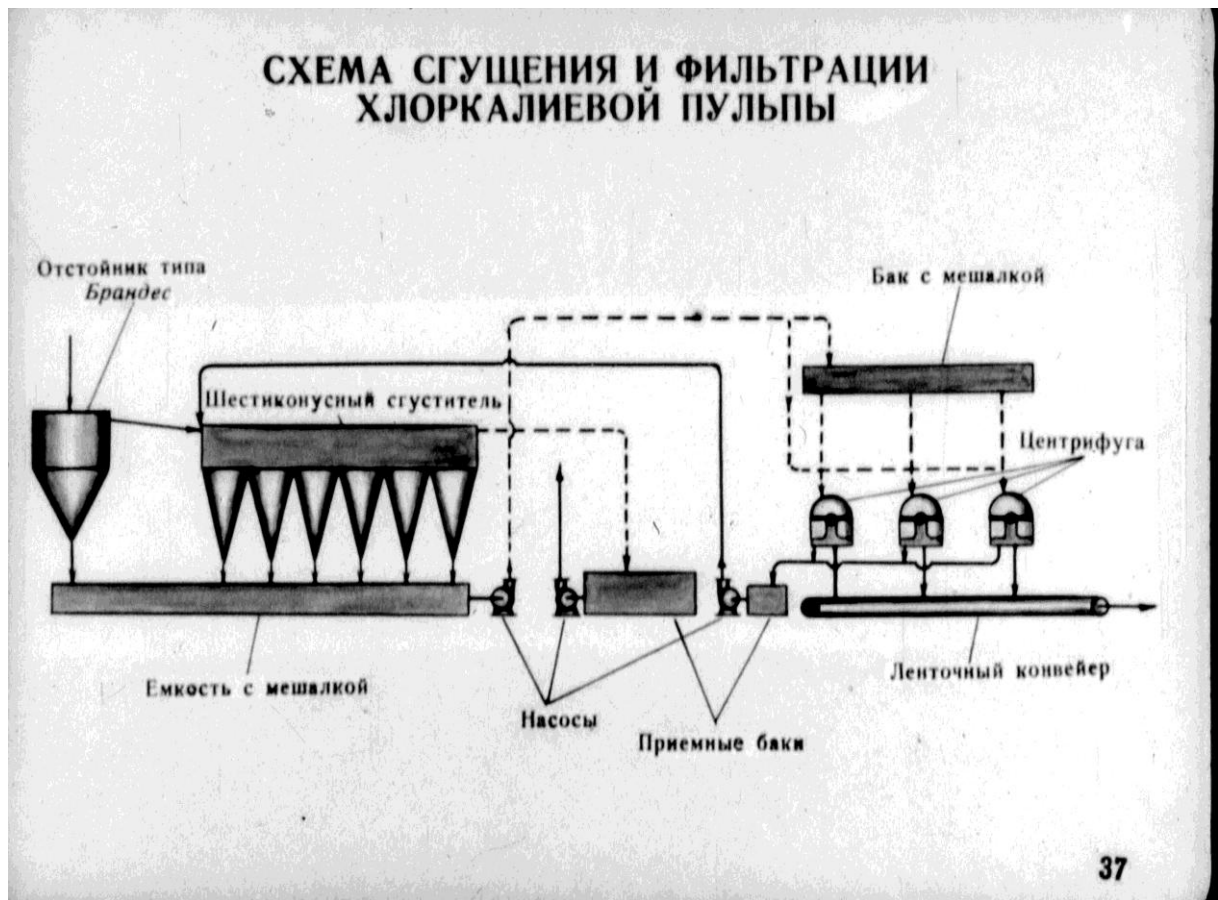
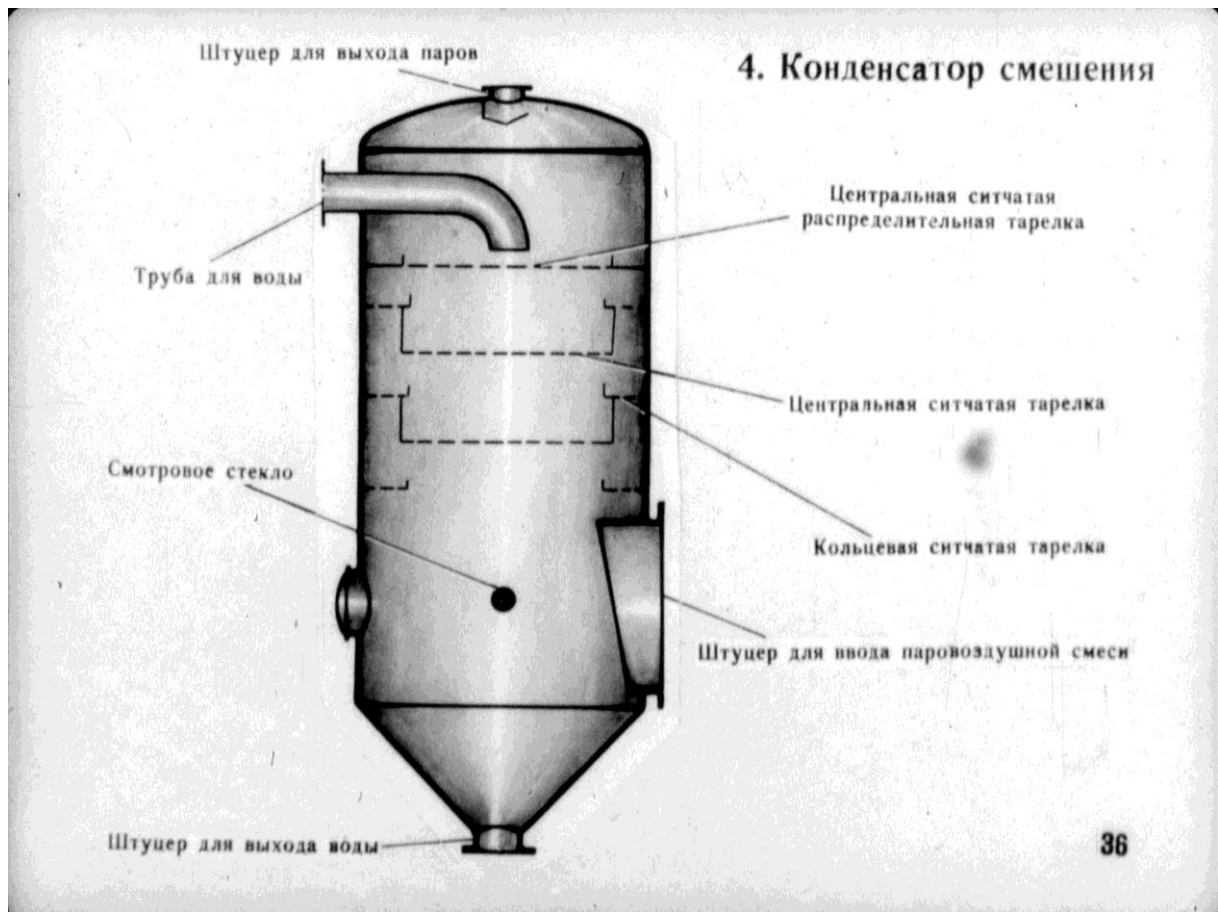
Горизонтальные цилиндры с крышками



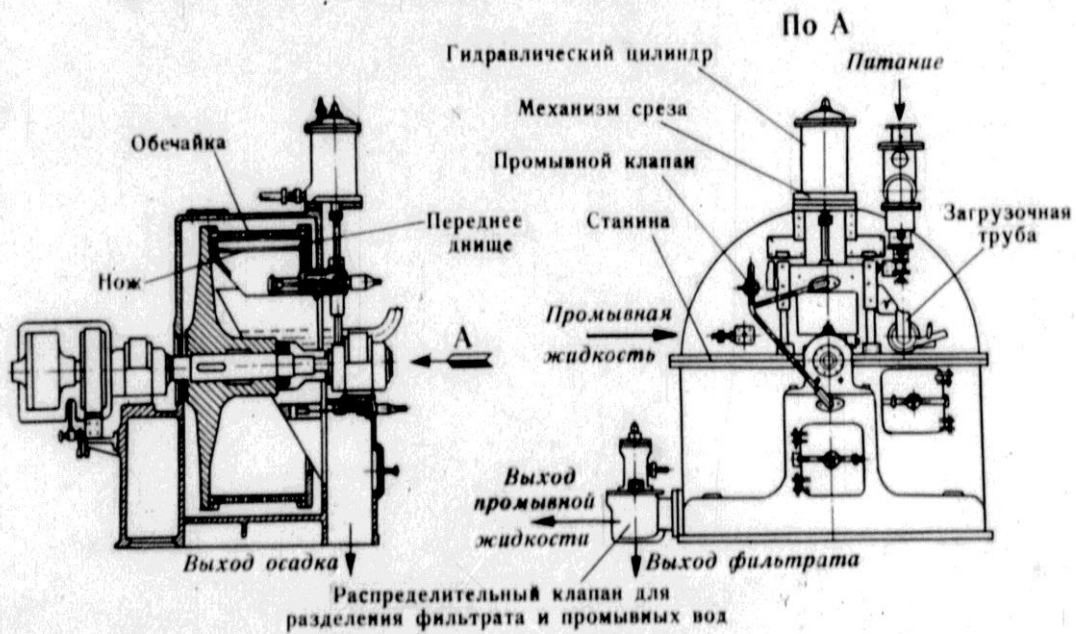
Штуцер для
спуска конденсата

Штуцер для отсоса
влажного воздуха

35

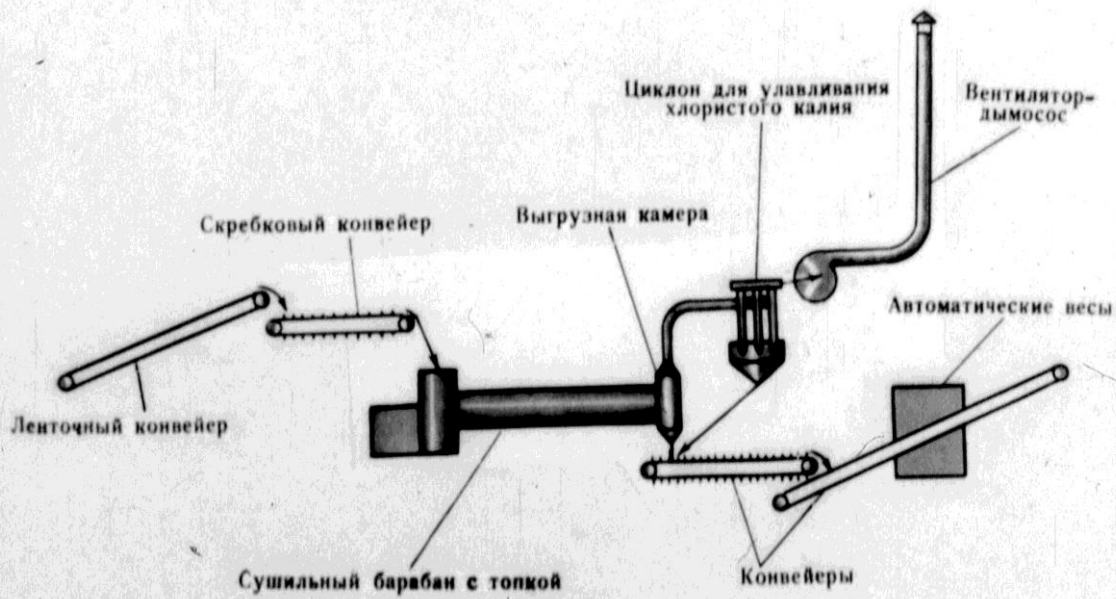


ЦЕНТРИФУГА ТИПА АГ-1800 (для фильтрации хлористого калия)



Влажность хлористого калия после центрифуги 5—6 %.
Производительность 8—10 т/ч хлористого калия.

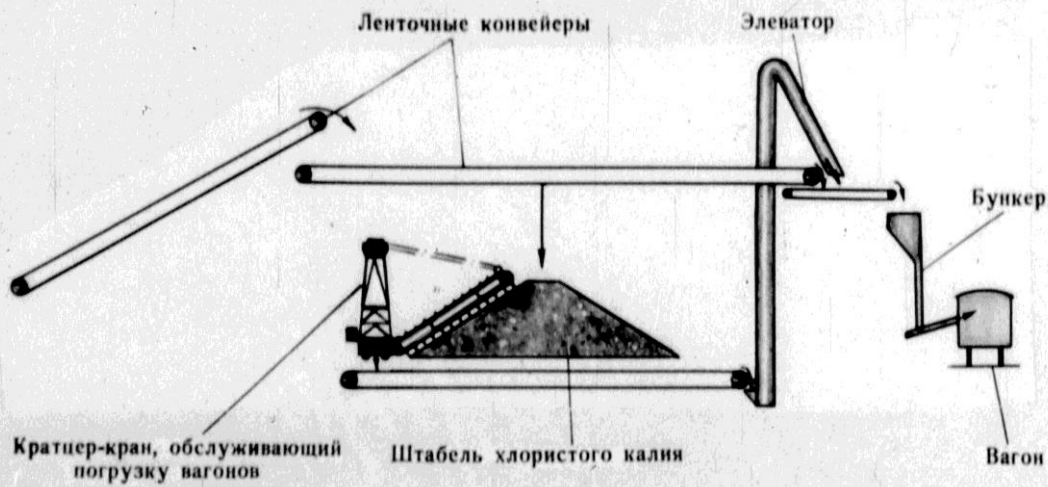
СХЕМА СУШКИ ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ



39

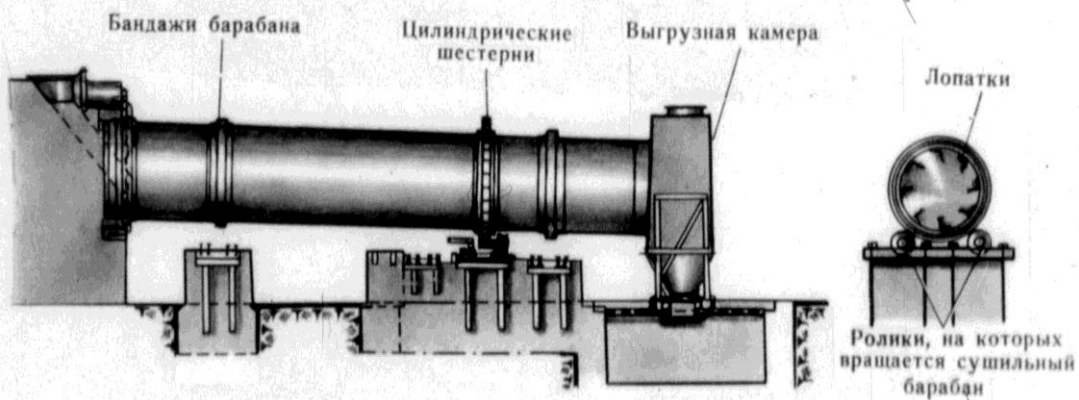
Высушенный хлористый калий с помощью конвейера поступает на склад.

СХЕМА СКЛАДИРОВАНИЯ И ПОГРУЗКА ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ В ВАГОНЫ



40

ВРАЩАЮЩИЙСЯ СУШИЛЬНЫЙ БАРАБАН НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

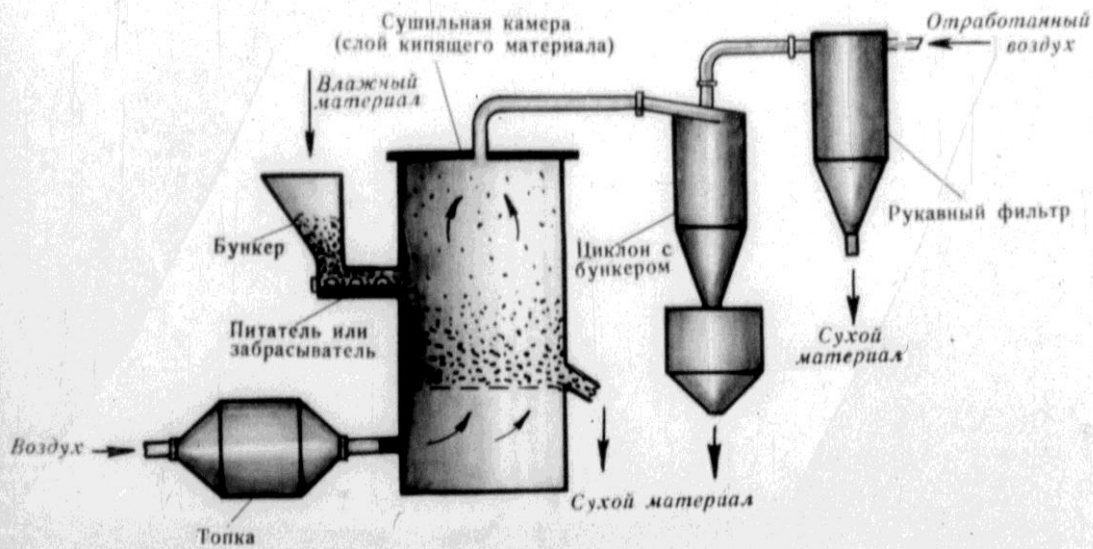


Химический состав сухого хлористого калия: KCl — 95—96%; $NaCl$ — 4,5—3,5% и H_2O — 0,5—1,0%.

Угол наклона барабана 2—3°.

41

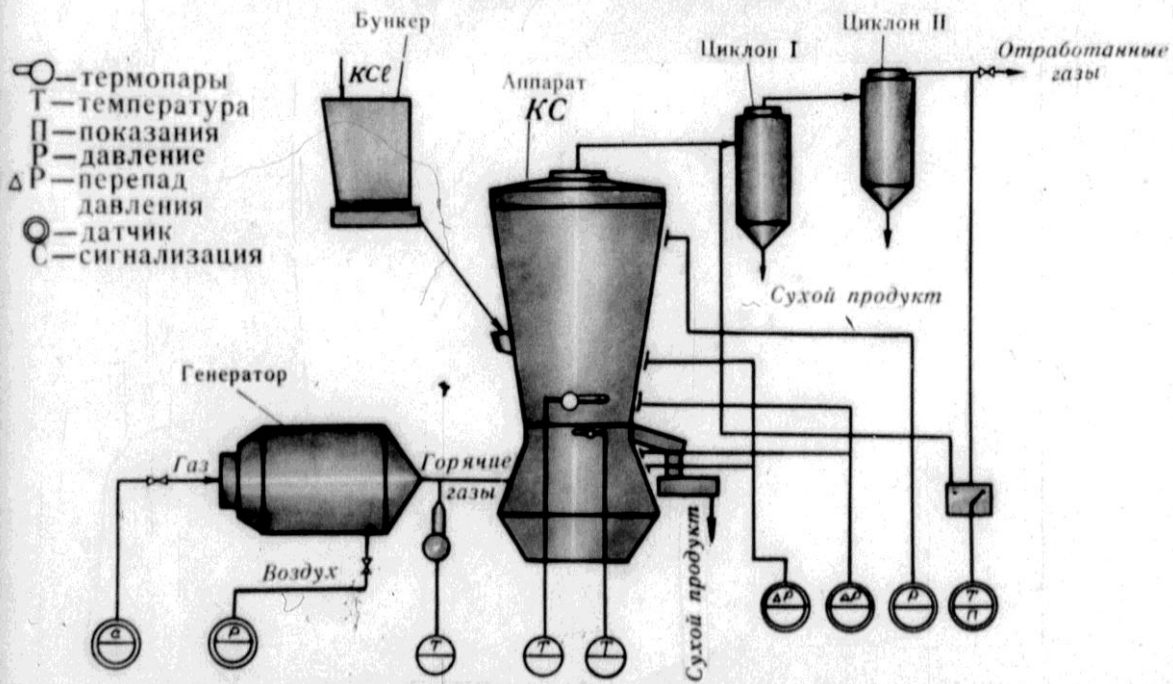
СУШКА ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ В АППАРАТАХ КИПЯЩЕГО СЛОЯ



Скорость газа в аппарате 0,5–0,6 м/сек. Высота кипящего слоя 600 мм.

Горячие газы продуваются через зернистый материал снизу вверх с определенной скоростью. При этом происходит интенсивное перемешивание частиц, в результате чего время сушки сокращается и увеличивается влагосъем с 1 м² площади аппаратов. 42

ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА АВТОМАТИЗАЦИИ УСТАНОВКИ КИПЯЩЕГО СЛОЯ (КС) ДЛЯ СУШКИ ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ



ЦИКЛОН

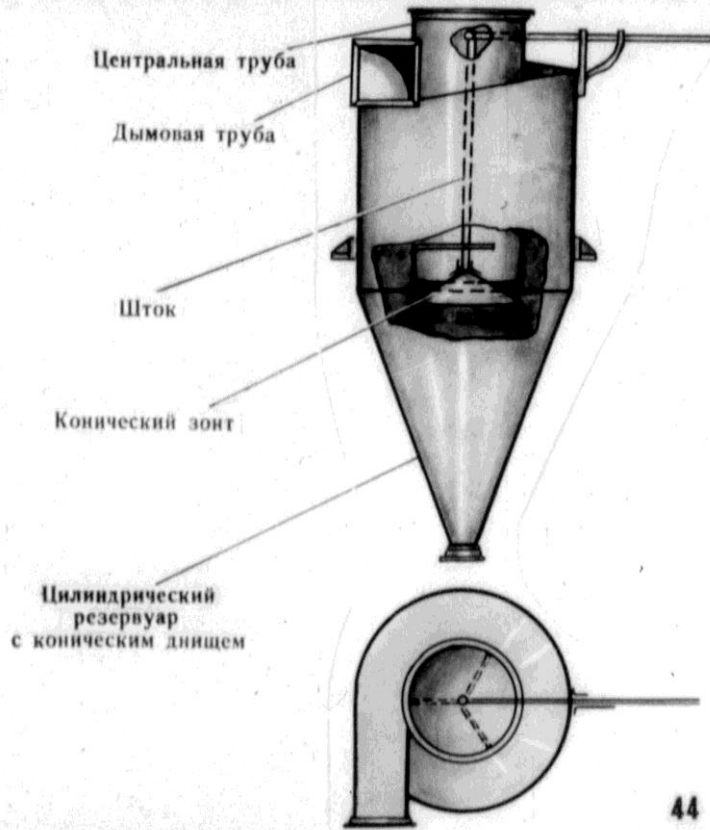
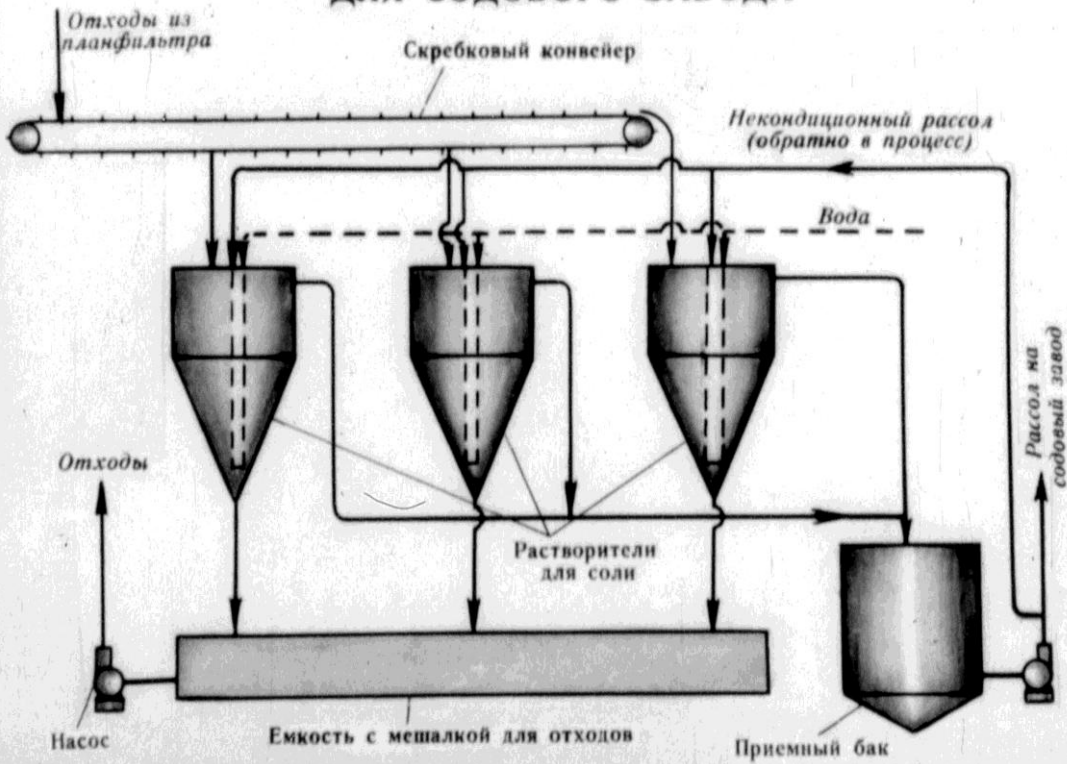
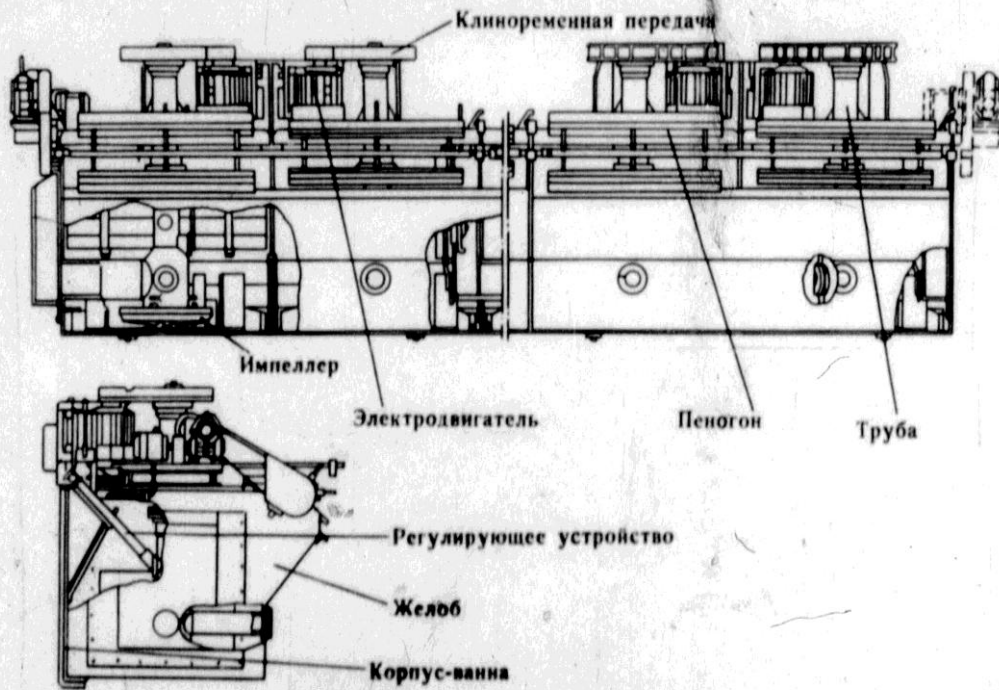


СХЕМА ПРИГОТОВЛЕНИЯ РАССОЛА ДЛЯ СОДОВОГО ЗАВОДА



ФЛОТАЦИОННАЯ МАШИНА (для получения хлористого калия из сильвинита)



47

ГИДРОЦИКЛОН

Служит для обогащения сильвинита
в среде тяжелых суспензий

Выход материала

Цилиндрическая часть гидроциклона

Штуцер для
ввода материала

Выход материала

Коническая часть
гидроциклона

Наилучшее разделение происходит
при крупности сильвинита — $3 + 0,5$ мм.

Получается концентрат
с содержанием 80—86% KCl . 48

