

**В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, Х. М. АЛЕКСАНДРОВИЧ,  
Г. Ф. ПИНАЕВ**

# **ТЕХНОЛОГИЯ КАЛИЙНЫХ УДОБРЕНИЙ**

Под общей редакцией  
докт. техн. наук  
проф. В. В. Печковского

**Издательство „Вышэйшая школа“. Минск 1968**

Рекомендовано Министерством высшего и среднего  
специального образования БССР  
для студентов химико-технологических вузов  
и факультетов

**Печковский В. В., Александрович Х. М., Пинаев Г. Ф.**  
**П31** Технология калийных удобрений. Под общ. ред.  
В. В. Печковского. Минск, «Вышэйш. школа», 1968.  
264 стр. с илл.

Учебное пособие по технологии калийных удобрений для студентов химико-технологических вузов и факультетов. В нем описаны схемы, режимы и аппараты производства важнейших калийных солей, а также рассмотрены физико-химические основы указанных производств. Обобщены опыт работы отечественной и зарубежной промышленности калийных удобрений. Освещены вопросы применения калийных солей в народном хозяйстве. Описан минералогический и вещественный состав важнейших калийных руд. Существенное место отведено описанию теории и практики методов переработки калийных руд флотацией, обогащением в тяжелых суспензиях, электростатическим, термическим и другими методами.— Библиограф. 1 с.

2-5-1

67-22

6П7.2

## ОТ АВТОРОВ

Современное производство калийных удобрений является одной из наиболее развитых отраслей туковой промышленности. Количество этих удобрений, ежегодно поставляемых сельскому хозяйству, измеряется десятками миллионов тонн.

Советский Союз обладает крупнейшими в мире запасами сырья для получения калийных удобрений и в настоящее время вышел на первое место в мире по производству этой важной продукции. Причем для калийной промышленности Советского Союза характерны не только бурные темпы количественного, но также и качественного роста.

Вместе с тем в настоящее время нет учебника, в котором было бы отражено современное состояние теории и практики производства калийных удобрений. Поэтому авторы ставили перед собой задачу создать для студентов, специализирующихся в области технологии неорганических веществ и химических удобрений, учебное пособие по технологии калийных удобрений, отражающее современное состояние калийной промышленности, а также перспективы ее развития.

Наряду с освещением теоретических основ и вопросов практики галургического метода производства хлористого калия в книге существенное место отведено флотационному методу обогащения калийных руд, который в настоящее время получает все более широкое распространение в калийной промышленности нашей страны.

В пособии должное внимание уделено изложению основ технологии сложных калийных удобрений, а также комплексному использованию калийного сырья и утилизации отходов производства. Приведено описание минералогического и вещественного состава важнейших калийных руд Советского Союза и указаны особенности их переработки. Даны технологические схемы получения калийных удобрений обогащением природных калийных руд гравитационным, электростатическим и термическим методами, описаны важнейшие аппараты, применяемые в производстве калийных удобрений, а также способы их расчета.

Характерная особенность книги — широкое применение диаграмм солевых равновесий для обоснования и выбора наиболее экономичных технологических схем.

Авторы выражают благодарность профессорам М. Е. Позину и И. П. Кириллову за ценные замечания.

Главы I, IV, V написаны *В. В. Печковским* и *Х. М. Александровичем*, главы II, III, VI, VII — *В. В. Печковским* и *Г. Ф. Пинаевым*.

Все замечания и пожелания будут приняты авторами с благодарностью.

Минск  
Июнь 1967 г.

В. Печковский  
Х. Александрович  
Г. Пинаев

## ГЛАВА 1

### ПРОИЗВОДСТВО КАЛИЙНЫХ СОЛЕЙ И ИХ РОЛЬ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Содержащие калий вещества применяют в сельском хозяйстве. Кроме того, соединения калия в значительных количествах используют в текстильной, стекольной, мыловаренной, фармацевтической, целлюлозно-бумажной, кожевенной, строительной, химической промышленности, а также в черной и цветной металлургии, пиротехнике, фотографии и т. п. Однако свыше 90% калия, вырабатываемого в виде растворимых солей, применяют в сельском хозяйстве в качестве минеральных удобрений, поскольку калий наряду с азотом и фосфором — один из важнейших элементов, необходимых для повышения урожайности. Поэтому развитие калийной промышленности тесно связано с уровнем развития сельского хозяйства.

Минеральные удобрения начали применять интенсивно только в последние сто лет. В 1840 г. вышла книга Ю. Либиха «Химия в приложении к земледелию и физиологии растения», в которой было показано большое значение калия и фосфора для жизни растений. Несколько позднее (1857) была установлена важная роль в физиологии растений также соединений азота. С 1861 г. началась эксплуатация залежей чилийской селитры и калийных солей в Германии.

Мировая практика земледелия показала высокую эффективность применения минеральных удобрений, поэтому производство их во всем мире непрерывно росло. Особенно бурными темпами развивалась туковая промышленность после второй мировой войны. В настоящее время промышленность минеральных удобрений — ведущая отрасль химической промышленности.

Современное мировое потребление минеральных удобрений составляет более 40 млн. т/год (в пересчете на  $N+P_2O_5+K_2O$ ). Из этого количества на долю калийных удобрений приходится около 30%. По перспективным подсчетам потребление минеральных удобрений во всем мире к 1970 г. оценивается в 63 млн. т/год, в том числе калийных — около 20 млн. т.

По запасам сырья и объему выпускаемой продукции калийная промышленность Советского Союза в настоящее время занимает первое место в мире.

### Агротехническое значение калийных удобрений

Зеленые растения обладают специфической способностью синтезировать из углекислоты, воды и некоторых минеральных веществ сложные органические продукты.

В процессе роста растения используют различные питательные вещества, в состав которых входит большинство химических элементов, в том числе углерод, кислород, водород, азот, фосфор, сера, калий, магний, кальций, натрий, железо, марганец, бор.

Основное количество кислорода, углерода и водорода растение получает из воздуха и воды, а остальные элементы извлекает из почвенного раствора.

Значительная часть питательных элементов, израсходованных на развитие растений, в почву не возвращается, так как уносится с собранным урожаем. Количество питательных элементов, выносимых из почвы с урожаем, зависит от вида сельскохозяйственной культуры и ее урожайности (табл. 1). Кроме того, они вымываются из почвы грунтовыми водами или оказываются в форме, непригодной для усвоения растениями. Некоторые питательные элементы частично возвращаются в почву естественным путем (например, азот).

Если уменьшение питательных веществ в почве не будет компенсироваться внесением удобрений, истощение почвы приведет к снижению урожайности. Мировой практикой рационального ведения сельского хозяйства доказано, что внесение в почву минеральных удобрений — одно из важнейших агротехнических мероприятий, обеспечивающих получение высоких и стабильных урожаев.

Таблица 1

Вынос основных питательных элементов из почвы с урожаем

Культура	Урожай, ц/га	Вынос вещества, кг/га		
		N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O
Зерновые	15—20	40—60	20—25	40—60
Зерновые	25—30	85—100	30—40	60—90
Картофель	200—250	100—125	40—50	140—230
Сахарная свекла	400—500	180—250	55—80	250—300
Лен (солома)	20—30	30—45	15—20	25—40
Клевер (сено)	50—60	100—120	30—40	60—90
Капуста	600	200	79	260
Морковь	300	95	40	150
Репа	400	160	75	370

Особо важную роль в минеральном питании растений играют азот, фосфор и калий. Поэтому химические вещества, содержащие указанные элементы в усвояемой растениями форме, являются наиболее распространенными минеральными удобрениями.

Количество удобрений, вносимых на 1 га посевных площадей, зависит от ряда факторов (вид культуры, тип почвы, климатические условия и т. д.) и изменяется в следующих пределах: азотных — 30—150 кг N, фосфорных — 45—120 кг P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, калийных — 40—200 кг K<sub>2</sub>O.

Применение удобрений не только увеличивает урожай, но и улучшает качество сельскохозяйственной продукции.

Рассмотрим теперь агротехническое значение калийных удобрений.

Калий играет большую роль в регулировании жизненных процессов, происходящих в растении. В частности, он выполняет следующие физиологические функции: влияет на углеводный обмен, т. е. на 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, играющие важную физиологическую роль; активизирует различные ферменты; стимулирует рост молодых растений и улучшает их водный режим.

С урожаем (см. табл. 1) из почвы выносятся значительные количества калия. Это вызвано тем, что содержание калия в растениях (в пересчете на сухое вещество) составляет 4—5% (в табаке, подсолнечнике, гречихе 7—8% калия).

Различные почвы содержат неодинаковые количества калия: в глинистых почвах 3—4% K<sub>2</sub>O, в песчаных — 0,7—1,0%. Значительно беднее калием торфяные почвы (0,05% K<sub>2</sub>O и ниже).

По легкости усвоения калия растениями различают следующие формы его соединений: 1) водорастворимый калий, 2) обменный (поглощенный) калий, т. е. переходящий в почвенный раствор в результате ионообменных процессов, 3) нерастворимый калий.

К водорастворимым соединениям калия относятся нитраты, сульфаты, хлориды, карбонаты, фосфаты и гуматы калия. Наличие водорастворимого калия в почве незначительно: в среднем 10 мг на 1 кг почвы.

После водорастворимых форм источником калийного питания растений служит обменный калий. Содержание обменного калия наиболее точно характеризует степень обеспеченности почвы усвояемым калием. В черноземах и сероземах на 1 кг почвы приходится около 500 мг K<sub>2</sub>O, в суглинистых и среднеподзолистых почвах — 120—200 мг, а в подзолистых и супесчаных — 40—90 мг обменного калия.

Нерастворимые формы калия представлены в почве алюмосиликатными минералами типа ортоклаза KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

мусковита  $H_2KA_3(SiO_4)_3$ , биотита  $H_2K(Mg, Fe)_3(Al, Fe)(SiO_4)_3$  и др. Калий, входящий в состав этих минералов, лишь в незначительной степени может усваиваться растениями. В процессе выветривания, под действием углекислоты и влаги происходит частичное разложение этих минералов с образованием более растворимых соединений калия. Некоторое увеличение усвояемого растениями калия достигается также при внесении в почву солей натрия и магния, способствующих более интенсивному вытеснению калия из силикатных минералов в почвенный раствор.

Следовательно, калий частично высвобождается из труднодоступных для усвоения растениями форм и, переходя в обменную форму, пополняет запасы доступного калия. Однако в природе эти процессы протекают весьма медленно и неполно, поэтому калий, как правило, необходимо вносить в почву в виде минеральных удобрений. Особенно нуждаются в калии сахарная свекла, картофель, подсолнечник, бобовые культуры, гречиха, овощи, луговые травы, лен и конопля. У зерновых культур потребность в калии меньше.

Агрохимически правильное применение калийных удобрений зависит также от типа удобряемой почвы. Как известно, почвой называют верхний слой земной коры, обладающий плодородием. Большая часть почвы представлена кремнеземом, затем идут соединения, содержащие алюминий, железо, калий, кальций, магний и др. Органическая часть почвы состоит из гумуса, образовавшегося при разложении растительных остатков. Существует большое количество типов почв, но наиболее распространенных, имеющих сельскохозяйственное значение, насчитывается около 15. На территории СССР выделяется ряд широтных почвенных зон. В частности, в умеренном климате расположена обширная зона подзолистых почв; на участках с избыточным увлажнением развиваются болотные почвы, в поймах рек формируются пойменные почвы. В южных районах страны, в степи, находится зона черноземов.

Различные виды почв содержат различное количество питательных веществ. Менее всего обеспечены калием растения на торфяно-болотных, супесчаных и пойменных почвах. Здесь внесение даже одних калийных удобрений значительно повышает урожайность. На других почвах калийные удобрения целесообразно применять совместно с азотными и фосфорными или только с последними.

В настоящее время в нашей стране калийные удобрения применяют главным образом на подзолистых почвах, в зоне выщелоченных черноземов, в районах возделывания картофеля и сахарной свеклы. Следовательно, наибольший эффект от применения калийных удобрений можно получить в нечерноземной области (Центральная нечерноземная зона, Север и Северо-Запад РСФСР, Бе-



лоруссия, Прибалтика, северные и западные районы Украины), а также в свеклосеющих районах Советского Союза.

С внесением калийных удобрений при благоприятных условиях были получены следующие прибавки товарной продукции (на 1 кг  $K_2O$ ): сахарной свеклы — 40 кг, картофеля — 35, зерна — 8, сена бобовых трав — 33, льноволокна — 0,4 кг. Кроме того, при достаточной обеспеченности растений калием повышается их зимостойкость, засухоустойчивость, устойчивость к болезням; овощи и плоды, полученные с удобренных участков, значительно лучше переносят хранение и транспортировку.

При внесении в почву в качестве калийных удобрений, например, хлористого калия или смешанных калийных солей туда неизбежно попадают натрий, магний и хлор. )

Присутствие натрия в почве иногда бывает полезно для растений. Сильно отзываются на натрий все виды свеклы, шпинат, салат. При внесении умеренных доз калия положительно реагируют на натрий капуста, брюква, турнепс, лен, люпин, хлопчатник, люцерна, овес. Считают, что эти растения лучше используют калий, когда в почву одновременно вносится натрий.

Хлор в малых дозах также положительно влияет на урожай. Установлено, что хлор быстро поступает в растения, но излишнее накопление его неблагоприятно сказывается на некоторых физиологических процессах, вследствие чего снижается качество продукции. Особенно чувствительны к повышенному содержанию хлора в почве картофель, табак, виноград, цитрусовые, лен, гречиха, люпин. Более выносливы к хлору сахарная свекла и хлопчатник. Обильное поступление хлора в растения вызывает ослабление зеленой окраски листьев вследствие уменьшения в них содержания хлорофилла. Хлорсодержащие калийные удобрения снижают крахмалистость картофеля.

Установлено, что хлор легко вымывается из почвы, в то время как калий задерживается почвой в виде обменного калия. Поэтому применение хлорсодержащих калийных удобрений на песчаных почвах, где хлор легко вымывается, ослабляет его вредное влияние.

Внесение магния в почву благоприятно сказывается на урожае картофеля и сахарной свеклы. Кроме того, наличие магния в минеральных удобрениях ослабляет вредное влияние хлора.

В заключение необходимо указать, что на извлечение растениями из почвы минеральных веществ, в том числе калия, большое влияние оказывает кислотность почв. Повышенная кислотность ухудшает микробиологические процессы в почве и снижает ее биологическую активность. С повышением кислотности почвы снижается степень извлечения минеральных питательных веществ растениями, особенно азотных, затем фосфорных и в меньшей мере

калийных. Устранение вредного действия повышенной кислотности обычно достигается известкованием почв.

Знание поведения различных минеральных удобрений в почве, а также влияния их на урожай позволяет сознательно подходить к получению и применению тех или иных форм минеральных удобрений.

### Сырьевая база калийной промышленности

Калий принадлежит к весьма распространенным химическим элементам. По содержанию в земной коре (около 2%) он уступает только кислороду, кремнию, алюминию, железу, кальцию и натрию.

Калий входит в состав алюмосиликатов, слагающих многие породы, полевых шпатов, гранитов, лейцитов, гнейсов, твердых ископаемых солевых отложений, а также рассолов морского и континентального происхождения. Основные, наиболее распространенные калийсодержащие минералы следующие: сильвин  $KCl$ , карналлит  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , лангбейнит  $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ , каинит  $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ , шенит  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ , глазерит  $K_2SO_4 \times Na_2SO_4$ , полигалит  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , алуниит  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$ . К алюмосиликатам, содержащим калий, следует отнести: ортоклаз  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ , мусковит  $K_2O \times 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ , нефелин  $(K, Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , лейцит  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ .

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

В странах, где отсутствуют залежи твердых ископаемых природных калийных солей, калий извлекают из рассолов озер и морской воды. Источником калия может служить также природная калийная селитра, однако она встречается крайне редко и не имеет промышленного значения. Нерастворимые или трудно растворимые в воде минералы непосредственно в качестве калийного сырья пока не используются, но при переработке на глинозем таких минералов, как алуниит и нефелин, в качестве побочных продуктов получают ценные соли — сульфат и карбонат калия. Основные калийные руды, из которых получают преобладающее количество калийной продукции, — это сильвиниты, представляющие механическую смесь сросшихся кристаллов сильвина  $KCl$  и галита  $NaCl$ . В сильвинитах различных месторождений в качестве примесей содержатся ангидрит, карбонаты кальция и магния и глинистые вещества. Встречаются сильвиниты с прожилками карналлита или смесь сильвинита с карналлитом.

Крупные залежи калийных солей известны в Советском Союзе, Германии, Канаде, Франции, Испании, США. Достоверные запасы

Таблица 2

Запасы калийных руд  
(по состоянию на 1/1 1963 г.)

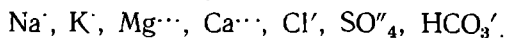
Страны	Мли. т $K_2O$		
	общие	достоверные	достоверные, %
Советский Союз	34 000	28 500	81,1
Вся Германия	20 000	2500	7,1
Израиль, Иордания	1800	1800	5,1
Канада	15 900	1600	4,5
Франция	300	300	0,9
Испания	450	270	0,8
США	360	100	0,3
Англия	127	40	0,1
Эфиопия	30	30	0,1
Италия	25	10	—
Швеция	4	4	—

калийных солей во всем мире по состоянию на январь 1963 г. исчисляются в размере 35 млрд. т  $K_2O$  (табл. 2). Из этих запасов на долю Советского Союза приходится 28,5 млрд. т  $K_2O$ .

Существуют две теории образования залежей калийных месторождений — континентальная и лагунная.

По континентальной теории соляные месторождения образовались за счет выщелачивания легко растворимых солей из осадочных горных пород. Затем эти растворы скапливались в закрытых котлованах и при их испарении происходило образование залежей солей.

По лагунной теории, которая в настоящее время получила наибольшее признание, залежи растворимых солей образовались в результате их кристаллизации при испарении морской воды. В морской воде содержатся различные ионы и в том числе



Содержание солей в воде океана и морей (табл. 3) изменяется в широких пределах (от 3,6 до 1,0%), а содержание хлористого калия — от 0,07 до 0,02%.

Уникальными с точки зрения содержания калия являются воды Мертвого моря (Аравийский полуостров). Длина Мертвого моря — 75 км, ширина — 15 км. Глубина соляного рассола составляет немного более 300 м; он содержит до 3%  $K_2O$ . Запасы калия в Мертвом море оцениваются в 1088—1814 млн. т  $K_2O$ .

Таблица 3

Солевой состав воды океана, некоторых морей и соляных водоемов, вес. %

Источник воды	Ca (HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	KCl	NaCl	Сумма солей
Океан	0,02	0,12	0,22	0,33	0,07	2,80	3,56
Средиземное море	0,02	0,13	0,24	0,31	0,05	2,84	3,63
Черное море	0,03	0,06	0,12	0,16	0,04	1,45	1,87
Каспийское море	—	0,09	0,31	0,06	0,02	0,81	1,29
Аральское море	0,02	0,15	0,26	0,01	0,02	0,56	1,03
Сивашский залив (южная часть)	0,02	0,38	0,86	1,14	0,27	9,61	12,30
Сакское озеро	0,03	0,31	0,94	1,94	0,36	7,76	11,36

В рапе некоторых континентальных озер также обнаружено относительно высокое содержание калия. К таким озерам относятся Серлс (США) и Индер (СССР). Эти озера сухие. Рассолы пропитывают в них пористые соляные отложения. Пласты солей озера Серлс состоят главным образом из галита, глазерита ( $nK_2SO_4 \times mNa_2SO_4$ ), троны ( $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ ) и борных минералов ( $Na_2B_4O_7$ ) (табл. 4).

Сведения о составе насыщенных растворов солей, а также данные табл. 3 позволяют сделать вывод, что для кристаллизации из морской воды хлористого натрия и других солей необходимо, чтобы их концентрация увеличилась в 10—30 раз. Согласно лагунной теории, такие условия возникали при усиленном испарении воды из закрытых морских бассейнов или лагун, отделенных от моря отмелью (барром).

При ограниченном притоке морской воды в лагуну и ее интенсивном испарении происходила кристаллизация солей из насыщенного раствора. Последовательность выпадения солей в осадок определялась геохимическими, гидрогеологическими, климатическими и другими факторами. В осадок сначала выпадают трудно растворимые соли, например карбонаты кальция и магния, образующие в результате осаждения слои известняка, доломита и мергелистых глин, затем отлагаются гипс и ангидрит. Дальнейшее испарение воды приводит к осаждению хлористого натрия, а затем смеси хлористого натрия и хлористого калия (сильвинита). Далее, по мере концентрирования рассола могут выпадать такие соли, как кайнит, кизерит и наконец наиболее растворимые соли — кариалит, бишофит.

В результате обмеления лагуны связь ее с открытым морем прекращается, вода полностью испаряется и образовавшийся пласт солей заносится глинистыми отложениями.

Таблица 4

Таблица 5

**Состав рапы озера Серлс, выкачиваемой из различных пластов, вес. %**

Компоненты рапы	Пласт	
	верхний	нижний
Хлористый калий	5,02	2,94
Хлористый натрий	16,06	15,51
Сульфат натрия	6,75	6,56
Карбонат натрия	4,80	6,78
Бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	1,63	1,96
Бромистый калий	0,12	0,08
Соединения лития ( $\text{LiO}_2$ )	0,02	0,01

**Возраст важнейших месторождений калийных солей**

Месторождение	Время образования
Старобинское (СССР)	Девонский период
Стасфуртское (Германия)	Пермский период, верхний отдел
Верхнекамское, Прикаспийское (СССР)	Пермский период, нижний отдел
Карлсбадское (США)	То же
Гаурдакское (СССР)	Юрский период
Предкарпатское (СССР)	Третичный период
Эльзасское (Франция)	То же

Описанная нормальная последовательность отложения солей могла нарушаться. Так, при внезапном поступлении в лагуну больших количеств морской воды (например, вследствие размыва отдели) и последующем ее испарении поверх ранее выпавшего сильвинита мог снова отложиться ангидрит, галит и новые пласты сильвинита.

Помимо первичных отложений, встречаются и другие типы отложений, происхождение которых связано с проникновением в соляную толщу небольших количеств пресной воды.

Наконец, в каждом соляном месторождении встречаются различные остаточные образования (в виде гипсов, суглинков), возникшие в результате выщелачивания и разрушения первичных соляных отложений.

Залежи растворимых минеральных солей возникли на протяжении многих геологических периодов жизни Земли.

Важнейшие из известных месторождений калийных солей образовались в девонский и особенно пермский периоды палеозойской эры (табл. 5). Другие месторождения калийных солей возникли в более позднее время — юрский (мезозойская эра) и третичный (неозойская эра) периоды.

### **Характеристика важнейших месторождений калийных руд**

Главнейшие месторождения калийных солей в Советском Союзе — это Верхнекамское (Средний Урал), Предкарпатское (Западная Украина), Старобинское, Копаткевичско-Петриковское (Белоруссия), Гаурдакское (Туркмения), Жилианское (Казахстан).

Впервые на территории СССР калийные породы были обнаружены в 1925 г. у г. Соликамска. О наличии калийных солей в этом районе указывал акад. Н. С. Курнаков еще в 1915—1917 гг. Этими работами было положено начало геологического изучения и промышленного освоения крупнейшего в мире Верхнекамского месторождения калийных солей (площадь около 2000 км<sup>2</sup>). Благодаря сравнительной чистоте и неглубокому залеганию (90—

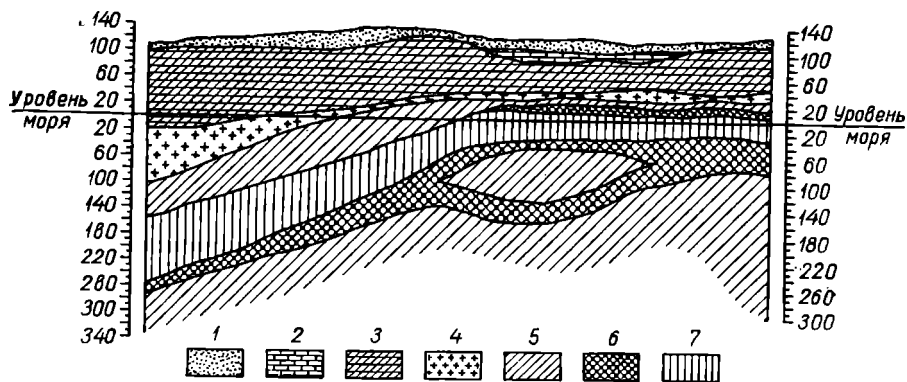


Рис. 1. Схематический геологический разрез Верхнекамского месторождения калийных солей:

1 — наносный слой; 2 — известняки; 3 — глыны; 4 — ангидрид; 5 — каменная соль; 6 — сильвинитовая порода; 7 — карналлитовая порода.

220 м) мощных пластов сильвинита и карналлита это месторождение относится к наиболее значительным калийным месторождениям мира. Его запасы исчисляются в 24 млрд. т  $K_2O$  и относятся к разряду калийно-магниевых солей хлоридного типа.

В толще калийных солей выделяются две зоны: карналлитовая и сильвинитовая (рис. 1). Карналлитовая зона мощностью 70—100 м сложена чередующимися слоями карналлитовых солей, пестрых сильвинитов и каменной соли. В этой зоне насчитывается девять пластов калийных солей, разделяемых прослоями каменной соли. Верхняя часть зоны сложена в основном карналлитовой породой, в средней части наблюдается смена карналлитовой породы пестрым сильвинитом, нижняя часть зоны в западной части месторождения сложена карналлитом и смешанными солями, замещаемыми к востоку сильвинитом и каменной солью. Под карналлитовой зоной лежит основная сильвинитовая зона, средняя мощность которой достигает 30 м. Эта зона включает четыре пласта, состоящих из перемежающихся слоев сильвинита и каменной соли. Верхний горизонт сильвинитовой зоны состоит из пестрого сильвинита — смеси кристаллов молочно-белого сильвина с серыми, голубыми и синими кристаллами галита. Под пестрым сильвинитом

залегает горизонт красного сильвинита — смеси сургучно-красного сильвина с голубой и серой каменной солью. Под сильвинитовой зоной залегает мощный пласт каменной соли.

На Верхнекамском месторождении в настоящее время эксплуатируют три рабочих пласта: сильвинитовый Красный II мощностью 6—8 м, сильвинитовый АБ мощностью 2,5—3 м, состоящий из двух пачек — полосчатой А и пестрой Б, и карналлитовый. Имеется также два нерабочих пласта — Красный I и Красный III, расположенных выше и ниже пласта Красный II (рис. 2).

Содержание  $KCl$  в добываемом сильвините составляет 23—30%,  $NaCl$  — 65—75%, нерастворимого в воде остатка — 0,5—3%. Карналлитовая порода содержит в среднем 20,8%  $KCl$ , 24,6%  $MgCl_2$ , 26,0%  $NaCl$  и до 1,5% н. о.

Для геологического строения некоторых сильвинитовых пластов этого, как и ряда других месторождений Советского Союза, характерно послойное залегание высококонцентрированных по  $KCl$  сильвинитовых пачек в общем соляном массиве. Рабочие пласты разделяются прослойками каменной соли мощностью 3—6 м и тонкими пластами сильвинита мощностью 0,5—1,6 м, что позволяет применять механические методы селективной выемки полезного вещества и новые механические методы облагораживания и обогащения таких руд.

Верхнекамское месторождение калийных солей успешно эксплуатируется более 36 лет и играет важную роль в развитии сельского хозяйства нашей страны.

Уже несколько десятков лет разрабатывается Предкарпатское месторождение с главными районами залегания калийных руд — Калушским, Стебниковским, Голыньским и Дом-

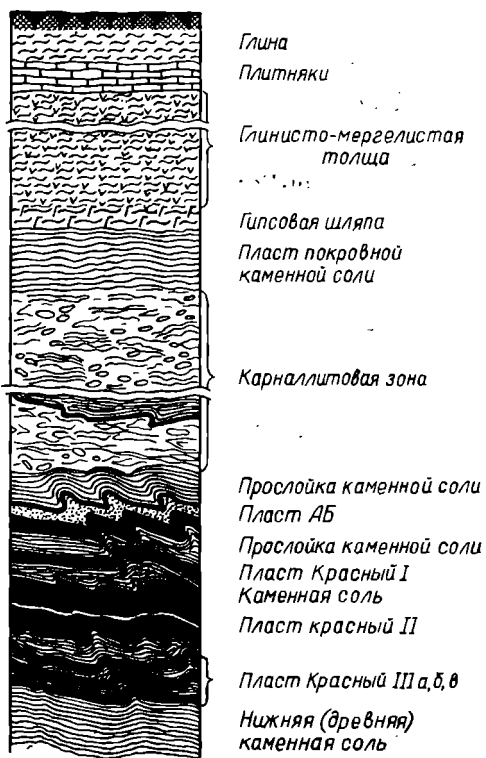


Рис. 2. Геологический разрез калийной зоны Верхнекамского месторождения калийных солей (в районе г. Соликамска).

бровским. Залежи калийных солей этого месторождения, образующие в соленосной толще пластовые линзы, отличаются сложным минералогическим составом. Основные калийные минералы здесь — сильвин, карналлит, каинит, лангбейнит, шенит и полигалит. Следовательно, это месторождение калийных солей хлоридно-сульфатного типа.

Для Калуш-Гольиньского района характерны две основные группы калийных залежей: сульфатно-хлоридные и хлоридные. Сульфатно-хлоридные залежи представлены лангбейнито-каинитовой породой с содержанием 9—11%  $K_2O$  и 9—14% нерастворимого остатка.

В Стебниковском и Домбровском районах преобладают слои лангбейнит-каинитовой породы, а также каинитовой и лангбейнитовой пород, причем содержание лангбейнита в последней изменяется в широких пределах.

Большинство из известных ранее сильвинитовых линз Калушского района уже выработаны или дорабатываются, поэтому в Предкарпатье ведутся поисковые работы и геологическая разведка с целью изыскания сырьевой базы для новых калийных комбинатов.

В последние годы интенсивно осваивается крупнейшее в Европе Старобинское месторождение (Белоруссия).

Месторождение было открыто в 1948 г. при бурении структурной скважины у д. Чижевичи. В течение 1949—1960 гг. при детальной разведке месторождения обнаружены крупные залежи калийных солей в виде слоев и прослоев различной мощности. Соленосные отложения распространены почти на всей площади Припятского прогиба.

В настоящее время на площади более 250 км<sup>2</sup> в разрезе соленосной толщи обнаружено четыре горизонта сильвинитов, из которых пока эксплуатируются два (рис. 3).

Установлено, что балансовые запасы калийных солей Старобинского месторождения составляют 3,5—4,5 млрд. т, а общие перспективные — более 10 млрд. т.

В пределах месторождения уже работают два рудника и при них два калийных комбината; приступили к проходке шахты на третьем калийном руднике и закончена разведка четвертого шахтного поля.

Добыча руды на Старобинском месторождении осуществляется из второго и третьего калийных горизонтов (рис. 3, 4).

Второй калийный горизонт распространен на площади около 250 км<sup>2</sup> и залегает на глубине 360 м. Средняя мощность его 2,8 м. Второй калийный горизонт на всей площади состоит из трех прослоев (см. рис. 4). Верхний и нижний прослои представлены богатым сильвинитом, а средний — каменной солью, содержащей незначительное количество сильвина. В сильвинитовых прослоях от 30 до 42%  $KCl$ .



Как в прослоях сильвинита, так и в прослоях каменной соли имеются тонкие прослойки карбонатно-глинистого материала (нерастворимого остатка). Содержание его на шахтных полях I, II и III калийных комбинатов составляет соответственно 4; 7 и 10%. Примеси карналлита невелики: 0,1—0,3%. Содержание хлористого калия в руде, добытой со второго горизонта, по шахтным полям комбинатов изменяется от 29% (I комбинат) до 26% (II комбинат).

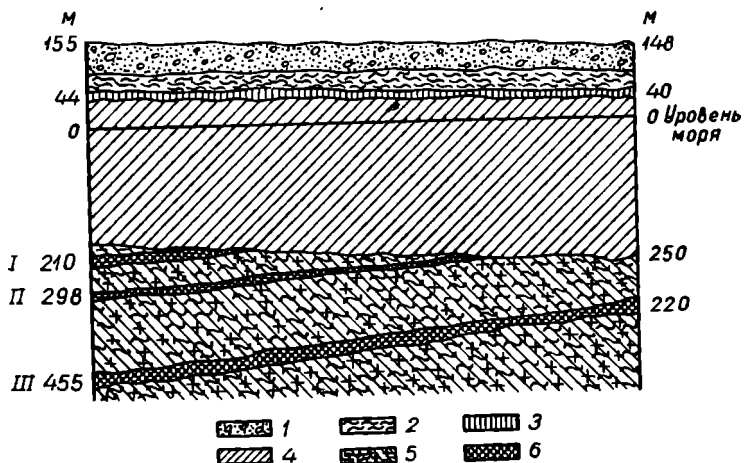


Рис. 3. Схематический геологический разрез Старобинского месторождения калийных солей:

калийные горизонты: I — первый; II — второй; III — третий. Отложения: I — четвертичные; 2 — третичные; 3 — верхнемеловые; 4 — верхнедевонские; 5 — вмещающие породы (глины, мергели, доломитизированные песчаники с прослойками каменной соли); 6 — зоны калийных солей.

Третий горизонт калийных солей распространен на площади более 350 км<sup>2</sup> и отличается значительно большей мощностью, чем второй. На всем протяжении он также состоит из трех прослоев. Верхний прослой сложен бедным сильвинитом, средний — глинистой карналлитом-сильвинитовой породой и нижний — богатым сильвинитом. Промышленное значение имеет нижний сильвинитовый прослой. Мощность его — 7,5 м, содержание KCl—16—25%, нерастворимого остатка — 5—12% (табл. 6).

Продолжаясь в районе Старобинского месторождения разведочные работы позволяют надеяться, что здесь могут быть открыты новые горизонты калийных солей со значительными запасами и благоприятными горнотехническими условиями залегания.

Давая общую оценку Старобинскому месторождению калийных солей, необходимо подчеркнуть следующее. Это крупное мес-

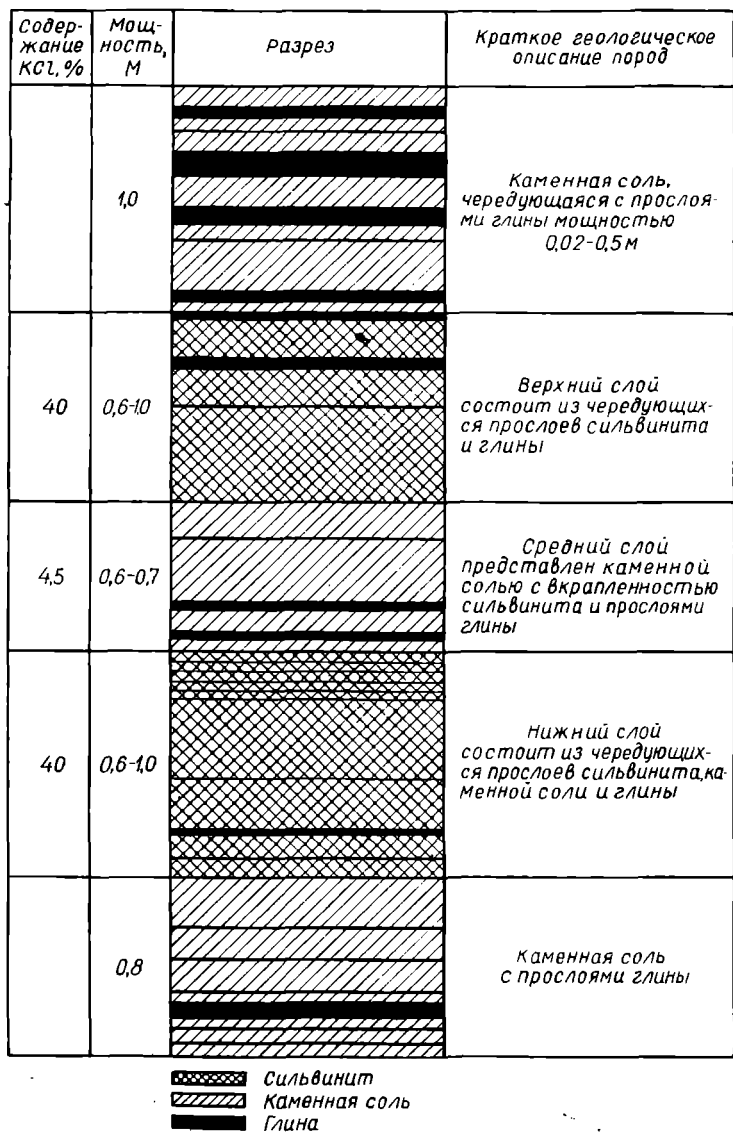


Рис. 4. Геологический разрез второго калийного горизонта Старобинского месторождения калийных солей.

Характер залегания и характеристика калийных горизонтов Старобинского месторождения

Горизонт	Площадь, км <sup>2</sup>	Среднее расстояние между соседними горизонтами, м	Мощность горизонта, м		Глубина залегания, м	Содержание, %			
			от — до	средняя		КСI		н. о.	
						от—до	среднее	от—до	среднее
I	100	66,5	1,7—8,2	4,8	352—617	3—30	23	12—35	13
II	250	160,5	1,9—4,4	2,8	360—698	4,5—40	28	4—10	5
III	350	167,0	16,0—27,9	20,5	353—837	10—30	26	6—22	9
IV	—	—	6,8—38,6	21,0	604—888	12—30	20	8—25	12

торожение расположено в центре потребления калийных удобрений; соленосные горизонты по своей мощности и особенностям строения выдержаны и залегают спокойно (угол падения 2—3°). Условия разработки месторождения в гидрогеологическом отношении также весьма благоприятны, так как отсутствие обводненного контакта между покровными породами и соленосной толщей исключает возможность попадания в шахту воды.

Однако руды Старобинского месторождения относительно бедны, содержание нерастворимого остатка в виде глинисто-карбонатных пород достигает в них 10—12%, что крайне осложняет технологию их обогащения. Условия добычи руды на Старобинском месторождении сложнее, чем на Верхнекамском. Все эти обстоятельства, очевидно, будут приводить к повышению себестоимости калийных удобрений и несколько сдерживать расширение их производства в Белоруссии.

Большие разведочные работы проводились в Средней Азии и в пределах юго-западных отрогов Гиссарского хребта. Здесь разведаны Тюбе-Гатанское (Узбекская ССР), Гаурдакское и Карлюкское (Туркменская ССР) месторождения калийных солей. В первых двух месторождениях промышленный интерес представляют сильвиниты, в последнем — более сложный комплекс сильвинитов и карналлитовых пород.

Огромные запасы разнообразных по своему минералогическому составу калийных пород сосредоточены в соляной толще Прикаспийской впадины. Предполагается начать добычу на Жиланском месторождении полигалитовых пород около г. Актюбинска. Месторождение представлено двумя калийными горизонтами. Нижний горизонт состоит из трех пачек полигалита общей мощностью 25—37 м, а верхний — двумя пачками сильвинита мощностью 10—20 м. В полигалите содержится 10—11% K<sub>2</sub>O, в сильвините 19—21% K<sub>2</sub>O (30—33% KCl). Строение пластов сложное, и мощность их неодинакова; местами имеются разрывы, расщепления пласта и другие нарушения.

Мощные залежи каменной и калийной солей вскрыты буровыми скважинами в районе Ухты. Горизонт калийных солей, состоящий из нескольких пластов, подстилается каменной солью мощностью до 170 м. Поисковым бурением обнаружены калийные соли также в Донецком бассейне.

Таким образом, в недрах нашей страны сосредоточены огромные запасы калийного сырья. Это надежная база для дальнейшего расширения действующих и строительства новых калийных предприятий, которая может полностью обеспечить калием потребности сельского хозяйства и промышленности Советского Союза по крайней мере на ближайшее столетие.

Крупные промышленные месторождения калийных солей за рубежом находятся в Германии, Франции, Испании и США. В годы второй мировой войны и послевоенные годы открыты месторождения калийных солей в Англии, Канаде, Польше, Италии и Дании. Известны залежи калийных солей в Швеции, Эфиопии, Ливии, Египте и других странах, где они не имеют промышленного значения или пока не разрабатываются.

В Германии известно семь крупных месторождений калийных солей, которые залегают на глубине от 360 до 1200 м от поверхности. Залежи солей этих месторождений в отличие от многих других зарубежных месторождений наряду с хлоридами содержат сульфаты и представлены карналлитом, кизеритом, полигалитом, сильвинитами и твердой калийной солью состава: 20—28% KCl, 50—60% NaCl, 10—15% MgSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, 1,5—15% CaSO<sub>4</sub>.

Наиболее важное значение имеет Стасфуртский калийный пласт, мощность которого изменяется от 6 до 40 м. Он сложен карналлитовой породой, в состав которой входит карналлит (55%), каменная соль (26%), кизерит (17%), ангидрит и глина (2%). Реже этот пласт представлен твердой калийной солью (кизеритовым хартзалемом) состава: 55% NaCl, 24% KCl, 18% MgSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O и 3% CaSO<sub>4</sub>.

В Канаде крупное месторождение калийных солей впервые было открыто в 1943 г. в провинции Саскачеван. Калийные минералы этого месторождения, преимущественно сильвинит и карналлит, залегают на глубине 900—1200 м. Калийные пласты отличаются относительно большой мощностью и высоким содержанием калия; мощность пластов в среднем 3 м, а содержание K<sub>2</sub>O в них изменяется от 20 до 38%. В добываемой руде в среднем содержится 26% K<sub>2</sub>O, а нерастворимого остатка — от 1 до 8%.

Породы, покрывающие соленосную толщу Саскачеванского месторождения, отличаются обильной водоносностью, среди них развиты мощные пльвуны. Несмотря на неблагоприятные горно-технические условия разработки, в 1952 г. начато промышленное освоение этого бассейна, что позволит Канаде в ближайшие годы довести производство калийных удобрений до 2—3 млн. т K<sub>2</sub>O/год.

Во Франции и калийные руды сосредоточены в районе г. Мюлузы (Эльзасс). Калийная залежь представлена двумя пластами сильвинита. Верхний пласт (мощностью до 2 м) наиболее богатый, в нем содержится 30%  $K_2O$ . Нижний пласт отличается большей мощностью (3,5—5 м), однако содержание  $K_2O$  в руде этого пласта более низкое (15—25%). Среднее содержание нерастворимого осадка в руде (включая  $CaSO_4$ ) составляет 12%.

Значительными ресурсами калийного сырья располагает Испания. В районе Барселоны калийные соли залегают на глубине 600 м и представлены сильвинитом и карналлитом (14,5%  $K_2O$ ). В последнее время начата разработка калийных солей в Наварре, где основной сильвинитовый пласт мощностью 3 м содержит 22%  $K_2O$ .

В США наиболее крупные залежи калийных солей находятся в районе Карлсбада (штат Нью-Мексико). В этом бассейне сильвинит, лангбейнит и некоторое количество карналлита залегают на глубине 195—750 м. Лангбейнит добывают на глубине 250 м, а сильвинит — в различных пластах на глубине от 270 до 540 м. Мощность пласта, сложенного сильвинитом, изменяется от 1,2 до 3,6 м, а содержание калия в нем составляет 18—25%  $K_2O$ .

Некоторое количество калийных солей в США получают также из рапы озера Серлс (штат Калифорния) и болота Солдаро (штат Юта).

В Италии и основные залежи калийных солей представлены каинитом, содержащим около 12%  $K_2O$  (о. Сицилия). Калийные минералы залегают на глубине 300—540 м. Несколько лет назад на базе этих залежей было начато производство сульфата калия.

Крупные залежи калийных солей открыты на западе Польши, в районе Клодавы. Представлены они смесью карналлита (47%), кизерита (12%), галита (40%) и ангидрита с глиной (1%). Глубина залегания солей 600 м, в руде содержится в среднем 9%  $K_2O$ .

### Вещественный состав калийных руд Советского Союза

Экономически эффективная переработка природных калийных руд возможна лишь при детальном изучении их вещественного состава и разработке на этой основе рациональных методов комплексного использования сырья.

Сырьем для калийной промышленности Советского Союза в настоящее время в основном служат калийные руды Верхнекамского и Старобинского месторождений.

В рудах этих месторождений, кроме основного и ценного компонента — хлористого калия, содержатся хлористый натрий, карналлит, глинистый и нерастворимый в воде остаток, бром, иод, рубидий, медь, цинк и другие компоненты (табл. 7).

Таблица 7

**Средний состав сильвинитовых руд  
Советского Союза (1966 г.)\*, %**

Месторождение	KCl	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	н. о.	H <sub>2</sub> O
Верхнекамское	25,5	68,3	0,3	1,9	2,3	0,6
Старобинское	22,2	67,8	1,4	1,6	6,7	0,6

\* Возможны отклонения содержания отдельных компонентов от средних величин в пределах  $\pm 15\%$  (относительных).

Галит NaCl — доминирующий компонент соляных пород, и содержание его в добываемых сильвинитовых рудах изменяется от 65 до 75%. Хлористый магний в сильвинитовой руде входит в состав карналлита.

Галит в соляных породах окрашен в различные цвета: в серый (до черного), красный, коричневый, желтый, синий, фиолетовый. Серая окраска обусловлена примесью глинистых частиц, а красная и желтая — примесью соединений железа.

Сильвин KCl в калийных рудах Советского Союза встречается в виде молочно-белых кристаллов, чаще он имеет янтарно-желтую окраску и все оттенки красно-бурых тонов. Кристаллы карналлита содержатся в виде разностей от полупрозрачного до желтого и красно-бурого цвета.

В отличие от калийных руд других месторождений для руд Старобинского месторождения характерно повышенное (2,7—18%) содержание карбонатно-глинистых включений. Природа указанного нерастворимого остатка оказывает существенное влияние на технологию переработки калийных солей, поэтому знание его вещественного и гранулометрического составов имеет большое значение.

Гранулометрический анализ нерастворимого остатка, проведенный в водной среде и насыщенных растворах хлористого калия и натрия, показал, что остаток относится к полидисперсным системам: большая часть его (40—60%) представлена фракцией  $-0,01 + 0,001$  мм; количество глинистой фракции с размером частиц меньше 0,001 мм составляет 18—20%. Химический анализ (табл. 8) нерастворимого остатка показал, что составляющие его породы всегда содержат карбонаты; они преимущественно доломитовые и относятся к доломитовым мергелям и глинам; иногда встречаются разности с избытком кальцита.

Бром — постоянный элемент всех солевых месторождений, так как входит в состав морской воды и при ее концентрировании рас-

Таблица 8

Валовой состав нерастворимого остатка Старобинского месторождения, вес. %

Глубина отбора пробы, м	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>
460	38,5	10,8	4,4	0,7	15,3	6,3	0,7	17,7
500	38,4	11,0	4,9	0,7	16,0	7,2	3,6	12,4
507	37,9	10,6	4,4	0,8	17,8	6,6	0,8	15,4
533	45,5	13,0	4,6	0,9	9,4	6,5	0,1	12,8
720	39,3	12,4	4,6	0,9	10,4	8,9	2,4	17,6

пределяется соответствующим образом между рассолом и выпадающими в осадок твердыми фазами. Галит, как правило, содержит бром в незначительном количестве, тогда как сильвин и особенно карналлит имеют его в своем составе в повышенных количествах. Причем в этих минералах бром изоморфно замещает хлор. Содержание брома в сильвинитовых рудах Верхнекамского месторождения изменяется от 0,04 до 0,08%, а в карналлитовых — от 0,06 до 0,15%. В чистом галите этого месторождения обнаружено менее 0,016% брома.

В галитовых породах Старобинского месторождения содержание брома изменяется от 0,004 до 0,03%, а в сильвинитовых рудах обнаружено 0,05% брома, в то время как в образцах карналлита его 0,17%.

Несколько повышенное содержание брома в карналлитах Старобинского месторождения частично связано с повышенным содержанием в них карбонатно-глинистого материала, который может адсорбировать бром. Найдено, что зависимость содержания брома от количества нерастворимого остатка имеет линейный характер — с увеличением содержания нерастворимого остатка возрастает и количество брома.

В рудах Верхнекамского и Старобинского месторождений, как правило, наблюдаются лишь следы иода. Например, отношение I:Br в рассолах Соликамской химической фабрики составляет 1:80—120.

Калийные руды описываемых месторождений исследовались также на содержание других элементов и в первую очередь тех, которые имеют важное значение в народном хозяйстве.

Содержание цинка и меди оказывается ниже спектральной чувствительности, причем содержание меди несколько повышается с увеличением в рудах глинисто-карбонатной породы.

Содержание лития изменяется в пределах  $1,1 \cdot 10^{-4}$ — $5,5 \cdot 10^{-3}\%$ ,

рубидия —  $8,5 \cdot 10^{-4}$ — $7,2 \cdot 10^{-3}\%$ . Причем содержание этих элементов также повышено в карбонатно-глинистом веществе.

Был проведен также качественный спектральный анализ нерастворимых остатков и солевых проб на содержание вольфрама, молибдена, бериллия, германия, ниобия, тантала и гафния. В пределах чувствительности спектрального метода этих элементов обнаружить не удалось.

Содержание иттрия, иттербия, лантана и церия в солевых минералах Старобинского месторождения сравнимо с содержанием этих элементов в почвах.

При разработке месторождений калийных солей наблюдается также выделение различных газов.

Найдено, что газы в солях находятся в двух формах: микрогазоносной, обусловленной наличием газов в кристаллах солей, и макрогазоносной, связанной с нахождением относительно больших количеств газов в макротрещинах, кавернах и различного рода полостях соленосных толщ. В состав выделяющихся газов входят водород, метан, некоторые предельные углеводороды, сероводород, двуокись углерода, азот и др.

### Ассортимент калийных удобрений

Около 94% используемого сельским хозяйством в качестве удобрений калия приходится на долю хлористого калия. С этой же целью применяют также различные смеси на основе хлористого калия (смешанные соли): сульфат калия, калимагнезию, сырые растворимые калийные руды, некоторые промышленные отходы, содержащие калий (например, цементную пыль, «электролит» и др.). Нитрат, карбонат и метафосфат калия используются в качестве удобрений пока в небольших количествах (из-за высокой стоимости этих солей).

Дадим краткую характеристику некоторым калийным удобрениям.

В большинстве стран в качестве удобрения применяют соль, содержащую 92—95%  $KCl$  (58,1—60%  $K_2O$ ). Обычно хлористый калий выпускают в виде порошкообразного продукта, полученного флотационным или галургическим методом, с диаметром частиц соответственно менее 0,75 и 0,15 мм. Хлористый калий, получаемый флотационным методом, обычно имеет окраску от розовой до красной. Продукт, полученный галургическим методом, белый. Иногда для снижения слеживаемости в него вводят небольшое количество жирных аминов. Кроме мелкокристаллического продукта, выпускают также крупнокристаллический (0,42—1,6 мм) и гранулированный (0,17—3,3 мм)  $KCl$ .



Для сахарной свеклы и других растений, нуждающихся в натрии, готовят смешанные соли, которые получают механическим смешиванием концентрированного хлористого калия с сырыми калийными солями (обычно с сильвинитом или каинитом). Смешанные соли содержат от 30 до 40%  $K_2O$ .

При электролизе карналлита в качестве побочного продукта получают так называемый «электролит», который после измельчения представляет собой порошок следующего состава: 32%  $K_2O$ , 8%  $MgO$ , 50%  $Cl$ .

В качестве местных калийных удобрений иногда используют сырые калийные руды (обычно сильвинит и каинит). Для этого калийные руды подвергают помолу. Остаток на сите частиц размером свыше 5 мм должен быть не более 10%. Сырые калийные соли, полученные на основе сильвинитовой руды, содержат 12—20%  $K_2O$ , 35—40%  $Na_2O$  и до 10% нерастворимого остатка. В сырых калийных солях из каинитовой руды — до 12%  $K_2O$  и 7—10%  $MgO$ . Производство сырых калийных солей и получение на их базе смешанных солей в последнее время во всем мире имеет тенденцию к сокращению. Основная причина этого — наличие в них большого количества балласта в виде хлора, что приводит к снижению эффективности таких удобрений, к их удорожанию за счет увеличения расходов на транспортировку, хранение и внесение в почву.

В последние годы возрос спрос сельского хозяйства на бесхлорные калийные удобрения для применения под хлорофобные культуры. Наиболее широко в качестве таких удобрений используют сульфат калия и калимагнезию.

Сульфат калия, применяемый в качестве удобрения, содержит 46—52%  $K_2O$ . Продукт не гигроскопичен и не слеживается. В некоторых случаях сульфат калия выпускают в гранулированном виде. Калимагнезия представляет собой двойную соль сульфатов калия и магния —  $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ . В качестве удобрения используют продукт, содержащий до 22%  $K_2O$ , 18%  $MgO$  и не свыше 2,5% хлора.

Дополнительным источником калия, используемым в качестве удобрения, является цементная пыль, осаждающаяся в электрофильтрах цементных печей. В сырой шихте, идущей на приготовление цемента, содержатся соединения калия (до 1%  $K_2O$ ), которые в процессе обжига в значительной степени возгоняются, а затем конденсируются на частичках цементной пыли при очистке газа в электрофильтрах. Содержание водорастворимого калия в таком продукте составляет 6—35%  $K_2O$ . Цементная пыль подмосковных заводов имеет 20—35%  $K_2O$ , 19%  $CaO$ , незначительные количества натрия, железа, магния.

Калий в цементной пыли в зависимости от вида применяемого горючего представлен либо смесью карбоната и сульфата (при использовании каменного угля), либо карбонатом (при использова-

нии природного газа). Цементная пыль очень мелкодисперсна, гигроскопична, поэтому сильно слеживается.

Эффективность разнообразных калийных удобрений определяется видом сельскохозяйственной культуры, типом почвы, а также климатическими условиями.

Для Советского Союза с его большим разнообразием климатических условий, типов почв и высеваемых культур ассортимент калийных удобрений, изготавливаемых туковой промышленностью, должен быть достаточно широким. Поэтому наряду с простыми калийными удобрениями (т. е. содержащими один питательный элемент) у нас применяют комплексные минеральные удобрения, содержащие два или три питательных элемента. Помимо сложных комплексных калийных удобрений (фосфаты калия, нитрат калия, нитрофоска), весьма распространено производство смешанных (и сложно-смешанных) удобрений, содержащих, кроме калия, азот и фосфор.

Заводы смешанных удобрений существенно различаются между собой по производительности, способам производства и ассортименту выпускаемой продукции. Как правило, они расположены между предприятиями, поставляющими основные материалы для получения тукосмесей, и районами потребления смешанных удобрений. На этих заводах получают тукосмеси с любым заданным соотношением питательных элементов, отвечающим нуждам данной почвы и культуры.

Ассортимент смешанных удобрений исчисляется сотнями марок, однако в некоторых случаях выпуск тукосмесей ограничивают несколькими десятками марок.

Пригодность того или иного исходного материала для производства смешанных удобрений определяется следующими показателями: 1) концентрацией питательного элемента, 2) стоимостью и доступностью, 3) химической формой питательного элемента (например, нитратной или аммиачной формой азота), 4) отсутствием примесей, токсичных для растений, 5) содержанием других полезных элементов, 6) влажностью, 7) гигроскопичностью, 8) возможностью реакций между отдельными компонентами смеси, 9) размером частиц, 10) влиянием на физические свойства конечного продукта.

Стараются снизить разнообразие исходных материалов, используемых для производства смешанных удобрений.

Типичные источники питания растений, применяемые при тукосмешении,— это безводный аммиак, сульфат аммония, аммиачная селитра, мочевины, аммиакаты — азотсодержащие вещества; простой и двойной суперфосфат, 75%-ная фосфорная кислота, фосфаты аммония — фосфорсодержащие вещества; хлористый калий, сульфат калия, калийная селитра — калийсодержащие вещества. Известно, что, помимо азота, фосфора и калия, которые растения

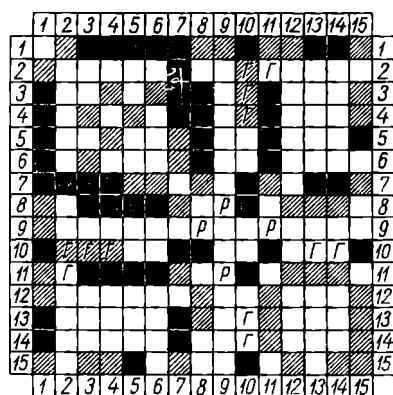
усваивают в больших количествах, важную физиологическую роль в жизнедеятельности растений играют и другие химические элементы. Элементы, присутствующие в том или ином объекте в количествах порядка сотых долей процента, условно принято называть микроэлементами. Из 65 химических элементов, которые найдены в растительных и животных организмах, к микроэлементам можно отнести около 50. В состав смешанных удобрений довольно часто включают микроэлементы: бор, железо, медь, цинк, марганец.

Порошкообразные смеси, состоящие из частичек различного размера и плотности, при встряхивании и перевозке подвержены сегрегации, т. е. расслаиванию.

С целью снижения расслаивания и пылеуноса твердые материалы, используемые для смешивания, должны быть определенного гранулометрического состава. Рекомендуют следующий гранулометрический состав материалов, применяемых для смешивания: не более 10% частиц размером более 1,7 мм (а лучше совсем без частиц); не более 25% частиц размером менее 0,2 мм; не более 10% частиц менее 0,15 мм (а лучше совсем без частиц).

При получении смешанных удобрений следует учитывать, что между отдельными компонентами смеси возможно осуществление нежелательных химических процессов, в результате которых могут происходить потеря питательных элементов (за счет улетучивания или ретроградации), а также ухудшение физических свойств удобрений. Это явление называют антагонизмом удобрений.

Прежде чем решить вопрос, смешивать или не смешивать те или иные материалы, содержащие элементы питания, пользуются различными диаграммами (рис. 5), составленными на основании теоретических соображений и экспериментальных данных.



- Можно смешивать
- Нельзя смешивать
- ▨ Смеси, в которых нежелательные процессы протекают медленно
- Г Смеси, из которых выделяются газы
- Р Смеси, в которых возможна ретроградация  $P_2O_5$

Рис. 5. Диаграмма смешивания удобрений:

1 — нитрат кальция; 2 — нитрат натрия; 3 — сульфат-нитрат аммония; 4 — калийно-аммиачная селитра; 5 — сульфат аммония; 6 — хлористый аммоний; 7 — мочевина; 8 — цианамид кальция; 9 — преципитат; 10 — суперфосфат; 11 — термофосфаты; 12 — сульфат калия; 13 — калийные соли (50%  $K_2O$ ); 14 — калийные соли (20—40%  $K_2O$ ); 15 — известняк.

Из диаграммы, представленной на рис. 5, следует, что все калийные соли можно смешивать, например, с нитратами аммония и натрия, сульфатом аммония, суперфосфатом, преципитатом.

С целью улучшения физических свойств смешанных удобрений, а также устранения сегрегации нередко смешение совмещают с грануляцией. Исторически грануляция развивалась из способа смачивания и высушивания. По этому способу различные удобрения смешивают в сухом виде и гранулируют, добавляя небольшое количество воды, которую затем удаляют в сушилке. Грануляцию (окатывание) осуществляют во вращающихся барабанах, тарельчатых грануляторах.

Гранулированный продукт обычно состоит из зерен одинакового химического состава, что обеспечивает равномерное распределение питательных элементов в почве. В этом одно из преимуществ грануляции перед механическим смешиванием сухих компонентов.

Способ смачивания и высушивания отличается большой простотой, однако этим методом получают гранулы невысокой прочности.

Наряду с производством смешанных удобрений в туковой промышленности очень широко распространены технологические схемы получения сложносмешанных удобрений. Одной из важных стадий в схемах этого типа является операция аммонизации. Для получения сложносмешанных удобрений, содержащих калий, твердые исходные материалы, например суперфосфат, хлористый калий и твердый ретур, смешивают с растворами аммиаков, аммиачной селитры, серной и фосфорной кислотами и полученную смесь обрабатывают аммиаком в барабанном аммонизаторе-грануляторе непрерывного действия. При этом происходит грануляция полутвердой смеси и частичная подсушка образующихся гранул. В большинстве случаев, однако, необходимо дополнительное высушивание гранул до влажности менее 2%. Высушенный продукт охлаждают воздухом и рассеивают. Гранулы размером 1—4 мм являются готовым продуктом. Мелкая фракция возвращается в смеситель. Полученные таким методом гранулы отличаются высокой прочностью.

Перспективный метод получения гранулированных комплексных удобрений, содержащих калий, — грануляция из плава. Таким методом могут быть получены гранулы из легкоплавких соединений, а также из смесей, дающих эвтектики с достаточно низкой температурой плавления.

Компонентами комплексных удобрений, получаемых грануляцией из плава, обычно служат аммиачная селитра, мочевины, хлористый калий, водорастворимый метафосфат калия.

Такой плав гранулируют путем разбрызгивания в цилиндрической башне. Падающие капли плава охлаждаются встречным

потоком воздуха и кристаллизуются в форме гранул размером 1—3 мм.

Кроме твердых комплексных удобрений, можно получать жидкие удобрения, содержащие калий, а также азот и фосфор. Сумма питательных веществ в полном жидком удобрении обычно не превышает 30%, что связано с растворимостью входящих в эти удобрения компонентов. Эта концентрация может быть несколько повышена, если вместо ортофосфорной применять полифосфорную кислоту, а вместо хлористого калия — поташ или едкое кали.

Другим способом повышения концентрации жидких удобрений служит введение в раствор суспензирующих добавок, в частности коллоидного раствора глины. Это предотвращает кристаллизацию солей из пересыщенных растворов.

Указанные мероприятия позволяют повысить концентрацию питательных веществ в сложных жидких удобрениях до 40%.

Применение жидких удобрений позволяет полностью механизировать их погрузку, выгрузку и внесение в почву. На внесение их в почву затрачивается, как правило, в 2—3 раза меньше труда, чем на внесение твердых удобрений. Кроме того, отпадает необходимость в бумажной таре.

Однако в районах потребления жидких удобрений необходимо создавать распределительные пункты, применять специальное оборудование для перевозки, внесения в почву и хранения этих удобрений. Поэтому вопросы производства жидких комплексных удобрений в каждом случае должны решаться с учетом конкретных экономических факторов.

### **Развитие производства калийных удобрений**

Развитие калийной промышленности непосредственно связано с основным потребителем солей калия — сельским хозяйством, так как более 90% вырабатываемых промышленностью соединений калия используется в качестве удобрений, а остальная часть применяется в различных отраслях промышленности.

Производство хлористого калия из природных солей для удобрения почв впервые возникло в 1861 г. в Германии (Стасфурт). До этого здесь в течение многих десятилетий добывали каменную соль, а другие соли, в том числе калийные, являлись отбросом. После установления их полезности в сельском хозяйстве производство калийных солей начало неуклонно расти. До второй мировой войны Германия была самым крупным производителем и поставщиком калийных удобрений на мировой рынок.

Необходимо отметить, что солеварение развивалось и в других странах. В частности, эта отрасль относилась к старейшим химическим промыслам России. В XIV в. здесь начинает развиваться так-

же селитроварение, а в XVII в. — поташный промысел. Производимый в значительных по тому времени количествах поташ в основном вывозился за границу. К 1900 г. в России насчитывалось 526 химических предприятий, многие из которых вырабатывали минеральные соли.

Однако масштабы химического производства в России были сравнительно небольшими. Несмотря на то что в недрах нашей страны залегали самые богатые в мире залежи солей калия, добыча их не производилась. Большое количество растворимых солей калия, а также сырых стасфуртских солей ввозилось в Россию из Германии. Так, в 1900 г. этот ввоз составил 4 тыс., а в 1910 г. — 16 тыс. т калийных солей в натуре.

После Октябрьской революции с созданием в Советском Союзе мощной химической промышленности получает широкое развитие и производство калийных удобрений. Огромную роль в этом сыграло открытие Верхнекамского месторождения калийных солей.

Датой возникновения советской калийной промышленности считается 5 октября 1925 г., когда из скважины около г. Соликамска были извлечены образцы руды, содержащей сильвинит. Осенью 1927 г. была заложена шахта первого в нашей стране Соликамского калийного рудника, который вступил в эксплуатацию в 1930 г. Тогда были введены в строй эксплуатационная и вентиляционная шахты, солемельницы, склад сырых солей и обогатительная фабрика. Уже в 1931 г. было выдано 120 тыс. т калийной руды. Наряду с получением хлористого калия из сильвинита началась переработка карналлита с целью получения металлического магния.

В 1939 г. сырьевая база калийной промышленности Советского Союза расширилась за счет Калушского и Стебниковского месторождений калийных солей.

В послевоенный период эксплуатация мощных калийных месторождений в Соликамске непрерывно возрастала. Проведенная здесь дальнейшая геологическая разведка показала, что запасы Верхнекамского месторождения значительно превышают запасы известных месторождений мира. В этот период более глубоко были изучены месторождения калийных солей в Предкарпатском, Приуральском и Средне-Азиатском районах. В 1948 г. было открыто второе крупнейшее в Советском Союзе месторождение калийных солей — Старобинское. В 1950 г. начали эксплуатироваться калийные месторождения сульфатного типа: Калуш-Галыньское и Стебниковское в Восточном Предкарпатье. В 1950 г. добыча калийных солей и переработка их на хлористый калий превысила довоенный уровень (1940) в 1,4 раза.

В 1954 г. на базе Верхнекамского месторождения был пущен I Березниковский калийный комбинат, строительство которого началось еще перед Отечественной войной.

Для дальнейшего развития производства минеральных удо-

брений большое значение имели решения сентябрьского (1953) и майского (1958) пленумов ЦК КПСС. После майского пленума капитальные вложения в химическую промышленность за 5 лет (1959—1963) значительно превысили все средства, вложенные в эту отрасль за 40 предыдущих лет. Декабрьский (1963) пленум ЦК КПСС принял решение о дальнейшем ускоренном развитии химической промышленности для обеспечения подъема сельского хозяйства и роста благосостояния народа, а февральский (1964) Пленум наметил главные пути интенсификации сельскохозяйственного производства, в которых существенное место отводится химизации земледелия и животноводства.

В семилетке (1958—1965) в строй были введены I и II Солигорские калийные комбинаты, II Березниковский калийный комбинат, начато производство сульфата калия на Калушском комбинате.

С введением в строй этих новых калийных предприятий Советский Союз по масштабам добычи калийных руд и производству калийных удобрений вышел на первое место в мире.

Производство калийных удобрений в 1965 г. по сравнению с 1958 г. возросло в 2,4 раза, выпуск их составил более 4 млн. т (в условных единицах).

XXIII съезд КПСС наметил дальнейшую программу развития народного хозяйства, в которой важное место отводится росту производства минеральных удобрений. Директивами XXIII съезда по пятилетнему плану развития народного хозяйства СССР на 1966—1970 гг. предусматривается довести выпуск минеральных удобрений к 1970 г. до 62—65 млн. т. К 1970 г. производство калийных удобрений по сравнению с 1966 г. возрастет в 2,3 раза и составит около 12,3 млн. т в стандартных туках (или 5,1 млн. т  $K_2O$ ).

Дальнейший рост производства калийных удобрений в нашей стране будет сопровождаться глубокими техническими совершенствованиями методов их получения, ростом производительности труда, повышением коэффициентов использования сырья и энергии, механизацией трудоемких процессов, улучшением качества выпускаемой продукции, а также снижением стоимости перевозок сырья и продуктов путем более рационального географического размещения предприятий.

К 1970 г. намечено повысить концентрацию питательного вещества в калийных удобрениях с 27% (1963) до 52%  $K_2O$ . В связи с этим с 1967 г. выпуск сырых и смешанных (на базе сырых солей) калийных солей будет резко сокращен. Существенно возрастет выпуск несслеживающихся и гранулированных калийных удобрений.

Крупное производство калийных удобрений организовано в ГДР, намечается создание калийной промышленности в Польше. В последние годы калийные предприятия ГДР производили до

1,8 млн. т  $K_2O$ /год калийных удобрений, из которых около 20% составляли концентрированные (более 60%  $K_2O$ ), а 60% — калийные удобрения с содержанием 38—42%  $K_2O$ . До 70% калийной продукции ГДР экспортирует преимущественно в социалистические страны.

Большое количество калийных удобрений производится в капиталистических странах. По сравнению с 1938 г. выпуск их увеличился в 5 раз и в 1965 г. достиг 8,5 млн. т  $K_2O$ .

Рост производства и потребления минеральных удобрений в послевоенный период был связан с быстрым восстановлением и дальнейшим развитием сельского хозяйства, пришедшего в упадок в годы второй мировой войны во всех странах мира.

До 1959 г. более 93% производства калийных солей капиталистических стран приходилось на США, ФРГ и Францию. Однако считают, что создание или существенное расширение производства калийных удобрений в Канаде, Испании, Израиле, Италии, Иордании и других странах вызовет снижение к 1970 г. относительной доли США, ФРГ и Франции в производстве калийных солей капиталистическими странами до 65% (табл. 9).

В последнее время калийная промышленность ФРГ ежегодно производит около 2,2 млн. т  $K_2O$ , из которых до 40% экспортируется. Сейчас в ФРГ здесь действуют 16 калийных рудников с обогатительными фабриками, на которых в отличие от других стран в больших количествах получают удобрения со сравнительно невысоким содержанием  $K_2O$  (20—45%). Хлористый калий с содержанием 60%  $K_2O$  в основном поступает на экспорт.

В США начало развитию туковой промышленности было положено в 1916 г. производством хлористого калия на озере Серлс.

Таблица 9

**Производство калийных солей в капиталистических странах, тыс. т  $K_2O$**

Страны	Годы			
	1938	1958	1964	1970 (прогноз)
США	289,0	1799,0	2600,0	3000,0
ФРГ	711,0*	1624,4	2200,0	2200,0
Канада	—	—	800,0	2700,0
Франция	582,0	1435,8	1720,0	1800,0
Испания	26,0	266,4	250,0	350,0
Италия	3,0	2,6	130,0	750,0
<b>Всего</b>	<b>1641,0</b>	<b>5193,6</b>	<b>8100</b>	<b>12450,0</b>

\* Вся Германия.



В настоящее время до 85% калийной продукции производится на заводах близ г. Карлсбада (штат Нью-Мексико). Основное место в общем ассортименте калийных удобрений занимает 60%-ный хлористый калий (94%), остальные калийные удобрения представлены в основном сульфатом калия и калимагнезией (5,5%). Большая часть получаемых солей (до 87%) потребляется в составе многосторонних смешанных удобрений. Почти всю калийную продукцию США используют внутри страны.

Во Франции действуют 8 калийных предприятий; 70% производимой продукции представлены хлористым калием с содержанием 60%  $K_2O$ , 40% которого Франция экспортирует.

Американские и европейские калийные монополии взялись за разработку Саскачеванского (Канада) месторождения калийных солей и ожидается, что в ближайшее время мощность канадской калийной промышленности составит более 2 млн. т  $K_2O$ /год.

В Англии крупные калийные предприятия строятся на базе открытых в нескольких районах Йоркшира залежей калийных солей. Полагают, что при выпуске 500 тыс. т/год калийных солей Англия освободится от импорта этой продукции из других стран.

Доля концентрированных удобрений в общем производстве калийных удобрений капиталистических стран возросла с 17,4% в 1938 г. до 56% в 1963—1964 гг. Так, в общем ассортименте калийной продукции капиталистических стран в настоящее время около 75% приходится на хлористый калий, содержащий более 45%  $K_2O$ . Удельный вес хлористого калия, содержащего от 20 до 45%  $K_2O$ , составляет 16—17%; сульфата калия — 7—8%. Таким образом, современная тенденция развития мировой калийной промышленности — увеличение доли концентрированных удобрений.

При общем существенном росте потребления питательных веществ соотношение  $N : P_2O_5 : K_2O$  в применяемых удобрениях от-

Таблица 10

**Потребление питательных веществ (N,  $P_2O_5$ , K) на 1 га посевной площади и урожайность основных культур в 1964 г. в некоторых капиталистических странах**

Страна	Потребление, кг/га	Урожайность, ц/га		
		пшеница	сахарная свекла	картофель
Голландия	563	42,0	389	290
ФРГ	312	35,1	426	279
Англия	202	39,6	314	215
Франция	140	26,6	378	189
Япония	256	23,6	—	—
США	52	17,0	423	226

ражает тенденцию к уменьшению относительной доли калия и особенно фосфора. Для всего мира это соотношение составило в 1939 г. 1 : 1,39 : 1,12; в 1950 г. 1 : 1,64 : 1,12; в 1961 г. 1 : 1,03 : 1,02.

Важными показателями оценки степени использования удобрений в сельском хозяйстве отдельными странами и их эффективности служат данные о размерах потребления удобрений всех видов на единицу обрабатываемой площади и урожайности сельскохозяйственных культур (табл. 10).

В Советском Союзе потребление минеральных удобрений на 1 га пахотной земли непрерывно растет. Так, в 1958 г. эта величина составляла 11,5 кг питательных веществ, а в 1965 г. — 29,3 кг. В 1970 г. потребление питательных веществ в нашей стране составит около 60 кг/га.

## ГЛАВА 2

### ПРОИЗВОДСТВО ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ ГАЛУРГИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ИЗ СИЛЬВИНИТА

Хлористый калий — основной вид продукции калийной промышленности. В Советском Союзе и за границей хлористый калий получают в основном из сильвинита. Реже для этих целей используют карналлит.

Поскольку сильвинит представляет механическую смесь кристаллов сильвина и галита, их разделение с целью получения хлористого калия возможно как физико-химическими методами (растворением и раздельной кристаллизацией), так и механическими (флотацией, гравитационной сепарацией, электросепарацией).

Метод растворения и раздельной кристаллизации называют также галургическим или химическим. Галургический метод переработки сильвинитовых и карналлитовых руд впервые был освоен калийной промышленностью в 1861 г. и до настоящего времени находит широкое применение на калийных предприятиях Советского Союза, ГДР, ФРГ, Франции. Сущность этого метода состоит в том, что хлористый калий выщелачивают из сильвинита горячим оборотным щелоком, 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 хлористого калия. Полученные кристаллы хлористого калия отделяют от охлажденного маточного щелока, сушат и выпускают в качестве продукции, а маточный щелок после подогрева возвращают на выщелачивание новых порций хлористого калия.

Наряду с галургическим методом в калийной промышленности СССР и других стран (особенно США) все более широкое применение находит флотационный метод обогащения калийных солей.

Качество хлористого калия, получаемого на калийных предприятиях Советского Союза галургическим и флотационным методами, регламентируется ГОСТом 4568—65 (табл. 11).

Таблица 11

Технические требования на хлористый калий,  
согласно ГОСТ 4568—65 (1/VI 1966 г.)

Показатели	Нормы для сорта марок				
	К			Ф	
	выс- ший	I	II	II	III
Внешний вид	Кристаллический рассыпчатый порошок или гранулы				
Содержание KCl в пересчете на сухое вещество, % не менее	99,0	98,3	95,0	95,0	92,0
Содержание KCl в пересчете на K <sub>2</sub> O, % не менее	—	—	60,0	60,0	58,1
Содержание влаги, % не более	0,3	1,0	1,0	1,0	1,0
Содержание NaCl в пересчете на сухое вещество, % не более	0,9	1,4	4,5	4,5	7,0
Содержание и. о., % не более	0,1	0,15	Не нормируется		
Размеры гранул, %					
2—4 мм не менее	Не нормируется		80,0	80,0	80,0
1—2 мм не более			20,0	20,0	20,0

### Физико-химические основы переработки сильвинитовых руд галургическим методом

Для понимания технологии получения KCl и осуществления технологических расчетов требуется знание растворимости и фазовых состояний в системе KCl—NaCl—H<sub>2</sub>O, в которую в качестве составных частей (подсистем) входят системы KCl—H<sub>2</sub>O (рис. 6а) и NaCl—H<sub>2</sub>O (рис. 6б).

Растворимость KCl в воде исследовалась неоднократно начиная с 1819 г. (Гей-Люссак). В 1955 г. в системе KCl—H<sub>2</sub>O обнаружена фаза KCl·H<sub>2</sub>O, существующая при температурах от —10,7° до —6,6° и при температурах выше —6,6° превращающаяся в безводный KCl. При —6,6° на кривой растворимости обнаруживается резкий излом, обусловленный инконгруэнтным переходом KCl·H<sub>2</sub>O в KCl. С повышением температуры растворимость KCl в воде повышается. При 27° (по другим данным, при 22°) на кривой растворимости обнаруживается слабозаметный излом, объясняемый изменениями структуры жидкой фазы.

Температура кипения насыщенного раствора хлористого калия в воде (36,75% KCl) при давлении 1 атм 108°. Растворы с более высоким содержанием KCl, существующие при более высоких температурах, имеют равновесное давление водяного пара выше 1 атм. Максимум давления (около 216 атм) обнаружен при 570° над растворами с содержанием 81% KCl.

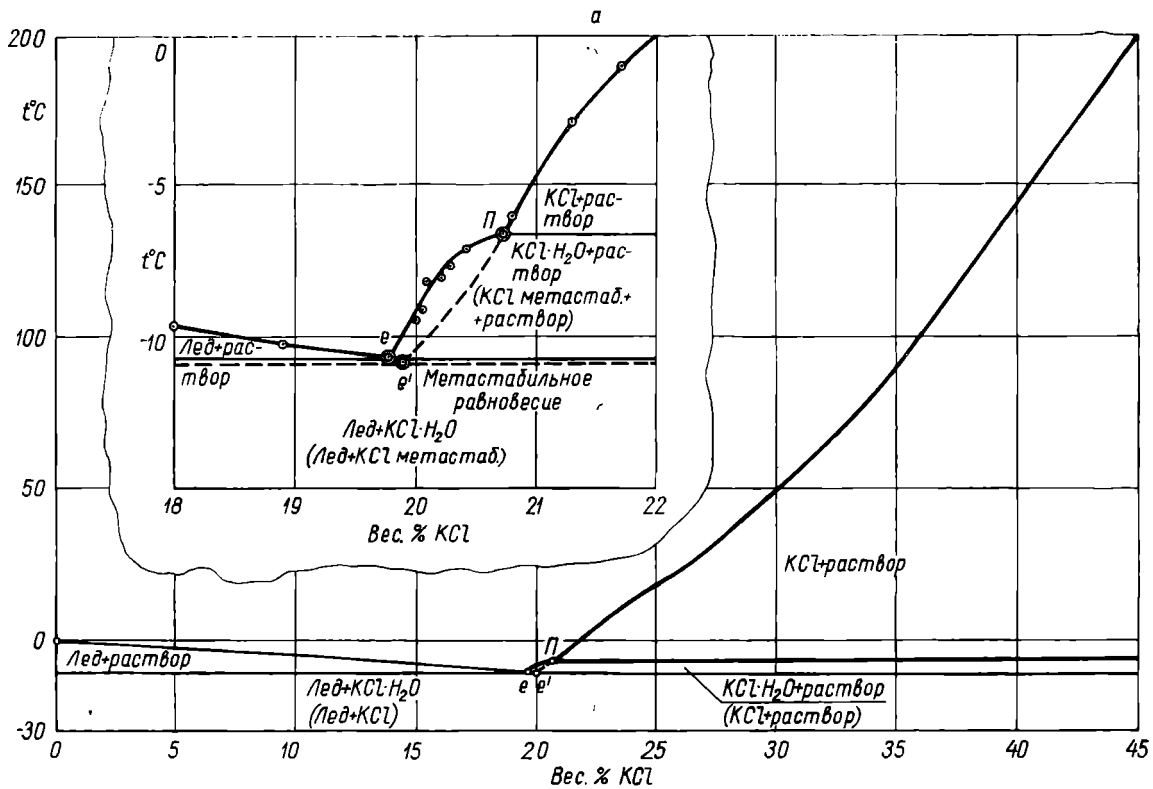


Рис. 6а. Система  $\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ .

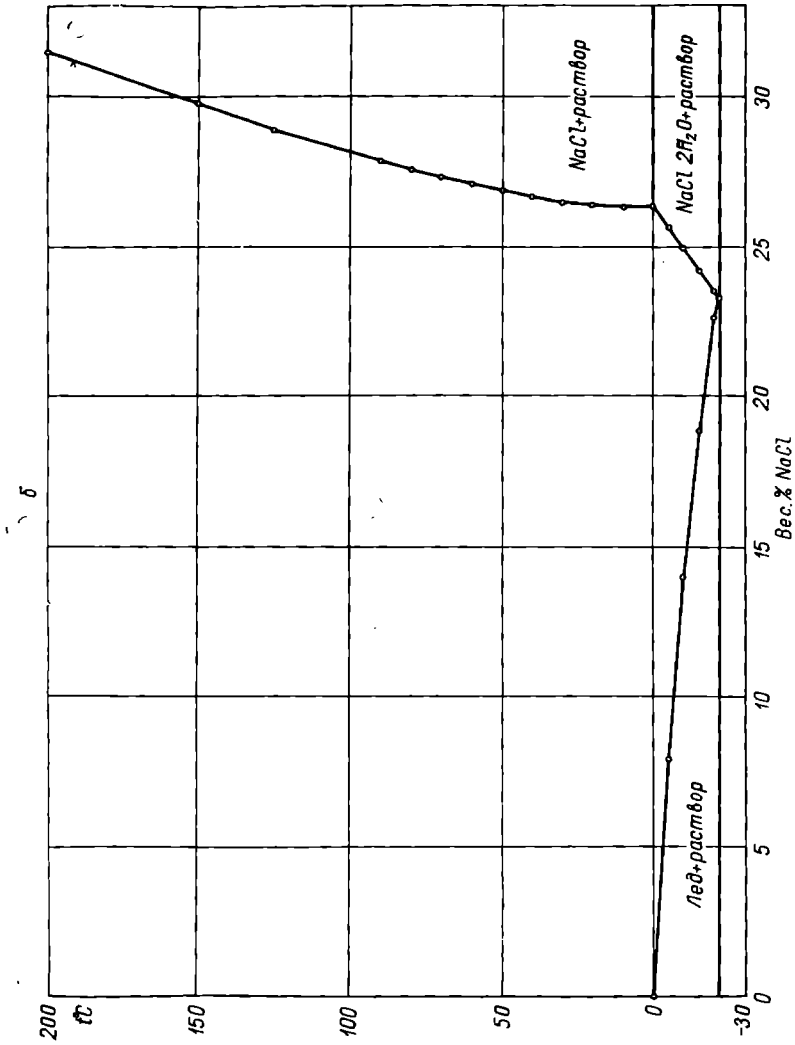


Рис. 66. Система NaCl—H<sub>2</sub>O.

На рис. 66 изображена система  $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ . В этой системе при низких температурах существует кристаллогидрат  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , который при  $+0,15^\circ$  инконгруэнтно плавится с превращением в  $\text{NaCl}$  и раствор. При повышении температуры от переходной точки до  $30^\circ$  растворимость  $\text{NaCl}$  практически остается неизменной (26,3—26,5%), но при  $30^\circ$  наблюдается слабый излом. Начиная с этой температуры, растворимость заметно возрастает при увеличении температуры, особенно в интервале выше  $250^\circ$ , достигая 55% при  $500^\circ$  и 100% при температуре плавления  $\text{NaCl}$  ( $808^\circ$ ). Насыщенный раствор  $\text{NaCl}$  кипит ( $p=1$  атм) при температуре  $108,8^\circ$ . Максимум давления водяного пара в системе обнаруживается при  $600^\circ$  и составляет около 389 атм.

Исследованиями фазовых равновесий в системе  $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$  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. Несмотря на это, в указанной системе осуществляются физико-химические взаимодействия, проявляющиеся в наличии изломов на кривых растворимости, а также в отличии термодинамических свойств растворов системы  $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$  от свойств идеальных растворов. В частности, в идеальных растворах коэффициенты активности растворителя, согласно закону Рауля, должны быть равными единице:

$$\gamma_1 = \frac{a_1}{N_1^*} = 1, \quad (1)$$

где  $\gamma_1$  — коэффициент активности воды;

$a_1$  — активность воды (равна  $p/p_0$ );

$N_1^*$  — мольная доля растворителя в растворе (при условии полной диссоциации всех солей);

$p$  — давление паров  $\text{H}_2\text{O}$  над раствором, содержащим  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$ ;

$p_0$  — давление паров  $\text{H}_2\text{O}$  над насыщенным раствором одной соли.

Коэффициенты активности воды в системе  $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$  (табл. 12) показывают, что условие (1) выполняется лишь при невысоких и средних концентрациях солей:  $\text{NaCl}$  — до 10%,  $\text{KCl}$  — до 20%. Отклонения от идеальности более заметны в эвтонических растворах  $E_{25^\circ}$  и  $E_{100^\circ}$  (эвтоническими называют растворы, насыщенные одновременно более чем одной солью).

При расчете давления водяного пара над многокомпонентными водно-солевыми растворами пользуются в качестве первого приближения формулой Н. И. Хайдукова и З. Г. Линецкой:

$$p^0 - p = \sum_{i=1}^n (p^0 - p_i^0) \frac{x_i}{x_i^0}, \quad (2)$$

Таблица 12

Коэффициенты активности воды в системе  $KCl - NaCl - H_2O$ 

Свойства растворов	Коэффициенты активности при температуре										
	25—100°										
		$E_{25}^*$ $E_{100}^{\circ}$									
KCl, %	0	0	0	0	8,8	19,1	30,9	32,9	11,15	21,7	
NaCl, %	6,3	13,8	23,0	24,4	0	0	0	0	20,4	16,8	
$a_1$	0,96	0,90	0,80	0,78	0,96	0,90	0,80	0,78	0,715	0,65	
$N_1^*$	0,960	0,910	0,844	0,833	0,956	0,899	0,822	0,809	0,792	0,746	
$t_1$	1,00	0,99	0,95	0,94	1,00	1,00	0,97	0,96	0,902	0,871	

\*  $E_{25}^*$  и  $E_{100}^{\circ}$  — эталонные растворы, отвечающие температурам соответственно 25° и 100°

где  $p^0$  и  $p$  — давление пара соответственно над чистым растворителем и многокомпонентным раствором;

$p_i^0$  — давление пара над насыщенным раствором  $i$ -го компонента в чистом растворителе (над бинарным насыщенным раствором);

$n$  — общее число растворяемых компонентов;

$x_i$  — концентрация  $i$ -го компонента в многокомпонентном растворе;

$x_i^0$  — растворимость  $i$ -го компонента в чистом растворителе ( $x_i$  и  $x_i^0$  должны быть выражены в одинаковых единицах).

Известно, что в насыщенных растворах сильных электролитов (например,  $AХ$  и  $BХ$ ) действует закон «произведения активностей ионов»:

$$\left. \begin{aligned} (L_p^0)_{AX} &= a_A \cdot a_{X'} = \gamma_A \cdot \gamma_{X'} \cdot c_A \cdot c_{X'} = \gamma_{AX}^2 \cdot c_A \cdot c_{X'}; \\ (L_p^0)_{BX} &= a_B \cdot a_{X'} = \gamma_B^2 \cdot c_B \cdot c_{X'}, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

где  $(L_p^0)_{AX}$ ,  $(L_p^0)_{BX}$  — произведения активностей электролитов  $AХ$  и  $BХ$  в их насыщенных растворах;

$a_A$ ,  $a_B$ ,  $a_{X'}$  — активности ионов  $A$ ,  $B$ ,  $X'$ ;

$\gamma_A$ ,  $\gamma_B$ ,  $\gamma_{X'}$ ,  $\gamma_{AX}$ ,  $\gamma_{BX}$  — коэффициенты активностей ионов  $A$ ,  $B$ ,  $X'$  и солей  $AХ$ ,  $BХ$ ;

$c_A$ ,  $c_B$ ,  $c_{X'}$  — концентрации ионов  $A$ ,  $B$ ,  $X'$ .

Произведения активностей не зависят от концентраций, поэтому уравнение (3) верно и для бинарных, и для многокомпонентных растворов.

После несложных преобразований уравнения (3) получаем уравнение (4):

$$\frac{\gamma_{KCl}^{(E)}}{\gamma_{NaCl}^{(E)}} = \frac{C_{KCl}^0 \cdot \gamma_{KCl}^0 \cdot \sqrt{C_{NaCl}^{(E)}}}{C_{NaCl}^0 \cdot \gamma_{NaCl}^0 \cdot \sqrt{C_{KCl}^{(E)}}}, \quad (4)$$



Таблица 13

Растворимость KCl и NaCl в воде при их раздельном и совместном присутствии (концентрации в г соли/1000г H<sub>2</sub>O)

Концентрация	Температура								
	25°				100°				
C <sub>NaCl</sub>	0	173	189,8	296*	0	78,7	159	242	273,2*
C (насыщ.) KCl	361	233	222	164*	560	493	431	372	352,5*
C <sub>KCl</sub>	0	46,3	117	164*	0	71,8	148,5	231	321
C (насыщ.) NaCl	360	341	317	296*	394,5	365	338	310	282

\* Эвтонические растворы.

где величины с индексом <sup>(0)</sup> характеризуют бинарные насыщенные растворы, а величины с индексом <sup>(E)</sup> — эвтонические.

После подстановки исходных величин получаем следующее уравнение (для температуры 25°):

$$\frac{\gamma_{KCl}^{(E)}}{\gamma_{NaCl}^{(E)}} = \frac{4,81 \cdot 0,587 \cdot \sqrt{5,100}}{6,15 \cdot 1,004 \cdot \sqrt{2,183}} = 0,697. \quad (5)$$

Полученное в уравнении (5) значение отношения коэффициентов активности в эвтонических растворах значительно отличается от единицы, что также свидетельствует об отличии свойств растворов системы KCl—NaCl—H<sub>2</sub>O от свойств идеальных растворов электролитов.

Из уравнения (3) следует, что если  $\gamma_{Ax}$  или  $\gamma_{Bx}$  при увеличении  $C_x$  уменьшаются не очень быстро, то должно наблюдаться понижение растворимости AX в присутствии BX, и наоборот. Применительно к системе KCl—NaCl—H<sub>2</sub>O это означает, что растворимость KCl в присутствии NaCl и растворимость NaCl в присутствии KCl должна понижаться (табл. 13).

Уменьшение растворимости одного вещества при увеличении концентрации другого (в одном и том же растворе) называется высаливанием. Из табл. 13 видно, что KCl и NaCl являются высаливателями по отношению друг к другу.

Рассмотрим теперь более подробно фазовую диаграмму системы KCl—NaCl—H<sub>2</sub>O (рис. 7, 8).

В интервале температур, имеющих технологическое значение (примерно 15—120° C), в рассматриваемой системе существуют лишь фазы раствора, пара, NaCl и KCl. Изотерма растворимости при 20° изображена на рис. 7 с использованием прямоугольной

диаграммы с весовым масштабом барицентричности (диаграмма Розебома). Масштаб барицентричности по существу представляет собой единицы количества вещества, используемые при вычислении барицентрических координат точек или при расчетах по правилу рычага. В данном случае, поскольку используются обычные единицы веса, составы выражаются в весовых долях (вес. %). С помощью точек, линий и поверхностей вся фазовая диаграмма разбивается на несколько «фазовых объемов» различной геометрической размерности, в пределах каждого из которых все точки (если их больше чем одна) изображают одинаковое фазовое состояние системы. Могут встретиться фазовые области, имеющие ту же размерность, что и фазовая диаграмма в целом. Такие фазовые области называются «невыврожденными». В случае, когда геометрическая размерность фазовых областей меньше, чем размерность диаграммы в целом, их называют «вырожденными».

Вырождение обусловлено к примеру наличием фаз постоянного состава. Так, на рис. 7, 8 область пара изображается одной точкой  $H$ , поскольку он почти не содержит  $KCl$  и  $NaCl$ . Но если учитывать летучесть  $KCl$  и  $NaCl$  в парах воды (хотя бы и ничтожную), то область пара уже не будет изображаться точкой, а некоторым весьма малым сектором, вершиной которого является точка  $H$ . Аналогично можно рассуждать и относительно областей фаз  $KCl$  и  $NaCl$ , которые хотя и изображаются точками  $B$  и  $A$  соответственно, но на самом деле при учете принципиальной возмож-

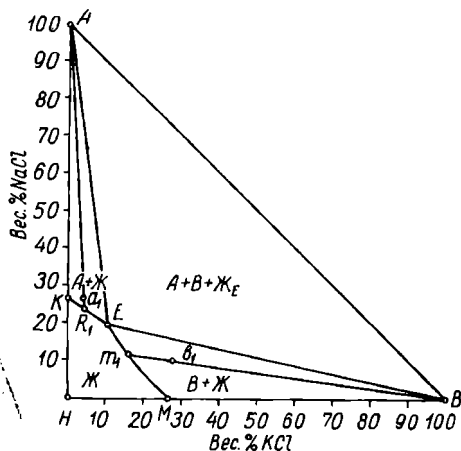


Рис. 7. Изотерма 20° системы  $KCl-NaCl-H_2O$ .

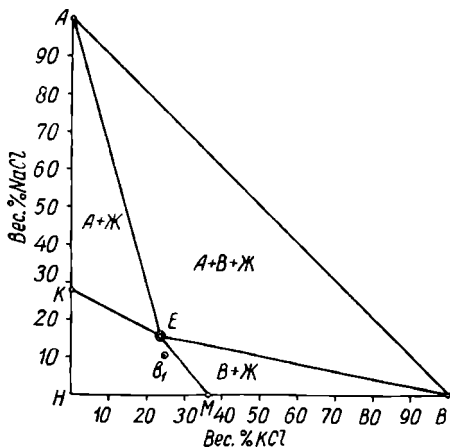


Рис. 8. Изотерма 110° системы  $KCl-NaCl-H_2O$ .

ности сокристаллизации их друг с другом и вхождения воды в кристаллическую решетку солей эти точки представляют собой некоторые вырожденные секторы с вершинами  $B$  и  $A$ . Итак:

1) точка  $H$  — фазовая область пара, поскольку при обычных условиях он не может содержать  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$ ; 2) точка  $A$  — область кристаллов  $\text{NaCl}$ ; 3) точка  $B$  — область кристаллов  $\text{KCl}$ ; 4) криволинейный четырехугольник  $HКЕМ$  — область жидких растворов. Дуга  $KE$  называется линией насыщения  $\text{NaCl}$  или кривой насыщенных растворов  $\text{NaCl}$ . Дуга  $EM$  — линия насыщения  $\text{KCl}$ . Точка  $E$ , в которой обе линии насыщения пересекаются, изображает эвтонический раствор в данной системе. Внутренние точки области  $HКЕМ$  (по отношению к криволинейной ломаной  $КЕМ$ ) изображают ненасыщенные растворы.

Обычно при работе с фазовыми диаграммами конденсированных систем существованием газовой фазы пренебрегают. В таком случае областями двухфазных равновесий на приведенной изотерме будут:

1) гипотенуза  $AB$  — область смесей  $\text{KCl} + \text{NaCl}$ ; 2) сектор  $AKE$  — область смесей  $\text{NaCl} + \text{раствор}$ ; 3) сектор  $BEM$  — область смесей  $\text{KCl} + \text{раствор}$ .

Важный элемент двухфазных и многофазных областей диаграмм — конноды — геометрические места точек, изображающих произвольные смеси равновесных фаз определенного состава. Конноды, построенные в двухфазных областях, — это отрезки прямых, концы которых изображают равновесные фазы. Область  $AB$  совпадает со своей коннодой, а конноды в областях  $AKE$  и  $BEM$  суть пучки прямых, проходящих через точки  $A$  и  $B$ , до пересечения их с кривыми  $KE$  и  $EM$ . Коннода  $Aa_1R_1$  изображает смеси  $\text{NaCl}$  (точка  $A$ ) плюс насыщенный раствор (точка  $R_1$ ), на которые распадается состав  $a_1$  при достижении равновесия при  $20^\circ$ . Аналогично коннода  $Bb_1m_1$  изображает равновесия между раствором  $m_1$  и кристаллами  $\text{KCl}$ . Заметим, что области двухфазных равновесий расположены между взятыми попарно областями однофазных равновесий.

Область  $ABE$  окаймлена областями двухфазных равновесий, а ее вершины изображают фазы, которые действительно могут находиться в равновесии. Следовательно, внутренние точки области  $ABE$  представляют собой трехфазные смеси  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и эвтонического раствора. Поскольку кристаллы  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и эвтонический раствор в изотермических условиях имеют постоянный состав, то область  $ABE$  совпадает с единственно возможной в этой области коннодой.

При более высоких температурах ( $110^\circ$ ) на диаграмме имеются те же фазовые области, что и при  $20^\circ$ , но линия  $КЕМ$  смещена в сторону более высоких концентраций  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$ . Это видно из положения точки  $b_1$  на рис. 8 и растворимости  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$  при  $110^\circ$ .

Из этого следует, что насыщенные при  $110^\circ$  растворы на изотерме  $20^\circ$  оказываются в области двух- или трехфазных равновесий, и поэтому при  $20^\circ$  произойдет кристаллизация солей.

Кристаллизация при охлаждении растворов (изогидрическая кристаллизация) — широко распространенный процесс химической технологии, имеющий значение и в технологии хлористого калия.

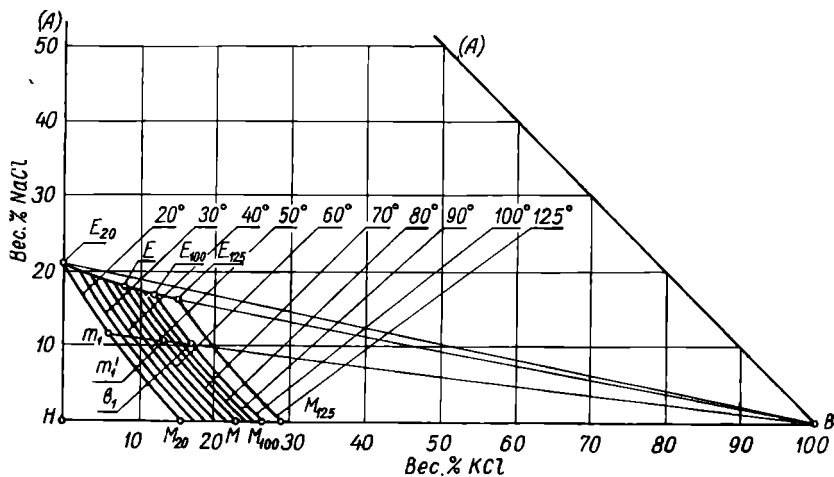


Рис. 9. Изогидрическая кристаллизация KCl при охлаждении щелока от  $110^\circ$  до  $20^\circ$  С.

Рассмотрим ход изогидрической кристаллизации раствора  $b_1$  (рис. 9), содержащего 26,5% KCl и 10,5% NaCl. Точка  $b_1$  лежит левее линии насыщения KCl при  $110^\circ$ . Следовательно, при  $110^\circ$  точка  $b_1$  изображает ненасыщенный раствор. Кристаллизация из раствора  $b_1$  начинается при  $100^\circ$ , так как линия насыщения  $M_{100} \cdot E_{100}$  проходит через точку  $b_1$ , причем кристаллизуется KCl.

При охлаждении системы состав  $b_1$  необходимо соотносить с линиями насыщения при соответствующих температурах, которые, как видно из рис. 9, «уходят» влево, и состав  $b_1$  оказывается в двухфазной области  $MEB$  и распадается на KCl и маточный раствор  $m_1'$ . Последний представляет конец конноды  $Bb_1m_1'$ , проходящей через точку исходного состава  $b_1$  до пересечения ее с линией насыщения KCl при соответствующей температуре. Если процесс заканчивается при  $20^\circ$ , то состав маточного щелока — точка  $m_1$ . В процессе охлаждения исходного раствора  $b_1$  после начала кристаллизации KCl составы маточных растворов проходят путь  $b_1m_1'm_1$ , т. е. вдоль конноды  $Bb_1m_1$ , а потому последние называют лучами кристаллизации.

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

$$\frac{m_{KCl}}{m_{m_1}} = \frac{m_1 b_1}{b_1 B}, \quad (6)$$

где  $m_{KCl}$  — масса кристаллов  $KCl$ ;

$m_{m_1}$  — масса маточного щелока  $m_1$ ;

$m_1 b_1$  — длина плеча рычага  $m_1 b_1$ ;

$b_1 B$  — длина плеча рычага  $b_1 B$ .

Если обозначить  $m_{b_1}$  — количество исходного раствора  $b_1$ ;  $m_1 B$  — длину луча кристаллизации  $Bm_1$  и учесть соотношения

$$m_{b_1} = m_{KCl} + m_{m_1},$$

$$m_1 B = m_1 b_1 + b_1 B,$$

из уравнения (6) получаем

$$\frac{m_{KCl}}{m_{b_1}} = \frac{m_1 b_1}{m_1 B}. \quad (7)$$

Для определения отношения длин отрезков в уравнении (7) 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. В рассматриваемом случае луч  $Bb_1m_1$  с меньшим искажением проектируется на ось  $HB$  (ось  $KCl$ ).

В тех случаях, когда одновременно кристаллизуются несколько солей, строят последовательно столько лучей кристаллизации, сколько выпадает солей. В результате фигуративная точка системы проходит путь, состоящий из отрезков-лучей кристаллизации, заканчивающихся в эвтонической точке (рис. 10). Кристаллизацию состава  $b_2$  можно изобразить ломаной  $b_2m_2E$  или  $b_2m_3E$ . Это вовсе не означает, что такая ломаная изображает действительный ход одновременной кристаллизации двух солей. Более правильно представить ход кристаллизации состава  $b_2$  в виде некоторой кривой  $b_2E$ , но для расчетов по правилу рычага безразлично, каков путь реального процесса, так как результат определяется лишь начальным и конечным состоянием процесса. Замена кривой  $b_2E$  ломаной  $b_2m_2E$  позволяет рассчитать количество выделившихся кристаллов  $KCl$  и  $NaCl$  по следующим формулам:

$$\frac{m_{KCl}}{m_{b_2}} = \frac{b_2 m_2}{B m_2}, \quad (8)$$

$$\frac{m_{NaCl}}{m_{m_2}} = \frac{E m_2}{E A}. \quad (9)$$

Имея в виду, что

$$m_{m_2} = m_{b_2} - m_{KCl}, \quad (10)$$

получаем

$$\frac{m_{\text{NaCl}}}{m_{m_2}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{m_{b_2}} \cdot \frac{m_{b_2}}{m_{b_2} - m_{\text{KCl}}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{m_{b_2}} \cdot \frac{1}{1 - \frac{m_{\text{KCl}}}{m_{b_2}}} \quad (11)$$

После некоторых преобразований получаем окончательное выражение:

$$\frac{m_{\text{NaCl}}}{m_{b_2}} = \frac{Bb_2}{Bm_2} \cdot \frac{Em_2}{EA} \quad (12)$$

Очевидно, отношение отрезков  $Bb_2$  и  $Bm_2$  лучше заменить их проекциями на ось KCl, а  $Em_2$  и  $EA$  — проекциями на ось NaCl.

Теперь рассмотрим на диаграмме ход процесса растворения сильвинита  $a_0$  в некотором щелоке  $C_0$  при температуре  $100^\circ$  (рис. 11а).

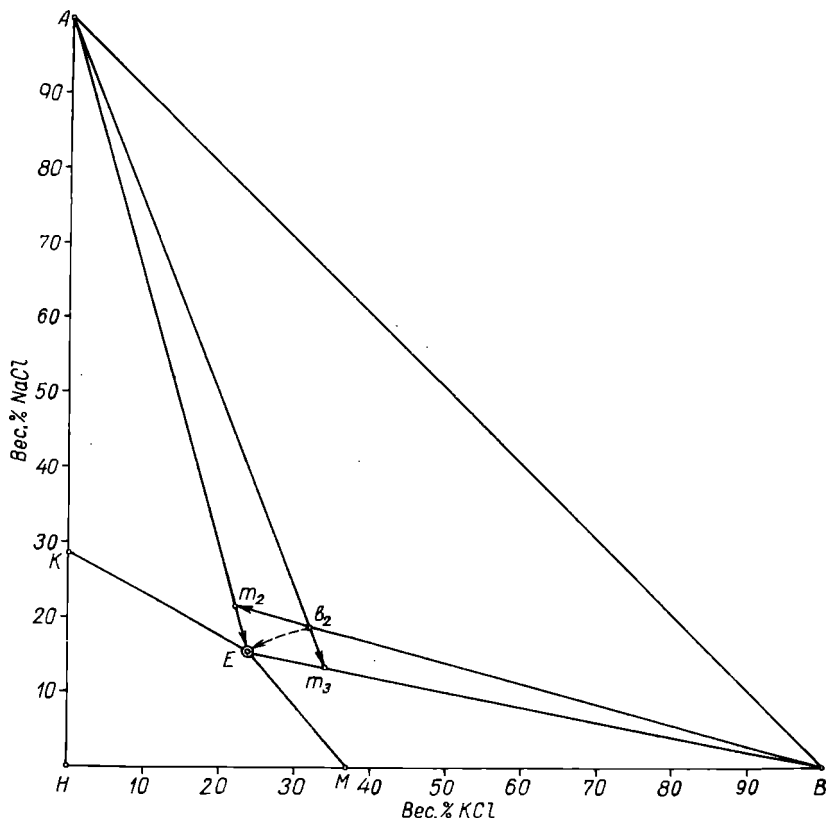


Рис. 10. Графическое изображение совместной кристаллизации KCl и NaCl.

Ход процесса растворения (выщелачивания) изображается отрезком  $C_0a_0$ , который называют лучом растворения. Луч  $C_0a_0$  в точке  $C_1$  пересекает линию насыщения  $KE$ . С этого момента раствор становится насыщенным  $NaCl$ . При дальнейшем добавлении сильвинита состав системы изменится вдоль отрезка  $C_1C_2$  и эти составы являются двухфазными. Если взять состав  $x$ , то, построив луч кристаллизации  $NaCl$   $Axy$ , получаем состав  $y$ , изображающий раствор, находящийся в равновесии с кристаллами  $NaCl$  в тот момент, когда состав системы изображается точкой  $x$ . Таким образом, движению фигуративной точки системы вдоль отрезка  $C_1C_2$  отвечает движение фигуративной точки насыщенного раствора вдоль кривой  $KE$  и составу  $C_2$  отвечает раствор  $E$ . Поскольку в эвтоническом растворе, отвечающем заданной температуре, ни один из солевых компонентов больше растворяться не может, дальнейшее добавление сильвинита, приводящее к перемещению состава системы в точку  $C_3$ , не сопровождается растворением  $KCl$  из сильвинита и, следовательно, бесполезно. Поэтому количество щелока  $C_0$ , необходимое для выщелачивания  $KCl$  из сильвинита, определяется отношением плеч рычага  $C_0C_2a_0$  (луча растворения):

$$\frac{m_{C_0}}{m_{a_0}} = \frac{C_2a_0}{C_0C_2}. \quad (13)$$

При практическом проведении процесса следует учесть, что полученный в результате растворения сильвинита крепкий щелок содержит взвесь кристаллов  $NaCl$  (солевой шлам) и глинистых частиц (глинистый шлам). Солевой шлам представлен мелкими кристаллами  $NaCl$ , образовавшимися в результате высаливания  $NaCl$  из раствора при увеличении концентрации  $KCl$  в жидкой фазе. Наличие солевого шлама в крепком щелоке позволяет представить состав слива из растворителей в виде прямой  $C_1y_1y_2B$ , точки которой изображают суспензии с постоянным валовым содержанием  $NaCl$  (рис. 11б).

Рассмотрим теперь графические построения на фазовой диаграмме в связи с упаркой растворов.

Различают два вида упарки: изотермическую и неизотермическую (адиабатическую). При изотермической упарке температура раствора на входе и выходе выпарного аппарата одинакова, а затраты теплоты на испарение компенсируются за счет внешних источников. При адиабатической выпарке испарение растворителя происходит в условиях, когда затраты теплоты испарения компенсируются за счет теплосодержания раствора, и при таком испарении температура раствора на выходе вакуум-выпарного аппарата всегда ниже, чем на входе в него.

Состав раствора в ходе упарки на барицентрических диаграммах изображается концом луча испарения  $e_1e_2$  (рис. 12, а), являющегося плечом конноды  $He_2$ , проходящей через точку исходного

раствора  $e_1$  (здесь  $H$  — пар). Обычно при построениях на диаграммах отрезок конноды  $He_1$  не отбрасывают и лучом испарения называют луч  $He_1e_2$ .

При изотермической упарке после испарения достаточно большого количества растворителя луч испарения пересекает линию

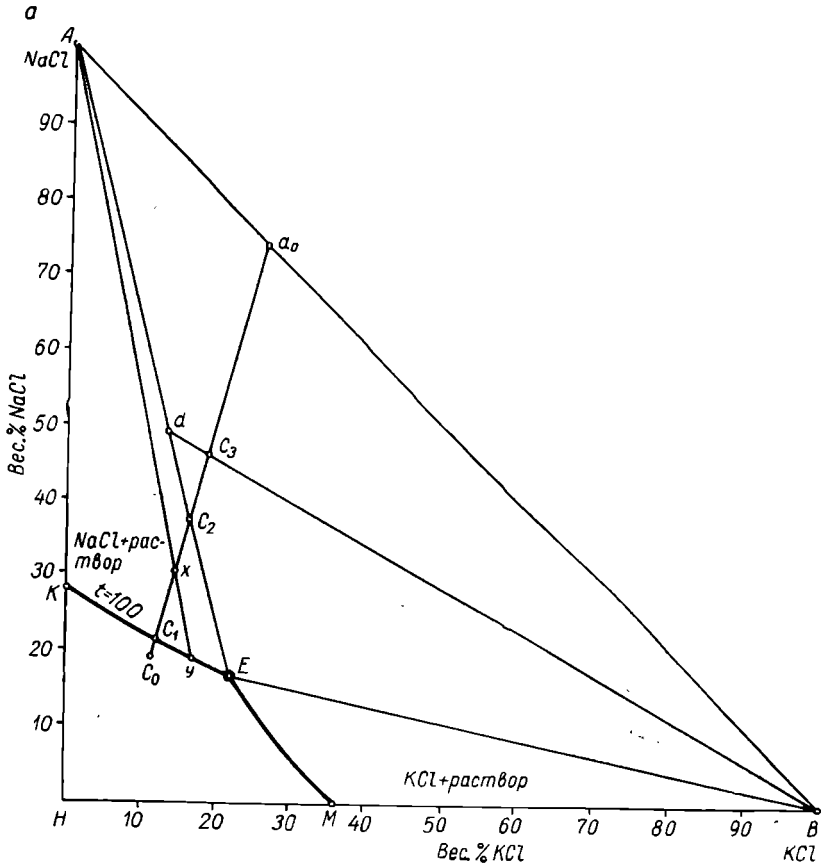


Рис. 11а. Графическое изображение выщелачивания сильвинита.

насыщения, например в точке  $e_3$ . При дальнейшей упарке состав системы перемещается в точки  $e_4$ ,  $e_5$ ,  $e_6$ .

Точка  $e_4$  изображает смесь кристаллов  $KCl$  и маточного раствора  $l$ , так как находится в секторе  $BEM$ . Положение точки  $l$  определяется пересечением луча  $Be_4$  с линией насыщения  $EM$ , т. е. построением конноды  $Be_4l$ .



Точка  $e_5$  лежит на границе  $BE$  областей двухфазных и трехфазных равновесий. Поскольку  $BE$  есть коннода, то жидкая фаза системы  $e_5$  представляет собой эвтонический раствор  $E$ .

Таким образом, в то время как состав системы перемещается вдоль отрезка  $e_3e_4e_5$ , состав жидкой фазы проходит кривую  $e_3lE$ . При дальнейшей упарке суспензии  $e_5$  ее состав перемещается внутрь трехфазной области  $ABE$  (точка  $e_6$ ), что свидетельствует о появлении в суспензии  $e_6$  наряду с  $KCl$  также и кристаллов  $NaCl$ . Жидкая фаза при этом имеет эвтонический состав, но ее количество уменьшается.

В случае одновременной кристаллизации двух или большего числа солей ход процесса кристаллизации уже не описывается «лучами кристаллизации», и их построение в известной мере условно. Тем не менее ход кристаллизации в точке  $e_6$  можно представить ломаной  $e_6dE$ , и тогда лучи  $Be_6d$  и  $ADE$  можно условно считать соответственно лучами кристаллизации  $KCl$  и  $NaCl$ .

Расчет количества испаренной воды  $m_{H_2O}$  и количества выпавших кристаллов  $m_{KCl}$  производится по правилу рычага. Если

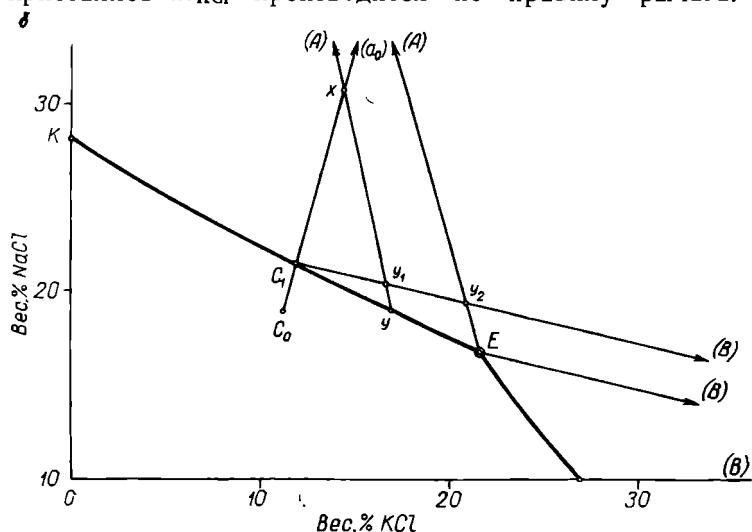


Рис. 116. Высаливание хлористого натрия с образованием солевого шлама.

рассматриваем состояние упарки по достижении точки  $e_4$ , то имеем соотношения:

$$\frac{m_{H_2O}}{m_{e_1}} = \frac{e_1e_4}{He_4}, \tag{14}$$

$$\frac{m_{KCl}}{m_{e_4}} = \frac{e_4l}{Bl}. \tag{15}$$

При неизотермической упарке растворов построение луча испарения совершенно не отличается от случая, рассмотренного выше. Все отличие состоит в построении лучей кристаллизации, кон-

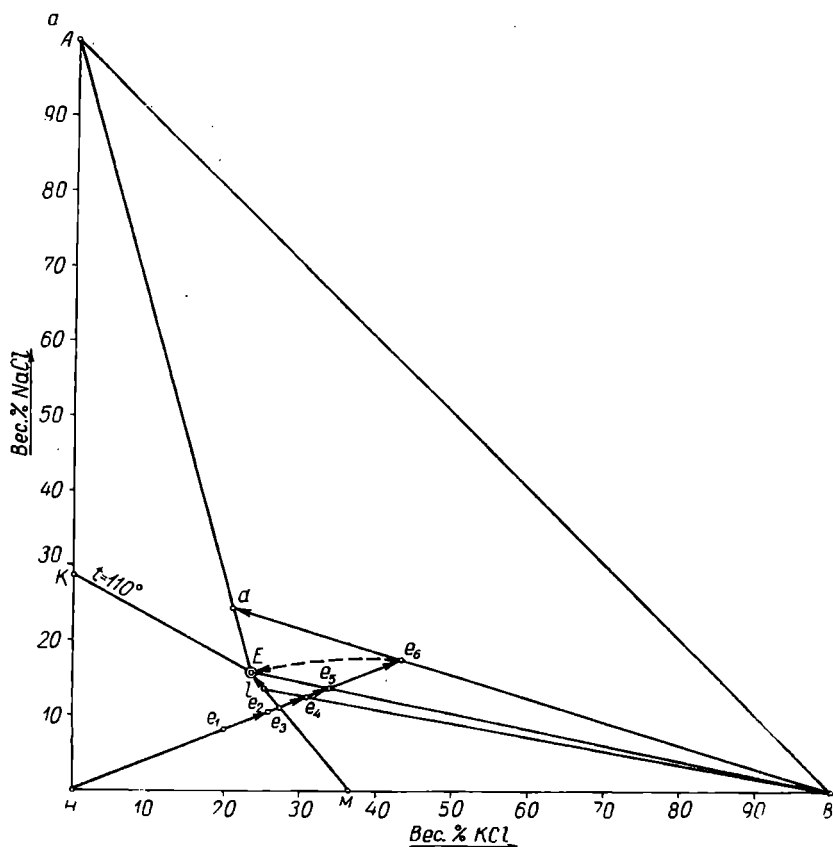
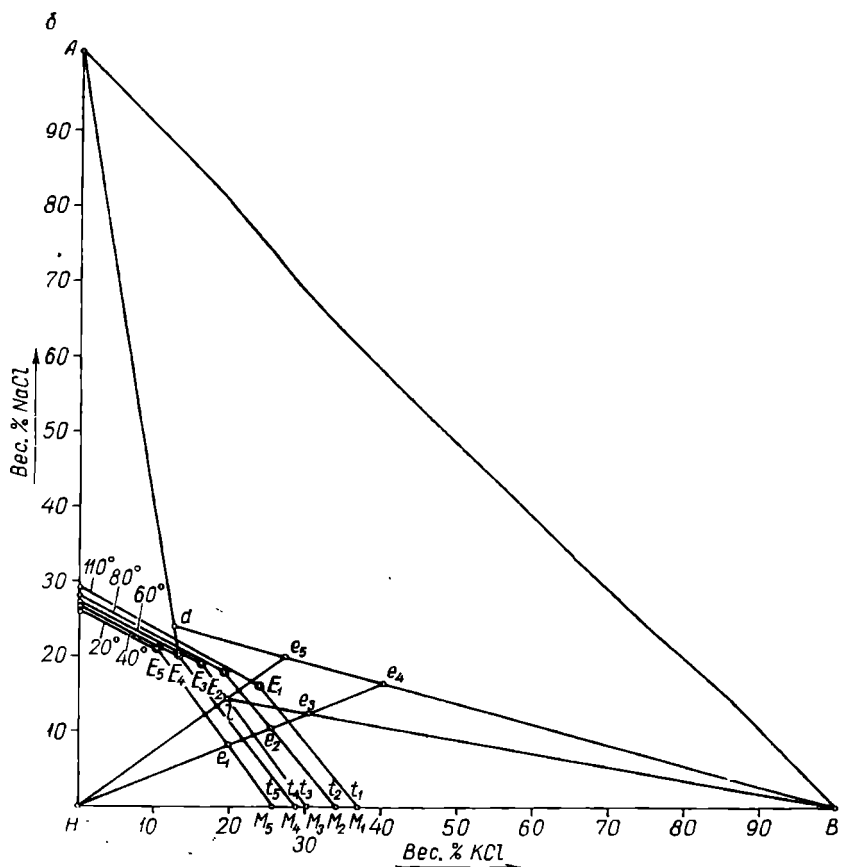


Рис. 12. Изображение изотермической (а) и неизотермической (б) упарки

цы которых после испарения каждой порции растворителя должны заканчиваться на разных изотермах, определяемых на основании расчета теплового баланса каждой ступени упарки (рис. 12, б).

Пусть неизотермическая упарка раствора начинается в точке  $e_1$  с температурой  $t_1$ ; после некоторой упарки состав перемещается в точку  $e_2$  и температура понижается до  $t_2$ . Чтобы определить фазовое состояние системы в точке  $e_2$ , строим изотерму для случая этой температуры. Если точка  $e_2$  не доходит до кривой насыщения, выпадения кристаллов не наблюдается. Но после испарения до-

статочного количества воды луч испарения  $He_2$  неизбежно пересекается с линией насыщения  $E_2M_2$ , отвечающей температуре  $t_2$  (рис. 12, б).



растворов в системе  $KCl-NaCl-H_2O$ .

При продолжении процесса упарки луч испарения достигает точки  $e_3$  и температура понижается до  $t_3$ . Выбираем на политерме линию насыщения (изотерму) для  $t=t_3$  и строим луч кристаллизации  $Be_3l$ , лежащий в секторе  $E_3BM_3$ . Следовательно, в интервале температуры от  $t_2$  до  $t_3$  происходит кристаллизация  $KCl$ . Состав маточного раствора изображается точкой  $l$ .

При дальнейшей упарке при температуре  $t_4$  достигается точка  $e_4$ . Построив изотерму для  $t=t_4$ , видим, что  $e_4$  лежит внутри треугольника  $E_4AB$ , что свидетельствует о совместной кристаллиза-

ции  $KCl$  и  $NaCl$ . Луч  $Be_4d$  есть луч кристаллизации  $KCl$ , а луч  $AdE_4$  — луч кристаллизации  $NaCl$ . Расчет количества выпавших солей производится аналогично случаю изотермической выпарки (см. рис. 12, а).

Если выпарка раствора  $e_1$  производится в нескольких ступенях, то необходимо знать количество выпавших кристаллов  $KCl$  в каждой ступени. Допустим, что на выходе из первой ступени имеем состав  $e_2$  с  $t=t_2$ , на выходе второй ступени —  $e_3$  ( $t=t_3$ ) и на выходе третьей ступени —  $e_4$  ( $t=t_4$ ). Ход процесса во 2-й ступени изображается ломаной  $e_2e_3t$ , в 3-й ступени —  $le_3dE_4$ .

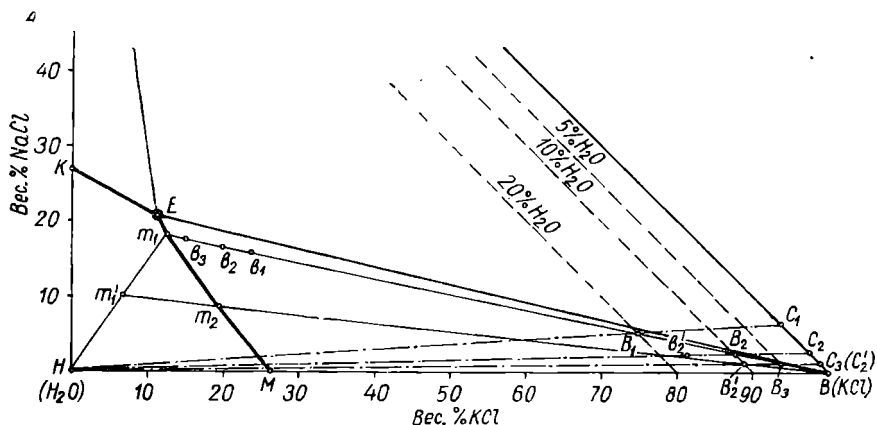


Рис. 13. Графическое изображение процессов отделения кристаллического  $KCl$  от маточного щелока.

Количество испаренной воды и выделившихся кристаллов по ступеням выпарной установки находим по формулам, аналогичным (8), (12), (14).

Выпадающие в осадок соли на последующих стадиях производства, как правило, подлежат отделению от маточного раствора. Операции разделения фаз также могут быть изображены на диаграмме.

На рис. 13 показаны графические построения для случая разделения суспензии на кристаллы  $KCl$  и маточный раствор  $m_1$ . Обычно такое разделение не бывает идеальным, и суспензия  $b_1$  в общем случае разделяется на две части — подвижную, которую называем «слив» (в производстве: фильтр, слив отстойников, маточный щелок, фугат и т. п.), и малоподвижную, обогащенную твердой фазой, которую называем «остаток» (в производстве: кек, шлам отстойников, пульпа, кристаллизат и т. п.).

Состав слива по мере выделения  $KCl$  из  $b_1$  перемещается вдоль луча кристаллизации в сторону равновесного маточного раствора  $m_1$  и проходит путь  $b_1b_2b_3m_1$ . Если в результате разделения слив представляет собой чистый маточный раствор, то он изображается

точкой  $m_1$ . В случае, если слив содержит взвесь кристаллов, то его состав изобразится точкой  $b_3$  или  $b_2$ .

Состав остатка при идеальном разделении изображается точкой  $B$  (чистый воздушно-сухой  $KCl$ ). Однако в практических условиях состав остатка в зависимости от количества жидкой фазы (по мере убыли ее) проходит точки  $B_1, B_2, B_3$  и не доходит до точки  $B$ . Количество удерживаемой остатком жидкой фазы (измеряемое влажностью остатка) определяется многими условиями, например вязкостью маточного раствора, крупностью кристаллов осадка, способом кристаллизации, способом разделения раствора и кристаллов и другими факторами. Влажность остатка можно определить непосредственно по диаграмме (см. рис. 13), если провести через фигуративные точки остатков  $B_1, B_2$  или  $B_3$  прямые, параллельные гипотенузе  $AB$ . Применительно к технологии калийных удобрений можно считать, что влажность солевого шлама отстойников 30—60%, кека барабанных вакуум-фильтров — 8—20%, остатка с центрифуги — 5—7%. В тех случаях, когда кристаллы соли имеют размер 1—2 мм и почти изометрическую форму, на центрифугах можно получить остаток с влажностью 1,5—2%, т. е. практически воздушно-сухой остаток.

Влажность кристаллов  $KCl$  определяет количество примесей в последнем. Действительно, если остаток  $B_1$  подвергнуть сушке, то высушенный продукт изобразится точкой  $C_1$  (см. рис. 13). Содержание  $NaCl$  в таком продукте высокое, и полученный продукт  $C_1$  имеет низкое качество. Если остаток изображается точкой  $B_2$  или  $B_3$ , то после его высушивания можно получить более чистый продукт  $C_2$  или  $C_3$ .

Поскольку основной источник примесей в кристаллах солей — маточный раствор, то эффективным способом очистки является промывка остатка чистой водой. Так, состав остатка  $B_2$  после добавления промывной воды перемещается в точку  $b_2'$ , а после отделения маточного раствора — в точку  $B_2'$ .

После сушки промытого остатка  $B_2'$  получаем продукт  $C_2'$ , содержащий меньше  $NaCl$ , чем продукт  $C_2$ , который можно получить при сушке непромытого остатка  $B_2$ .

Рассмотренные выше графические построения требовали использования различных изотерм или участков политермической диаграммы. Полная политерма изображена на рис. 14.

При построении политерм трехкомпонентных систем не все элементы диаграмм, изображенные на изотермах (см. рис. 7, 8), переносятся на чертеж, чтобы его не затемнять. На политерме изображают обычно линии насыщения при некоторых практических важных температурах и путь, проходимый эвтонической точкой (или несколькими эвтоническими точками, если их число более 1), при изменении температуры в заданном интервале. Лучи  $BE$  и  $AE$  (см. рис. 7, 9) на политермах не изображают, и для каждой тем-

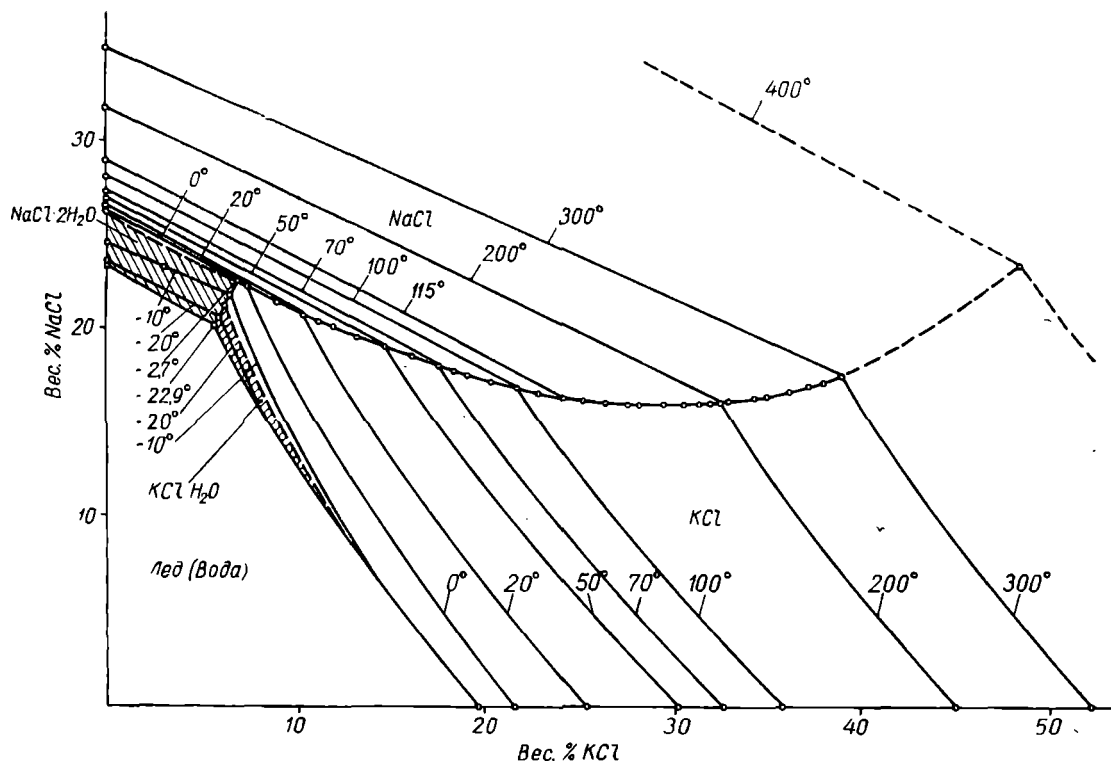


Рис. 14. Политерма растворимости системы KCl—NaCl—H<sub>2</sub>O.

температуры их необходимо подразумевать. Поверхности (площади), покрываемые линиями насыщения при изменении температур, отвечающие одной и той же равновесной твердой фазе, называют полями кристаллизации соответствующих твердых фаз или: поверхностями насыщенных растворов. На приведенной политерме

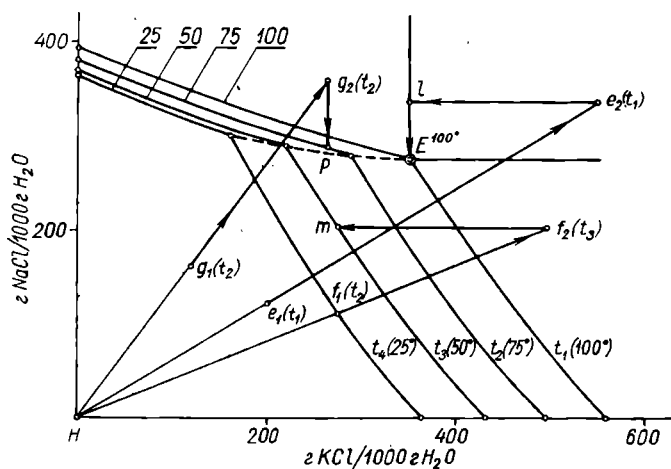


Рис. 15. Построения на диаграмме с «особыми компонентами» KCl и NaCl системы KCl—NaCl—H<sub>2</sub>O.

(см. рис. 14) показаны поля кристаллизации всех кристаллических фаз системы KCl—NaCl—H<sub>2</sub>O.

Из рис. 9—13 ясно, что даже элементарные процессы технологии получения KCl при их изображении на диаграммах требуют сложности графических построений, и для достижения надлежащей точности графических расчетов необходимы диаграммы большого размера. Обычно считается достаточной диаграмма со стороной треугольника (по катету) 500 мм. Такие диаграммы приходится строить по имеющимся в справочниках таблицам растворимости на миллиметровой бумаге.

При расчетах процессов выпарки полезно пользоваться «барицентрическими диаграммами с особыми компонентами», т. е. такими диаграммами, когда составы одного или нескольких компонентов системы изображаются бесконечно удаленными точками («особые» компоненты). В рассматриваемом случае в качестве особых компонентов удобно принять NaCl и KCl и составы системы выражать содержанием NaCl и KCl в граммах на 1000 г H<sub>2</sub>O (диаграмма по Схрейнемакерсу). На такой диаграмме лучи кристаллизации — или горизонтальные, или вертикальные линии (рис. 15). Так, при упарке раствора  $e_1$  с окончанием процесса в

точке  $e_2$  при температуре  $t_1$  путь кристаллизации есть ломаная  $e_2lE$ . Упарка раствора  $f_1$  до состояния  $f_2$  при температуре  $t_3$  с последующей кристаллизацией KCl изображается ломаной  $f_1f_2m$ , а упарка раствора  $g_1$  до состояния  $g_2(t_2)$  сопровождается кристаллизацией NaCl и изображается ломаной  $g_1g_2p$ .

Расчет количества выделяющихся фаз при упарке раствора  $e_1$  производится по следующим формулам:

$$\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{h_{e_1}} = \frac{e_1e_2}{He_2}, \quad (16)$$

$$m_{\text{KCl}} = h_{e_2} (C_{e_2}^{(\text{KCl})} - C_l^{(\text{KCl})}), \quad (17)$$

$$m_{\text{NaCl}} = hl (C_l^{(\text{NaCl})} - C_E^{(\text{NaCl})}), \quad (18)$$

где  $m_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $m_{\text{KCl}}$ ,  $m_{\text{NaCl}}$  — количества указанных компонентов (испаренной воды, кг; выделившихся кристаллов KCl и NaCl, г);

$h_{e_1}$ ,  $h_{e_2}$ ,  $h_l$  — вес (кг)  $\text{H}_2\text{O}$  соответственно в составах  $e_1$ ,  $e_2$ ,  $l$ ;

$C_{e_2}^{(\text{KCl})}$ ,  $C_l^{(\text{KCl})}$ ,  $C_l^{(\text{NaCl})}$ ,  $C_E^{(\text{NaCl})}$  — содержания KCl и NaCl в соответствующих составах  $e_2$ ,  $l$ ,  $E$  (г соли/кг  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Упрощение формул (16) — (18) заключается в учете следующих очевидных соотношений:

$$\left. \begin{aligned} h_{e_2} &= h_{e_1} - m_{\text{H}_2\text{O}}, \\ h_{e_2} &= h_l = h_E, \\ C_l^{(\text{KCl})} &= C_E^{(\text{KCl})}, \\ C_l^{(\text{NaCl})} &= C_E^{(\text{NaCl})}. \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Очевидно, при описании различных стадий производства KCl галургическим методом могут использоваться диаграммы различного типа.

### Использование диаграмм растворимости системы KCl—NaCl—H<sub>2</sub>O для решения технологических задач

Принципиальная схема переработки сильвинитовой породы галургическим методом приведена на рис. 16. Важнейшие операции этого метода — выщелачивание сильвинита нагретым до 110—118° обратным щелоком (в производстве называется растворением) и селективная кристаллизация KCl из полученного крепкого щелока (в производстве называется вакуум-кристаллизацией).



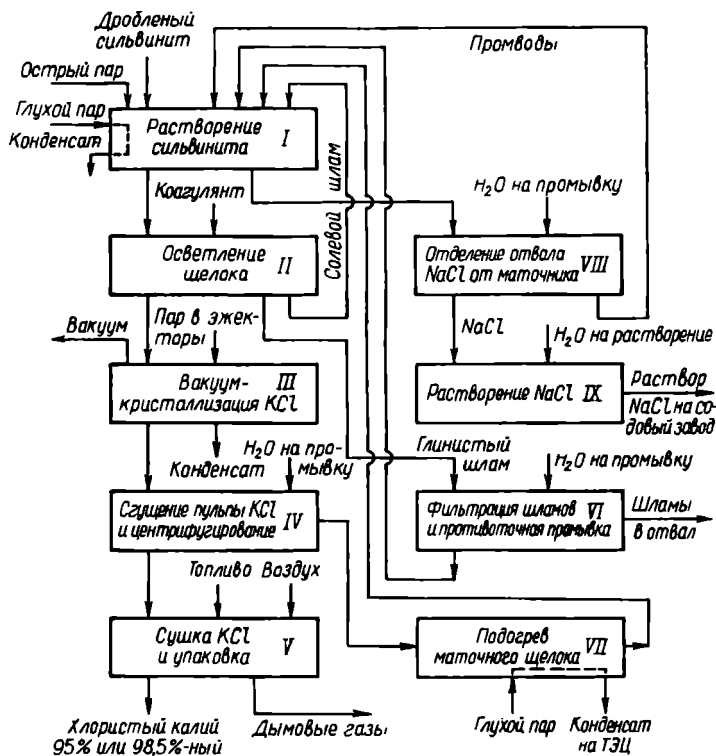


Рис. 16. Принципиальная схема переработки сильвинита галур-гическим методом.

### Выщелачивание (растворение) сильвинита

Растворением сильвинита в производстве хлористого калия называют операцию выщелачивания  $KCl$  из сильвинита с помощью горячего обратного щелока.

Рассмотрим одну из наиболее распространенных схем выщелачивания сильвинита — схему с тремя растворителями (рис. 17). Она характеризуется тем, что свежая порода контактирует уже с почти насыщенным щелоком (в 1-ом растворителе) и что последовательности прохождения растворителей породой и щелоком противоположны. Такую работу объединения растворителей называют методическим выщелачиванием.

Кроме порядка прохождения аппаратов контактирующими фазами, большое значение имеет относительное направление потоков внутри аппаратов. С этой точки зрения различают два край-

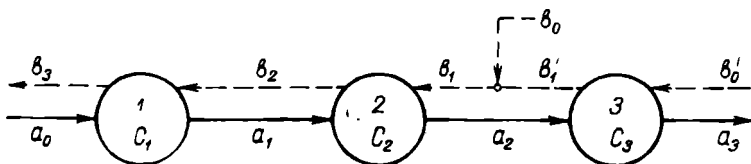


Рис. 17. Схема потоков при методическом выщелачивании (растворении) сильвинита из сильвинита в трех растворителях.

них случая — противоток и прямоток. Обычно противоток обеспечивает большую среднюю интенсивность процессов, чем прямоток. Поэтому противоток в растворителях предпочтительнее, если его осуществление не вызывает нежелательных побочных явлений.

Произведем сопоставление двух вариантов (рис. 18) методического выщелачивания сильвинита (схемы I и II), отличающихся друг от друга тем, что по схеме I в первом растворителе осуществляется противоток, а по схеме II — прямоток. В остальных растворителях (2 и 3) по обеим схемам осуществляется противоток.

Составляем балансовые уравнения по каждому растворителю:

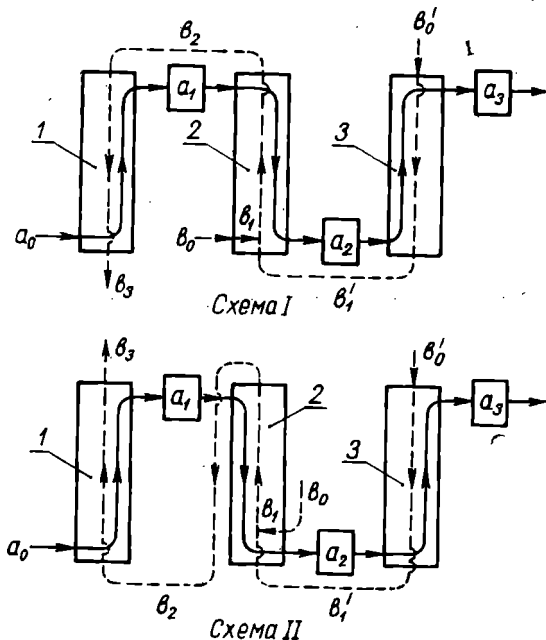


Рис. 18. Два варианта схемы растворения сильвинита в трех растворителях.

$$a_2 + b_0' = c_3 = a_3 + b_1, \tag{20}$$

$$b_0 + b_1 + a_1 = c_2 = a_2 + b_2, \tag{21}$$

$$b_2 + a_0 = c_1 = a_1 + b_3. \tag{22}$$

Уравнения (20) — (22) справедливы для обеих схем и позволяют изобразить процесс на диаграмме как совокупность процессов смешения — разделения (рис. 19).

Наличие противотока в первом растворителе по схеме I приводит к более полному выщелачиванию в нем сильвинита, поэтому отвал 1-го растворителя  $a_1^I$  беднее KCl, чем аналогичный отвал  $a_1^{II}$  по схеме II. Следовательно,  $a_1^I$  изображается на диаграмме точкой, расположенной левее точки  $a_1^{II}$ .

Когда более богатый KCl отвал  $a_1^{II}$  попадает во 2-й растворитель, то соответствующий слив  $b_2^{II}$  должен быть богаче по KCl, чем  $b_2^I$ .

Когда сливы  $b_2^I$  и  $b_2^{II}$  попадают в 1-й растворитель, то по мере увеличения в жидкой фазе концентрации KCl начинается высаливание NaCl, выпадающего в виде солевого шлама. Ход такого процесса рассматривался выше (см. рис. 11,б) и на рис. 19 он изображается линиями  $b_2^I$ ,  $b_3^I$  и  $b_2^{II}$ ,  $b_3^{II}$ . Поскольку  $b_2^{II}$  богаче KCl, чем  $b_2^I$ , то на диаграмме точка  $b_2^{II}$  располагается правее и ниже точки  $b_2^I$ , а отсюда — линия  $b_2^{II}$ ,  $b_3^{II}$  находится ниже, чем  $b_2^I$ ,  $b_3^I$ . Следовательно, и точка  $b_3^{II}$  расположена ниже точки  $b_3^I$ , а это означает, что  $b_3^{II}$  содержит

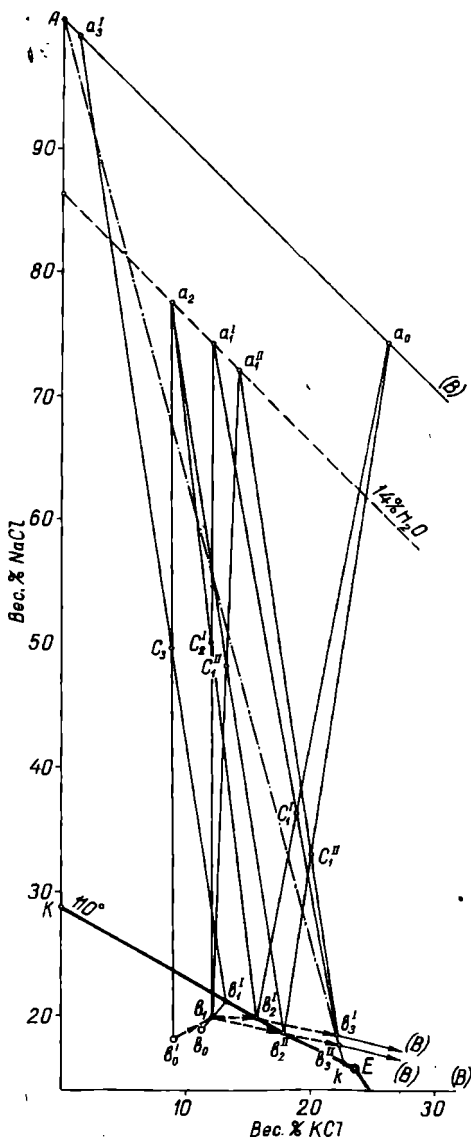


Рис. 19. Графические построения на фазовой диаграмме в связи с сопоставлением двух схем растворения сильвинита.

меньше солевого шлама, чем  $b_1$ . Другими словами, крепкий щелок, получаемый по схеме I, содержит больше солевого шлама, чем щелок, получаемый по схеме II. По этой причине схему I считают менее целесообразной, ибо тогда отстойники солевого шлама оказываются перегруженными, возрастает количество оборотного солевого шлама, подаваемого в растворители, что снижает их эффективную производительность.

Преимущество схемы II состоит также в разгрузке 1-го растворителя за счет интенсификации выщелачивания во 2-м и 3-м растворителях.

### **Кристаллизация хлористого калия из насыщенного раствора**

Из полученного на стадии растворения (выщелачивания) крепкого щелока после его очистки от солевого и глинистого шлама путем кристаллизации можно выделить хлористый калий. Это видно из диаграммы (см. рис. 15), где показано, что линия эвтонических составов имеет отрицательный наклон в области практически важных температур. Так что если взять эвтонический раствор при  $100^\circ$  и охладить его до  $20^\circ$ , то луч кристаллизации, представляющий горизонтальную линию, пересекается с линией насыщения KCl при  $20^\circ$ . Однако осуществление изогидрической кристаллизации KCl сопряжено с трудностями технического характера, и поэтому в производстве получил распространение способ охлаждения крепкого щелока путем его адиабатического испарения в многокорпусной вакуум-кристаллизационной установке (ВКУ).

Расчеты адиабатической вакуум-кристаллизации солей с применением фазовых диаграмм приведены на рис. 12, 15.

Обычно кристаллизацию осуществляют в ВКУ, состоящих из большого числа ступеней, без промежуточного отбора твердой фазы, поэтому при расчетах этих установок операции отделения кристаллов от маточного раствора можно не рассматривать.

Рабочая диаграмма для расчетов ВКУ изображена на рис. 20. Особенность расчета адиабатических процессов состоит в необходимости согласования материального расчета с тепловым. Строго говоря, режим работы ступеней ВКУ не в полной мере является адиабатическим, так как теплообмен с окружающей средой идет за счет теплопотерь через стенки корпусов.

Рассмотрим расчет  $j$ -й (по ходу крепкого щелока) ступени ВКУ.

Количество воды, испаряемой в  $j$ -й ступени ВКУ, определяем согласно формуле, выведенной из теплового баланса:

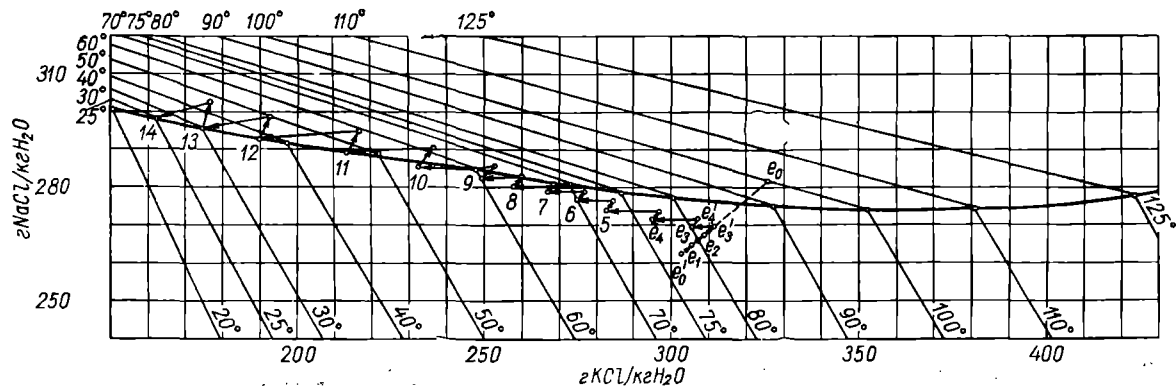


Рис. 20. Рабочая диаграмма для расчета 14-ступенчатой вакуум-кристаллизационной установки.

$$\Delta h^{(j)} = \frac{(m_{1j} \cdot i_{1j} - m'_{1j} \cdot i'_{1j}) + (m_{2j} \cdot i_{2j} - m'_{2j} \cdot i'_{2j}) + \Delta m_{2j} r_2 - Q_j}{i'_{0j} - i''_{0j}}, \quad (23)$$

где  $\Delta h^{(j)}$  — количество испаренной воды в  $j$ -й ступени;

$m_{1j}, m'_{1j}$  — количество раствора (жидкой фазы), соответственно

поступающего и покидающего  $j$ -ю ступень;

$i_{1j}, i'_{1j}$  — удельное теплосодержание (энтальпия) раствора соответственно на входе и выходе  $j$ -й ступени (кдж/кг);

$m_{2j}, m'_{2j}$  — количество кристаллов KCl в суспензии на входе и выходе  $j$ -й ступени;

$i_{2j}, i'_{2j}$  — удельное теплосодержание кристаллов KCl в суспензии на входе и выходе  $j$ -й ступени, кдж/кг;

$\Delta m_{2j}$  — количество кристаллов KCl, образовавшихся на  $j$ -й ступени;

$r_2$  — удельная теплота кристаллизаций KCl (141 кдж/кг);

$Q_j$  — теплопотери в окружающее пространство на  $j$ -й ступени, кдж/час;

$i'_{0j}, i''_{0j}$  — удельные теплосодержания соответственно сокового пара и конденсата  $j$ -й ступени, кдж/кг.

Расчет удельных теплопотерь производят по формуле

$$q_i^{(j)} = C_i (t'_i - t'')^{3/4} + 20,7 \cdot 10^{-8} E [(T')^4 - (T'')^4], \quad (24)$$

где  $q_i^{(j)}$  — теплопотери  $i$ -й излучающей поверхности  $j$ -й ступени, кдж/м<sup>2</sup> · час;

$t'_i, T'$  — температура  $i$ -й наружной стенки аппарата;

$t'', T''$  — температура внутри помещения;

$E$  — степень черноты наружной поверхности аппарата на  $j$ -й ступени;

$C_i$  — коэффициент, равный 1,35 для вертикальной стенки; 1,72 — для горизонтальной, обращенной вверх стенки; 0,88 — для горизонтальной, обращенной вниз стенки; 1,51 — для горизонтальной цилиндрической поверхности.

Общие теплопотери  $Q_j$  рассчитываются по формуле

$$Q_j = \sum_i q_i S_i \text{ кдж/час}, \quad (25)$$

где  $q_i$  — удельные теплопотери  $i$ -й поверхности аппарата;

$S_i$  — площадь (м<sup>2</sup>)  $i$ -й теплоизлучающей поверхности аппарата.

Не все величины, входящие в формулу (23), известны заранее. Поэтому недостающими приходится задаваться, а потом уточнять

с помощью материального баланса. Величина  $Q_j$  при расчете ее по формулам (24) и (25) уточняется путем расчета теплового потока через слой теплоизоляции. Таким образом, применение формул (23) — (25) требует использования арифметических и логических действий в некоторой последовательности, называемой алгоритмом, а сама методика расчета носит название метода последовательных приближений.

Расчет начинается с использования формул (24) и (25). На основании практических данных задается температура стенки  $t'_i$  и рассчитывается  $q_i^{(j)}$ . Если известна температура на внутренней стенке аппарата (она равна температуре суспензии на выходе  $j$ -й ступени ВКУ), то рассчитывается поток тепла через слой теплоизоляции:

$$p_i = \frac{t_j - t'_i}{R} = K(t - t'), \quad (26)$$

где  $R$  — сопротивление теплопередачи;

$K$  — коэффициент теплопередачи.

$R$  или  $K$  определяется из соотношения

$$R = \frac{1}{K} = \sum \frac{\delta_k}{\lambda_k}, \quad (27)$$

где  $\delta_k$  — толщина  $k$ -го слоя теплоизоляции;

$\lambda_k$  — коэффициент теплопроводности  $k$ -го слоя теплоизоляции.

Если температура  $t'_i$  задана правильно, то

$$q_i = p_i. \quad (28)$$

Задаваясь конструктивными размерами аппарата, вычисляем  $S_i$  и  $Q_j$  по формуле (25).

Теперь переходим к формуле (23). Вначале задаем:

$m_{1j} = m_{1j}$ ;  $m_{2j} = m_{2j}$ ;  $\Delta m_{2j} = 0$ ;  $Q_j$  — согласно расчету по формуле (25).

Величины  $i_{1j}$ ,  $i'_{1j}$ ,  $i_{2j}$ ,  $i'_{2j}$  задаем по справочникам как функции температуры, если они известны. В противном случае они рассчитываются по известным величинам теплоемкости из уравнения

$$i = c \cdot t_j \pm A, \quad (29)$$

где  $C$  — удельная теплоемкость, дж/кг · град;

$t_j$  — температура на выходе  $j$ -й ступени ВКУ;

$A$  — некоторая константа (обычно равная 0);

$i'_{0j}$  — задается по таблицам как функция  $t$  и  $P$  в  $j$ -й ступени ВКУ,

а  $i'_{0j}$  вычисляется по известным формулам.

Обычно принимают для щелоков  $C = 2,72 - 2,85$  кдж/кг · град; для конденсата —  $C = 4,1$ , для KCl —  $C = 0,69$  кдж/кг · град.

В результате подстановки полученных величин в формулу (23) получаем  $(\Delta h^{(j)})$ , которое рассматриваем как первое приближение, обозначаем  $(\Delta h^{(j)})_1$ .

Зная часовой поток воды со щелоком, равный на входе в  $j$ -ю ступень величине  $h_{j-1}$ , рассчитываем поток воды  $h'_j$  со щелоком на выходе  $j$ -й ступени согласно формуле:

$$h'_j = h_{(j-1)} - (\Delta h^{(j)})_1. \quad (30)$$

Теперь рассчитываем состав  $e'_j$  суспензии на выходе  $j$ -й ступени ВКУ, полагая, что на входе в  $j$ -ю ступень состав раствора (или суспензии) изображается точкой  $e_{j-1}$ :

$$C_{e'_j}^{(\text{KCl})} = C_{e_{(j-1)}}^{(\text{KCl})} \cdot \frac{h_{(j-1)}}{h'_j}. \quad (31)$$

Луч испарения раствора  $e_j$  строится как продолжение прямой  $He_{(j-1)}$ , и на этом луче по координате  $C_{e'_j}^{(\text{KCl})}$  строится точка  $e'_j$ .

Температура  $t_j$  на выходе  $j$ -й ступени ВКУ обычно намечается заранее. Поэтому из построенных на рис. 20 изотерм выбираем отвечающую температуре  $t_j$  и строим луч кристаллизации KCl, если точка  $e'_j$  находится правее соответствующей изотермы и ниже эвтонической точки  $E_j$ . Если точка  $e'_j$  правее своей изотермы и выше, чем  $E_j$ , то это свидетельствует о кристаллизации KCl наряду с NaCl. Если же точка  $e'_j$  находится левее изотермы с температурой  $t_j$ , то в  $j$ -й ступени ВКУ кристаллизации солей не происходит.

Если оказывается, что KCl кристаллизуется, то состав маточного раствора на выходе  $j$ -й ступени определяется на пересечении луча кристаллизации  $e'_j e_j$  с линией насыщения KCl на изотерме с температурой  $t_j$ . Получаем одну из горизонтальных ступенек на диаграмме (см. рис. 20).

Поскольку в процессе кристаллизации KCl количество воды в системе не меняется, т. е. остается равным  $h'_j$ , то количество выделившегося хлористого калия определяется по формуле

$$\Delta m_{2j} = h'_j (C_{e'_j}^{(\text{KCl})} - C_{e_j}^{(\text{KCl})}). \quad (32)$$

Зная  $\Delta m_{2j}$  и  $m_{2j}$ , находим  $m'_{2j}$ :

$$m'_{2j} = m_{2j} + \Delta m_{2j}. \quad (33)$$

Рассчитываем количество жидкой фазы  $m'_{1j}$ :

$$m'_{1j} = m_{1j} - (\Delta h^{(j)})_1 - \Delta m_{2j}. \quad (34)$$

Теперь полученные по формулам (30)—(34) величины  $m'_{1j}$ ,  $m'_{2j}$ ,  $\Delta m_{2j}$  подставляем в (23) и вычисляем второе приближение  $(\Delta h^{(j)})_2$ , т. е. величину  $(h^{(j)})_2$ . Если величина  $(h^{(j)})_2$  заметно отличается от  $(h^{(j)})_1$ , то вычисления по формулам (31)—(35) повторяем, заменяя  $(h^{(j)})_1$  на  $(h^{(j)})_2$ , а затем по формуле (23) получаем  $(h^{(j)})_3$ , которая обычно в пределах допустимой погрешности совпадает с  $(\Delta h^{(j)})_2$ . На этом рас-



чет  $j$ -й ступени заканчивается и начинается расчет  $(j + 1)$ -й ступени ВКУ с той же последовательностью операций, что и при расчете  $j$ -й ступени.

При некоторых условиях, когда состав упариваемого раствора  $e_{j-1}$  близко лежит к линии эвтонических растворов, наряду с KCl начинается кристаллизация NaCl. В таком случае расчет количества кристаллизующихся солей производится по формулам:

$$\left. \begin{aligned} \Delta m_{2j} &= h'_j (C_{e'_j}^{(KCl)} - C_{E_j}^{(KCl)}), \\ \Delta m_{3j} &= h'_j (C_{e'_j}^{(NaCl)} - C_{E_j}^{(NaCl)}), \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

$$\left. \begin{aligned} m'_{2j} &= m_{2j} + \Delta m_{2j}, \\ m'_{3j} &= m_{3j} + \Delta m_{3j}, \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

где  $C_{e'_j}^{(KCl)}$ ,  $C_{e'_j}^{(NaCl)}$  — содержание KCl и NaCl (г/1000 г  $H_2O$ ) в суспензии на выходе  $j$ -й ступени;

$C_{E_j}^{(KCl)}$ ,  $C_{E_j}^{(NaCl)}$  — концентрации KCl и NaCl в эвтоническом растворе, имеющем ту же температуру, что и раствор, выходящий из  $j$ -й ступени;

$m_{3j}$ ,  $m'_{3j}$ ,  $\Delta m_{3j}$  — поток кристаллического NaCl на входе, выходе в ступень ВКУ и количество кристаллизовавшегося NaCl;

$r_3$  — теплота кристаллизации NaCl (22,6 кдж/кг).

При кристаллизации двух солей одновременно формула (23) дополняется в числителе слагаемыми, характеризующими NaCl, и получается

$$\Delta h^{(j)} = \frac{(m_{1j} \cdot i_{1j} - m'_{1j} \cdot i'_{1j}) + (m_{2j} \cdot i_{2j} - m'_{2j} \cdot i'_{2j} + \Delta m_{2j} r_2) + (m_{3j} \cdot i_{3j} - m'_{3j} \cdot i'_{3j} + \Delta m_{3j} r_3) - Q_j}{i'_{0j} - i''_{0j}} \quad (37)$$

Из формул (23) и (37) видно, что воды упаривать приходится тем меньше, чем больше теплотери  $Q_j$ . Поэтому корпуса ВКУ нет необходимости покрывать теплоизоляцией, и тогда при расчетах теплотерьер температуру внешней поверхности аппарата можно принимать равной температуре раствора (пульпы) на выходе из  $j$ -й ступени ВКУ. Однако в производстве KCl некоторые ступени ВКУ теплоизолируют, чтобы не допустить очень энергичной кристаллизации KCl, так как в таком случае получается мелкодисперсный продукт.

Обратимся к примеру, изображенному на рис. 20, и рассмотрим процесс вакуум-кристаллизации раствора  $e_0$ , имеющего сле-

дующий состав:  $C_{e_0}^{(KCl)} = 326$  г/кг  $H_2O$ ;  $C_{e_0}^{(NaCl)} = 281$  г/кг  $H_2O$ . Расчет сделан для случая, когда производительность ВКУ по крепкому щелоку  $e_0 = 2122$  кг/час и приход воды с крепким щелоком  $h_0 = 1313$  кг/час. Температура на входе в ВКУ принимается равной  $95^\circ$ .

Нетрудно убедиться, что при упарке раствора  $e_0$  в ВКУ очень скоро (в 4—5-й ступени) начнется совместная кристаллизация  $KCl$  и  $NaCl$ , что недопустимо из-за загрязнения продукции нежелательной примесью  $NaCl$ . Поэтому приходится отказаться от чисто адиабатического режима работы ВКУ и, возвращая в определенные ступени конденсат, приближать режим к изогидрическому. Количество возвращаемого конденсата по ступеням определяется следующим образом.

Допустим, в  $j$ -й ступени ВКУ получена суспензия  $e'_j$  с более высоким содержанием  $KCl$  и  $NaCl$ , чем в эвтоническом растворе  $E_j$ , с той же температурой, что и  $e'_j$ . Очевидно, нужно добавить такое количество ( $\Delta h'_j$ ) воды, чтобы в суспензии на выходе содержание  $NaCl$  не превышало возможной концентрации  $NaCl$  в  $E_j$ . В таком случае из баланса по  $NaCl$  определяем искомую величину ( $\Delta h'_j$ ) добавляемой воды:

$$C_{e'_j}^{(NaCl)} \cdot h'_j = C_{E_j}^{(NaCl)} \cdot (h'_j + \Delta h'_j).$$

Необходимая для подстановки величина  $C_{e'_j}^{(NaCl)}$  рассчитывается по формуле, аналогичной (31), но с заменой концентраций  $KCl$  на концентрацию  $NaCl$ .

Если общее количество возвращаемого конденсата рассчитать заранее, то его можно добавить к крепкому щелоку одновременно, т. е. сразу. Обычно это осуществляют в первых ступенях ВКУ. Предположим, что на основании предварительного расчета общее количество конденсата, разбавляющего крепкий щелок в первой ступени, равно 95 кг. Построив луч разбавления  $H_{e_0}$  и рассчитав по формуле (31) концентрацию  $KCl$  в разбавленном щелоке первой ступени, определяем положение точки исходного щелока после разбавления  $e'_0$ . Намечаем число ступеней ВКУ (например, 14) и температуры на выходе всех ступеней. Рассчитываем теплотери по всем ступеням и начинаем расчеты согласно приведенным формулам каждой ступени ВКУ, начиная с первой.

После первой ступени получаем состав  $e_1$ , расположенный левее изотермы  $90^\circ$ . Следовательно, в первой ступени не произойдет кристаллизации  $KCl$ , и на вторую ступень ВКУ поступает раствор  $e_1$ . На выходе второй ступени получаем раствор  $e_2$ , а на выходе третьей ступени — суспензию  $e'_3$ . Кристаллизация начинается в третьей ступени ВКУ. На диаграмме (см. рис. 20) строим луч кристаллизации  $KCl$  и определяем состав маточного раство-

ра  $e_3$ , поступающего затем в четвертую ступень ВКУ, и т. д. Результаты расчета приведены в табл. 14, из которой видно, что начиная с 11-й ступени происходит кристаллизация NaCl, но его количество не превышает 2,5%.

Таблица 14

Результаты расчета 14-ступенчатой вакуум-кристаллизационной установки

Технологический режим	Номер ступени													
	I*	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
$C_{KCl}$ г/1000 г $H_2O$ на входе в ступень	303	306	309	312	297	285	276	262	260	251	238	217	193	177
$C_{NaCl}$ на входе в ступень	262	264	267	269	273	276	278	280	282	285	291	294	298	302
Температура на входе в ступень, °C	95	90	85	80	77	73	70	67	63	60	54	46	37	30
Температура на выходе из ступени, °C	90	85	80	77	73	70	67	63	60	54	46	37	30	25
Выпарено воды в ступени, %	0,97	0,95	0,96	0,67	0,89	0,67	0,67	0,78	0,58	1,31	1,51	1,27	1,47	0,9

\* Концентрации на первой ступени даны с учетом разбавления поступающего щелока конденсатом.

### Схема получения хлористого калия из сильвинита

Как было показано выше, галургический метод получения хлористого калия из сильвинита—циклический процесс с непрерывной циркуляцией в системе насыщенного хлористым натрием растворяющего щелока.

Технологическая схема этого метода (рис. 21, 23, 24) включает следующие основные стадии:

- 1) дробление сырой сильвинитовой руды;
- 2) выщелачивание сильвинита горячим растворяющим щелком с целью извлечения в раствор KCl;
- 3) обработка полученного после выщелачивания сильвинитовой руды отвала для снижения потерь хлористого калия;
- 4) выделение из горячего щелока, насыщенного NaCl и KCl, твердых взвешенных частиц в виде солевого и глинистого шламов;
- 5) противоточная промывка глинистого шлама горячей водой для извлечения из него KCl;
- 6) охлаждение горячего осветленного щелока с целью кристаллизации KCl с одновременным использованием тепла горячего раствора (в ВКУ);
- 7) отделение кристаллов KCl от маточного раствора и обработка их жирными аминами;

8) сушка кристаллов  $KCl$ ;  
 9) нагревание маточного раствора и возвращение его на выщелачивание;

10) удаление или утилизация отходов производства.

Поступающая из шахты сильвинитовая руда состоит из кусков размером до 500 мм. Из зерен сильвинита крупнее 5 мм силь-

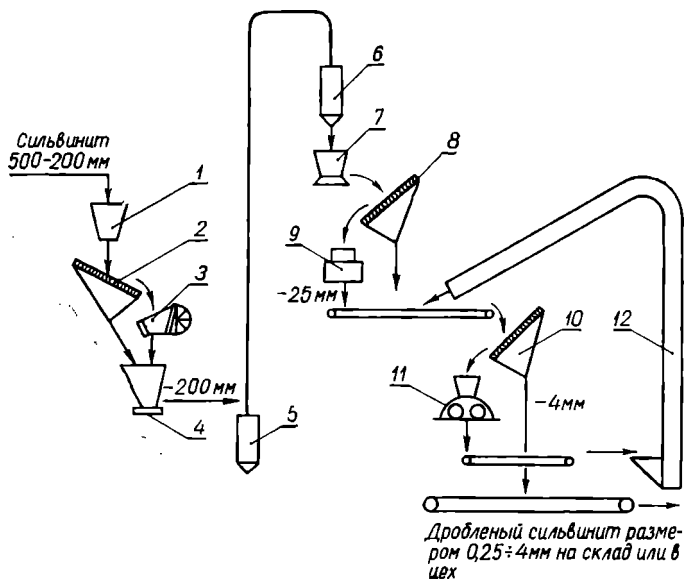


Рис. 21. Схема дробления сильвинитовой руды:

1 — бункера; 2 — колосниковый грохот; 3 — щековая дробилка;  
 4, 7 — бункера с дозатором; 5, 6 — скиповые подъемники; 8, 10 —  
 вибрационные грохоты; 9 — конусная дробилка; 11 — валковая дробилка; 12 — элеватор.

вин выщелачивается неполностью, что приводит к потерям калия с отвалом. Поэтому перед выщелачиванием сырую руду подвергают дроблению. При этом необходимо иметь в виду, что наличие в выщелачиваемом сильвините большого количества мелких частиц (от 0,2 мм и менее) приводит к нежелательному увеличению в получаемом растворе глинистого и солевого шлама, поскольку при переизмельчении сильвинита происходит более полное раскрытие вкрапленных в руду частичек глины. Во избежание этого сильвинитовую руду измельчают таким образом, чтобы основную массу составили зерна размером 1—4 мм.

Дробление руды осуществляют в три стадии: крупное, среднее и мелкое дробление. Крупное дробление сильвинита (до размера кусков менее 200 мм) проводят в щековых дробилках, среднее (до

25 мм) — в молотковых или конусных и мелкое (4 мм и менее) — в валковых дробилках (см. рис. 21).

С целью снижения количества излишне измельчаемого материала перед каждой дробилкой устанавливаются грохоты для предварительного отделения кусков меньших размеров, чем размер пасти дробилки.

Интересно заметить, что в последнее десятилетие в различных отраслях горнорудной промышленности, в том числе калийной, начали применять новые дробилки, работающие на принципе ударного действия. Схема работы ударной дробилки показана на рис. 22.

Крупные куски руды попадают на вращающийся ротор 2, захватываются молотками 3 и отбрасываются на спирально подвешенные к корпусу дробилки отбойные плиты 4. Вследствие ударов

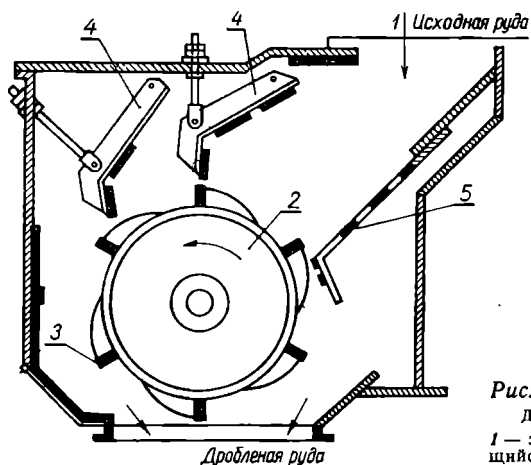


Рис. 22. Принципиальная схема дробилки ударного действия:

1 — загрузочная воронка; 2 — вращающийся ротор; 3 — молотки; 4 — отбойные плиты; 5 — решетка.

кусков руды о молотки и подвешенные плиты измельчение рудобразующих компонентов происходит преимущественно по плоскостям спайности.

Так как различные кристаллы обладают различным сопротивлением к удару, различной прочностью и структурой, то ударное дробление производит селективное раскрытие составляющих измельчаемой руды и в ряде случаев может применяться для предварительного обогащения.

Ударные дробилки обладают высокой производительностью, а по степени измельчения они превосходят щековые, валковые и обычные молотковые. При дроблении калийной руды на ударной дробилке содержание фракции менее 0,3 мм составляет лишь 2%, а пыль (частицы менее 0,06 мм) практически не образуется. После

дробления сильвинитовая руда поступает на выщелачивание (рис. 23).

Дробленный сильвинит из солемельницы или промежуточного склада поступает на выщелачивание в два шнековых растворителя 4 и 5. Удаление из растворителя твердой соли осуществляется

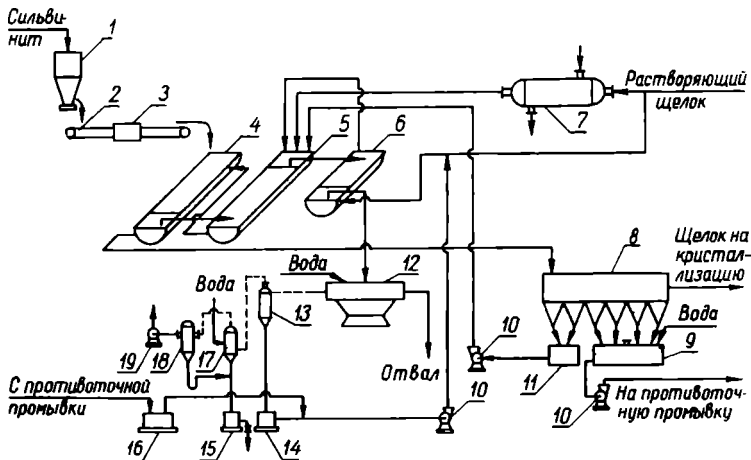


Рис. 23. Схема получения хлористого калия из сильвинита (операции выщелачивания, промывки отвала и осветления насыщенного раствора):

1 — бункер с питателем; 2 — ленточный транспортер; 3 — автоматические весы; 4 — первый шнековый растворитель; 5 — второй шнековый растворитель; 6 — шнековая мешалка; 7 — трубчатый подогреватель; 8 — отстойник-сгуститель; 9 — мешалка для глинистого шлама; 10 — центробежные насосы; 11 — сборник солевого шлама; 12 — планфильтр; 13 — вакуум-котел; 14 — бак для промывной воды; 15 — барометрический бак; 16 — бак для промывной воды; 17 — барометрический конденсатор смешения; 18 — брызгоуловитель; 19 — вакуум-насос.

наклонным ковшовым элеватором, который смонтирован вместе с корытом. Ввод и вывод щелока производится через два отверстия, расположенных на боковых стенках растворителя.

Хлористый калий из сильвинита выщелачивают горячим ( $105\text{--}115^\circ$ ) растворяющим щелоком, содержащим  $110\text{--}130$  г/л  $\text{KCl}$  и около  $240$  г/л  $\text{NaCl}$ . Щелок таких параметров направляют во второй растворитель 5, где он движется навстречу руде и перетекает в первый растворитель 4. В первом растворителе осуществляется принцип прямотока между перемещающимися относительно друг друга раствором и сильвинитом, а во втором растворителе — принцип противотока. (Целесообразность применения комбинированной схемы выщелачивания сильвинита была показана выше, стр. 60.)

Отвал из второго растворителя передают в третий растворитель 6, называемый обычно шнековой мешалкой, куда для выщелачивания направляют нагретый до  $70^{\circ}$  маточный щелок, а также промывные воды с противоточной промывки глинистого шлама и фильтрат с планфильтра 12. Назначение шнековой мешалки состоит не только в дополнительном извлечении хлористого калия из отвала, но и в рекуперации его тепла. Несколько подогретый в шнековой мешалке раствор присоединяют к растворяющему щелоку, направляемому во второй растворитель.

Отвал, извлекаемый из шнековой мешалки, содержит 15—17% маточного раствора, поэтому его промывают горячей водой на планфильтре 12 с целью снижения потерь хлористого калия. Промытый отвал с влажностью 5—6% с помощью ножа непрерывно сбрасывается с фильтра на скребковый транспортер и удаляется из цеха.

Насыщенный горячий ( $97$ — $107^{\circ}$ ) раствор, полученный в отделении растворения, содержит 245—265 г/л KCl, 270 г/л NaCl и взвешенные мелкие частицы руды, глины, кристаллики высолившегося NaCl. При выщелачивании 1000 кг сильвинита Верхнекамского месторождения с раствором уносится до 180 кг взвешенных частиц, из которых 160 кг солевых и около 20 кг глинистых.

Чтобы избежать загрязнения готовой продукции указанными примесями, они должны быть удалены из насыщенного раствора перед кристаллизацией KCl.

Выделение взвешенных частиц осуществляют путем осаждения их из раствора в аппаратах различного типа. Для ускорения процесса осаждения используют коагулянт в виде щелочного раствора крахмала или водного раствора полиакриламида. Частицы глины, подлежащей удалению, столь мелкодисперсны, что их эффективное осаждение без добавки коагулянта было бы невозможно.

Осаждение солевых и глинистых частиц осуществляют обычно в шестиконусном отстойнике-сгустителе 8.

В первых двух конусах сгустителя 8 осаждаются преимущественно солевые частички, а в последующих — глинистые (табл. 15). Образующиеся солевой и особенно глинистый шламы обладают способностью удерживать большое количество насыщенного раствора, поэтому для снижения потерь хлористого калия со шламами их подвергают соответствующей обработке.

Солевой шлам непрерывно перекачивают во второй растворитель, а глинистый шлам периодически спускают в мешалку 9, откуда после обработки горячей водой с отношением T : Ж, равным 1 : 4, передают на противоточную промывку, состоящую из 2—4 сгустителей Дорра. Промывные воды с противоточной промывки возвращают на растворение в шнековую мешалку 6, а промытый глинистый шлам выбрасывают в отвал.

Использование противоточной промывки снижает потери хлористого калия с глинистым шламом в 4—5 раз.

Таблица 15

**Характеристика работы  
шестиконусного отстойника**

Компоненты шлама	Состав шлама, осаждающегося по конусам, %	
	1—2	3—6
NaCl и CaSO <sub>4</sub>	92,4	30,0
KCl	3,4	—
Глина	4,2	70,0
Итого . . . . .	100,0	100,0

Горячий насыщенный раствор после осветления передают на последующие операции (рис. 24). Для выделения из раствора кристаллов KCl его подвергают охлаждению от 90° до 17—27°, которое осуществляют путем самоиспарения раствора под вакуумом. Образующийся 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 KCl, 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 на современных химических фабриках и заводах используют многоступенчатые вакуум-кристаллизационные установки (ВКУ). На химических фабриках Советского Союза применяют обычно 14-ступенчатые ВКУ.

Горячий насыщенный раствор засасывается в первый корпус ВКУ и по переточным трубам перетекает вместе с выпадающими кристаллами KCl из одной ступени в другую. Установка состоит из одного вертикального 8 и шести горизонтальных 9 вакуум-кристаллизаторов; последние разделены перегородками на 13 ступеней (на схеме обозначены римскими цифрами). Внутри ВКУ вакуум постепенно повышается от 440 мм рт. ст. (I ступень) до 740 мм рт. ст. (XIV ступень), а перепад температур в каждой ступени составляет 4—5° (см. табл. 14). В этих условиях получают кристаллы хлористого калия следующего гранулометрического состава:



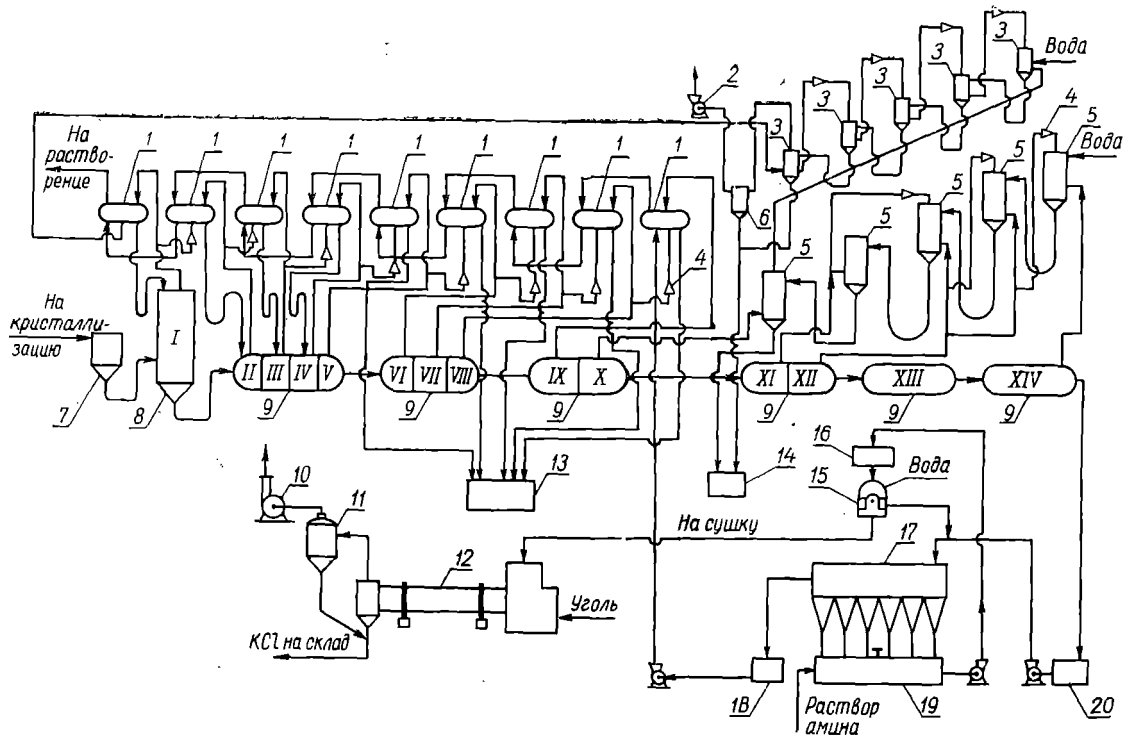


Рис. 24. Схема получения хлористого калия из сильвинита (операции кристаллизации, отделения от маточного раствора и сушки):

1 — поверхностные конденсаторы; 2 — вакуум-насос; 3 — дополнительные конденсаторы; 4 — пароструйные эжекторы; 5 — конденсаторы смешения; 6 — ловушка; 7 — бак; 8 — вертикальный вакуум-корпус (I ступень); 9 — горизонтальные вакуум-корпуса (II—XIV ступени); 10 — вентилятор-дымосос; 11 — циклон; 12 — барабанная сушилка; 13, 14 — барометрические баки; 15 — центрифуга; 16 — мешалка; 17 — сгуститель; 18 — бак для маточного щелока; 19 — мешалка хлоркалевой пульпы; 20 — бак хлоркалевой пульпы.

Гранулометрический состав кристаллов KCl,  
полученных в 14-ступенчатой ВКУ

Размер кристаллов, мм	+0,42	+0,30	+20,21	+0,15	—0,15
Количество фракций, %	5,7	9,0	50,6	17,8	16,9

Размер зерен кристаллов менее 0,15 мм для получения хорошо рассеиваемого хлористого калия является предельным, поэтому содержание зерен этой фракции в готовом продукте должно строго контролироваться.

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

Из последней XIV ступени охлажденный раствор с выпавшими кристаллами KCl самотеком по барометрической трубе сливается в бак хлоркаалиевой пульпы 20.

Соковый пар из первых девяти ступеней вакуум-кристаллизационной установки конденсируется в поверхностных конденсаторах 1. Конденсацию пара осуществляют путем его охлаждения обратным маточным щелоком, возвращаемым на растворение после кристаллизации. При этом растворяющий щелок нагревается до 70°. Дальнейшее его нагревание до 113—115° проводится в трубчатом подогревателе 7 (см. рис. 23) паром с давлением в 2—3 атм. С такой температурой растворяющий щелок перекачивают на выщелачивание сильвинита в шнековые растворители.

Соковый пар из последних пяти ступеней вакуум-кристаллизационной установки не используется для нагревания маточного щелока, а конденсируется в пяти конденсаторах смешения 5, орошаемых водой. Величина вакуума, а следовательно, и температура охлажденного маточного раствора в XIV ступени ВКУ зависят от температуры воды, подаваемой в последний конденсатор смешения 5. Поэтому режим работы ВКУ несколько отличается от режима работы в летнее время. Зимой, когда вода холоднее, щелок охлаждается до 15—18°, а в летнее время до 25—27°. Вакуум в корпусах ВКУ создается с помощью системы конденсаторов 1, 3, 5, паровых эжекторов 4 и вакуум-насосов 2 путем конденсации сокового пара и отсоса выделяющихся из раствора газов.

Система отсоса паровыми эжекторами паровоздушной смеси построена таким образом, что эта смесь нагнетается из каждой последующей ступени в предшествующую, благодаря чему в системе создается ступенчатый вакуум. Из последнего вспомогательного конденсатора 3 паровоздушная смесь через брызгоуловитель 6 вакуум-насосом 2 выбрасывается в атмосферу.

Конденсат из первых четырех поверхностных конденсаторов 1 возвращается в I—IV ступени ВКУ на разбавление насыщенного раствора, а из последующих пяти поверхностных конденсаторов

по барометрической трубе сливается в приемный бак 13. Этот конденсат используют для промывки отвала из растворителей и глинистого шлама.

Свежая вода и конденсат, образовавшийся в конденсаторах смешения 5 и вспомогательных конденсаторах 3, самотеком перетекают из одного конденсатора в другой и через барометрическую трубу выводятся из системы.

Из бака 20 маточный раствор и выпавшие кристаллы KCl попадают в многоконусный сгуститель 17. В калийной промышленности Советского Союза обычно применяются шестиконусные сгустители. Осветленный маточный раствор возвращают в цикл растворения, а сгущенную пульпу хлористого калия из конусов сгустителя с соотношением Ж:Т=1:2 перекачивают насосом в бак с мешалкой 16, откуда она самотеком перетекает для фильтрации в центрифуги 15. В калийной промышленности Советского Союза работают автоматические центрифуги полунепрерывного действия типа АГ-1800. В процессе фильтрации и промывки KCl освобождается от маточного раствора, а также от части выкристаллизовавшегося NaCl. В зависимости от режима промывки после сушки можно получить продукт с содержанием до 98,0% KCl. Влажность осадка после центрифуг составляет 5—7%.

Имеется опыт фильтрации хлоркалиевой пульпы на пульсирующих центрифугах непрерывного действия, причем отмечается хорошая их работа по сравнению с центрифугами полунепрерывного действия. Принцип действия пульсирующей центрифуги заключается в том, что непрерывная выгрузка осадка осуществляется при помощи пульсирующего поршня, который вращается вместе с барабаном центрифуги и совершает по 12—16 возвратно-поступательных ходов в минуту.

Для снижения слеживаемости получаемого хлористого калия в сгущенную хлоркалиевую пульпу перед фильтрацией иногда вводят 1%-ный водный раствор первичных жирных аминов с числом углеродных атомов  $C_{16}$ — $C_{20}$  из расчета 180 г добавки амина на 1 т готового продукта.

После центрифуг 15 хлористый калий направляют в сушильное отделение. Обычно сушку осуществляют во вращающемся трубчатом барабане 12 топочными газами, полученными сжиганием угля, мазута или природного газа и подаваемыми внутрь барабана.

Температура топочных газов на входе в сушилку 800—900°, поэтому во избежание сильного перегрева и плавления KCl горячие топочные газы и влажный материал поступают в барабанную сушилку прямотоком. Отходящие газы с температурой 140—160°, пройдя систему пылеулавливания 11, дымососом 10 выбрасываются в атмосферу. Высушенный хлористый калий с влажностью 0,5—1,0% отправляют на склад готовой продукции.

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  $KCl$  1,0% составляет 35—45 кг/м<sup>3</sup> · час.

В последние годы для сушки различных материалов широкое распространение получили сушилки с кипящим слоем. Они применяются и для сушки хлористого калия. Схема процесса (рис. 25) заключается в следующем.

Дымовые газы из топки 7 с температурой 700—750° поступают в сушилку 4. Температура материала в слое 130°, а отходящих газов 100—115°. Из сушилки хлористый калий с влажностью 0,5% непрерывно отправляют на склад. В зависимости от гранулометрического состава высушиваемого хлористого калия вынос его из слоя с отходящими газами составляет 5—25% загрузки. Для выделения хлористого калия из отходящих газов их пропускают через пылеосадительную камеру 3 и батарею циклонов 2. Для окончательной очистки газы промывают водой в пенном аппарате 1 и выбрасывают в атмосферу.

Расходные коэффициенты на 1 т 95%-ного  $KCl$  по галургическому методу составляют: 5 т сильвинита (в расчете на содержание в руде 22%  $KCl$ ); 0,75 т пара; 25 квт · ч электроэнергии; 9 м<sup>3</sup> воды; 15 кг условного топлива; 180 г первичных аминов; 12 г полиакриламида. Общая степень извлечения  $KCl$  равна 90—92%. Остальная часть  $KCl$  теряется с галитовыми отходами, глинистым шламом, дымовыми газами, а также в виде механических потерь.

### Оборудование, применяемое в производстве $KCl$ галургическим методом

В производстве хлористого калия галургическим методом для дробления и выщелачивания сильвинитовой руды, нагревания, охлаждения, отстаивания и очистки оборотных щелоков, кристаллизации из них хлористого калия, фильтрации пульп и суспензий, сушки хлористого калия, а также для дозировки и перемещения твердых материалов, растворов и суспензий применяется разнообразное оборудование.

Большая часть оборудования, например дробилки, грохоты, вакуум-фильтры, центрифуги, кожухотрубные теплообменники, конденсаторы смешения, отстойники Дорра, центробежные насосы, вакуум-насосы, циклоны,— типовое; некоторые же аппараты специфичны только для этого производства.

Рассмотрим основные аппараты, специфичные для производства  $KCl$  галургическим методом.

**Аппараты для выщелачивания сильвинита.** Для выщелачивания сильвинита могут быть использованы аппараты различной

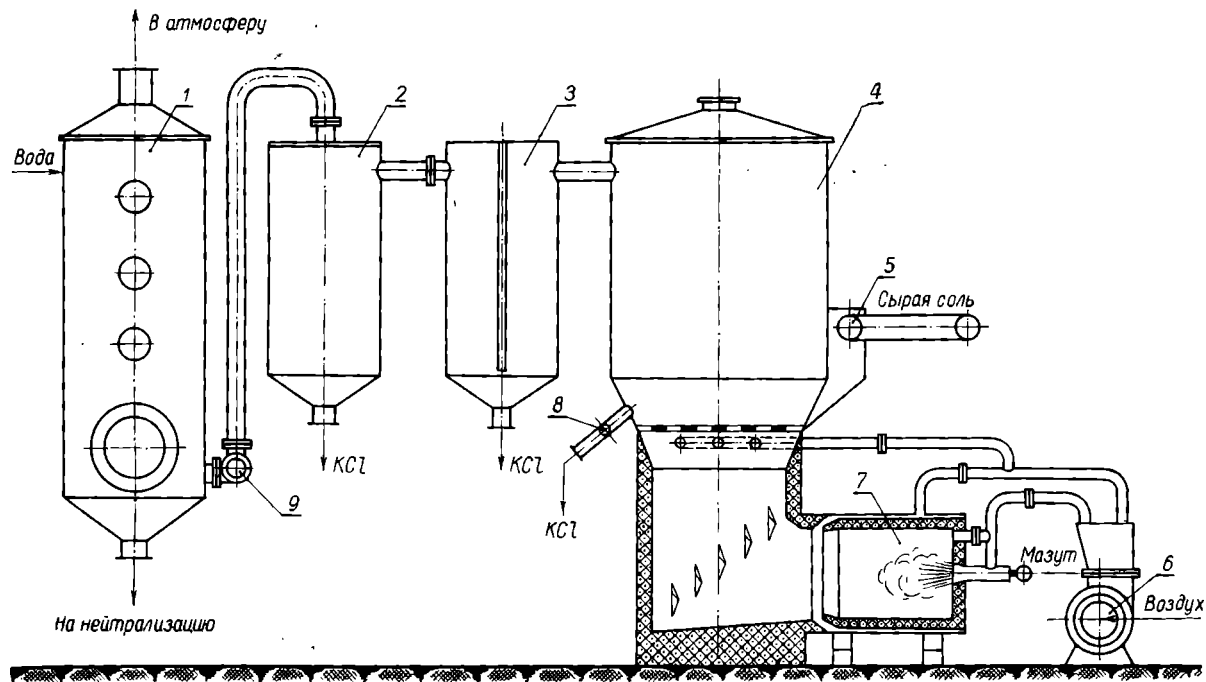


Рис. 25. Схема сушки хлористого калия в сушилке с кипящим слоем:

1 — пениый промыватель; 2 — циклои; 3 — пылесадительная камера; 4 — сушилка; 5 — загрузочное устройство; 6 — дутьевой вентилятор; 7 — топка; 8 — выгрузочное устройство; 9 — дымосос.

конструкции. Впервые для этой цели были применены вертикальные цилиндрические выщелачиватели.

Сильвинит загружается в аппарат сверху на наклонную колосниковую решетку. Система штуцеров позволяет пропускать растворяющий щелок сверху и снизу. Выщелоченный галитовый отвал извлекают снизу через разгрузочный люк. Аппарат прост по

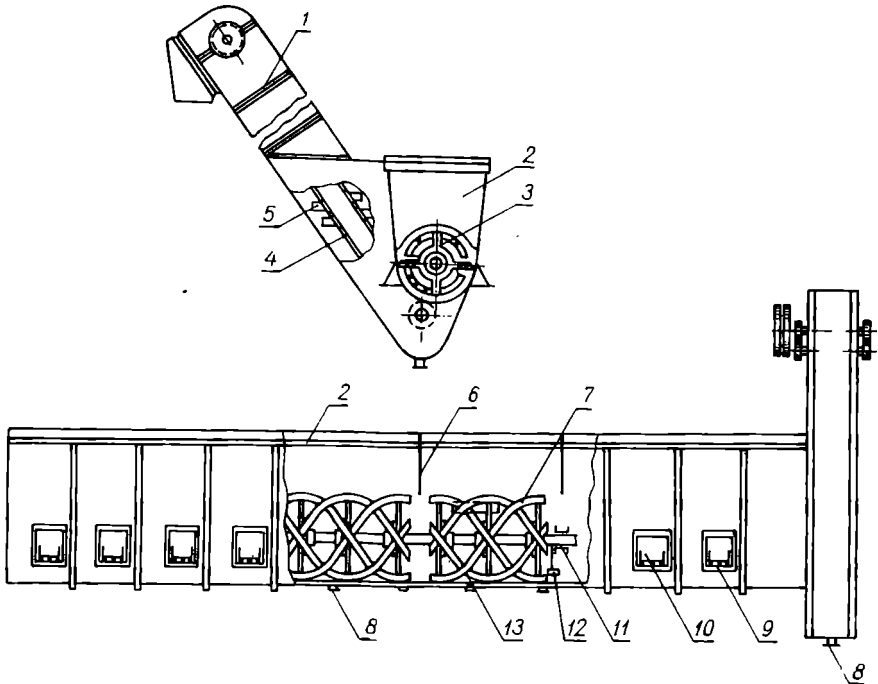


Рис. 26. Шнековый растворитель:

1 — наклонный элеватор; 2 — корыто; 3 — крестовина; 4 — цепи; 5 — ковш; 6 — перегородки; 7 — спираль шнека; 8 — патрубки; 9 — ролик; 10 — лапы; 11 — вал; 12 — дюза; 13 — лопасти-скребки.

устройству, но механизация выгрузки отвала из вертикального выщелачивания сопряжена с известными трудностями, поэтому в калийной промышленности ныне повсеместно применяют горизонтальные шнековые растворители.

Этот аппарат (рис. 26) представляет стальное корыто 2, в котором вращается шнековая мешалка. Мешалка служит не только для перемещения сильвинита, но и обеспечивает хороший контакт между выщелачиваемым материалом и растворяющим щелок. Корыто растворителя состоит из нескольких царг и покрыто сверху крышкой. Внутри корыта имеются не достигающие до дна перего-

родки 6, благодаря которым улучшается контакт щелока с рудой. Для подогрева раствора в растворитель через дюзы 12, укрепленные на стенке корыта, вводят острый пар.

Чтобы устранить вибрации стенок растворителя, на Березниковском калийном комбинате был предложен бесшумный подогреватель (рис. 27), который снабжен диффузором и соплом. При пропускании через диффузор острого пара в отверстия сопла засасывается раствор, который нагревается, смешиваясь с греющим паром. На некоторых заводах для подогрева раствора используют трубчатые поверхностные подогреватели, монтируемые на боковых стенках корыта растворителя. Заращение трубок подогревателя слоем соли резко снижает коэффициент теплопередачи и, следовательно, эффективность таких подогревателей.

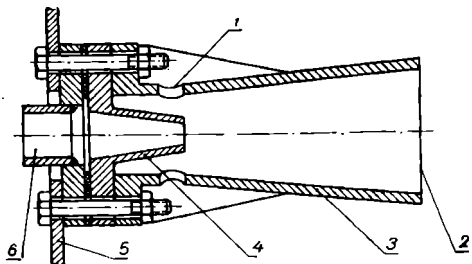


Рис. 27. Бесшумный подогреватель:

1 — отверстие для входа щелока; 2 — отверстие для выхода нагретого щелока; 3 — диффузор; 4 — сопло; 5 — перегородка растворителя; 6 — штырь для пара.

Мешалка шнекового растворителя (см. рис. 26) состоит из вращающегося вала 11, на который насажены крестовины 3. К ним прикреплены отдельные части шнековой спирали 7. Стальной вал вращается на чугунных подвесках, укрепленных на боковых стенках корыта. Удаление из шнекового растворителя галитового отвала осуществляется наклонным элеватором 1, который смонтирован на торце корыта. Элеватор состоит из ковшей 5 с сетчатыми сетками. Ковши укреплены на движущихся цепях 4. Для предотвращения кристаллизации соли ковши элеватора непрерывно промывают горячей водой.

Производительность шнекового растворителя  $Q$  по твердому материалу может быть вычислена по формуле

$$Q = 47 \psi \gamma D^2 S n \text{ т/час,}$$

где  $\psi$  — коэффициент заполнения, равный обычно 0,8;

$\gamma$  — насыпной вес сильвинита, т/м<sup>3</sup>;

$D$  — наружный диаметр шнека, м (обычно 2 м);

$S$  — шаг винта шнека, равный обычно 0,3  $D$ ;

$n$  — число оборотов шнека в минуту.

Число оборотов в минуту не должно превышать 8—10 (с увеличением числа оборотов увеличивается производительность растворителя, но снижается степень выщелачивания KCl).

Скорость передвижения сильвинита  $W$  в выщелачивателе может быть вычислена по формуле

$$W = S \cdot n \text{ м/сек,}$$

а длина растворителя  $L$  найдена из уравнения.

$$L = W \cdot \tau,$$

где  $\tau$  — время пребывания сильвинита в растворителе, мин.

На основании практических данных  $\tau$  равно 7 мин.

Зная производительность завода по количеству выщелачиваемой руды и используя приведенные формулы, можно вычислить общую длину выщелачивателей. Или, задавшись длиной одного выщелачивателя, можно рассчитать их количество, необходимое для обеспечения заданной производительности завода. В калийной промышленности Советского Союза используют шнековые растворители следующих размеров (мм): длина — 21800; ширина — 2760; высота — 2980.

Емкость ковша элеватора  $V$  (в литрах) можно определить по формуле

$$V = \frac{Q \cdot a}{3,6 \cdot W \cdot \gamma \cdot \psi},$$

где  $Q$  — производительность элеватора по твердому материалу, т/час;

$a$  — расстояние между ковшами, м;

$W$  — скорость движения элеватора (обычно 0,5 м/сек);

$\gamma$  — насыпной вес материала, т/м<sup>3</sup>;

$\psi$  — коэффициент заполнения ковша (принимается равным 0,85).

Обычно используют элеваторы с объемом ковша 90 л.

**Аппаратура для фильтрации галитового отвала.** После шнековых растворителей галитовые отвалы содержат до 12% маточного раствора. Для снижения потерь КСI отвалы необходимо подвергнуть фильтрации и промывке водой. Галитовые отвалы хорошо фильтруются, поэтому для этой цели можно применять фильтры любой конструкции, обладающие достаточно высокой производительностью. Обычно используют горизонтальный вакуум-фильтр непрерывного действия, называемый часто планфильтром. Аппарат прост по устройству и обладает высокой производительностью (рис. 28). Он состоит из неподвижной станины 6, на которой вращается горизонтальная планшайба 2, являющаяся фильтрующей поверхностью. Планшайба разделена на 16 ячеек, каждая из которой резиновым шлангом 9 соединена с распределительной головкой. Планшайба в качестве фильтрующей поверхности снабжена бронзовыми листами, имеющими отверстия. Влажный материал подают на фильтр в точке А, и он непрерывно движется к разгрузочному устройству. С помощью неподвижной планки 11 материал равномерно разравнивается на фильтре. Воздух и раствор, отсасываемые за счет разряжения, создаваемого под фильтрующей



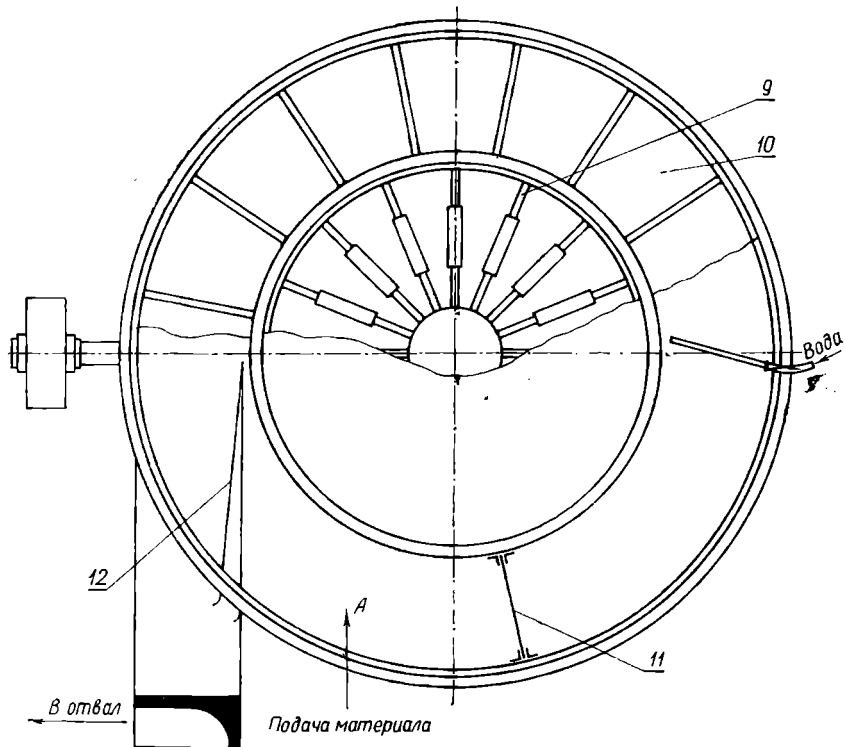
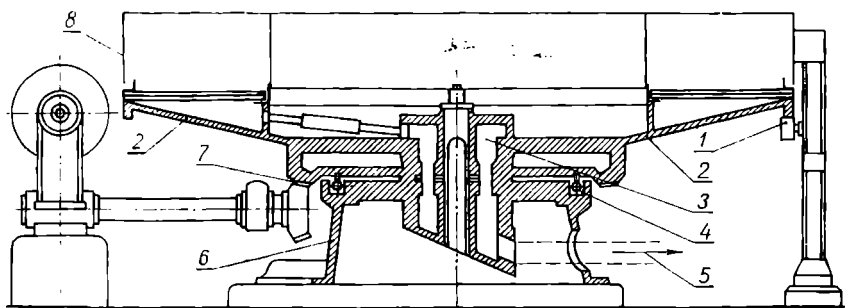


Рис. 28. Планфильтр:

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

тканью, через распределительную головку и отсасывающую трубку 5 удаляются в вакуумную систему. Промывка отвала осуществляется водой с помощью специального брызгала. Конечная влажность промытого и отфильтрованного отвала составляет 5—6%. Для удаления с планшайбы отфильтрованного отвала служит нож 12, которым материал непрерывно сбрасывается на транспортер.

Скорость вращения планшайбы — 1 об/мин. Разряжение под фильтрующей тканью — 100—150 мм рт. ст. Диаметр планшайбы — 5000 мм. Удельная производительность планшайбы при фильтрации галитовых отвалов — 12—14 т/м<sup>2</sup> · час (при конечной влажности отвала 6%).

**Аппаратура для осветления (отстаивания) насыщенного раствора.** Для выделения из насыщенного раствора солевого и глинистого шлама применяют отстойники (сгустители) различных конструкций: типа Брандес, многоконусные, механические типа Дорра. Для сгущения хлоркалевой пульпы также используют многоконусные отстойники (сгустители).

Отстойник Брандеса, применяемый для осаждения солевого шлама, — это цилиндрический аппарат с коническим дном (рис. 29). Ос-

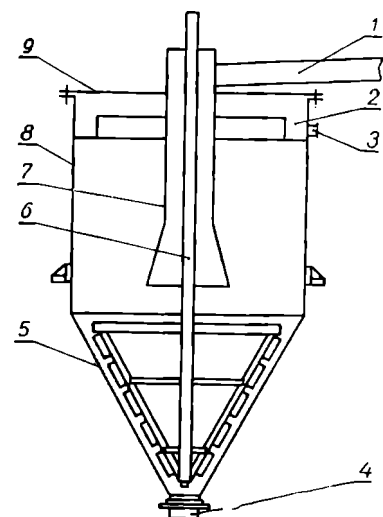


Рис. 29. Отстойник типа Брандес: 1, 7 — труба для раствора; 2 — кольцевой желоб; 3 — штуцер для слива; 4 — штуцер для отвода шлама; 5 — днище; 6 — мешалка; 8 — цилиндрический корпус; 9 — крышка.

ветляемый раствор поступает в отстойник по центральной трубе 7. Слив отводят сверху из кольцевого желоба 2 через штуцер 3. Сгущенный солевой шлам периодически скачивают из конусообразной части отстойника через штуцер 4. Чтобы устранить налипание солевого шлама на стенки аппарата и придать пульпе подвижность, аппарат снабжен рамной мешалкой 6.

Отстойники Брандеса бывают разных размеров: диаметр — от 3600 до 6000 мм, площадь осаждения — от 10 до 28 м<sup>2</sup>, высота цилиндрической части — 2500 мм.

Чаще применяют многоконусные отстойники (рис. 30). Верх многоконусного отстойника представляет прямоугольный ящик, а низ заканчивается обычно шестью конусами 6, каждый из которых снабжен вертикальной рамной мешалкой 5. Скорость вращения мешалки — 1 об/мин. Корпус отстойника стальной, футерованный внутри керамической плиткой на диабазовой замазке. Обычно

применяют шестиконусные отстойники 24 м длины и 4 м ширины.

Расчет отстойников заключается в определении площади отстаивания  $F$ :

$$F = \frac{Q \left(1 - \frac{C_H}{C_K}\right)}{3600 \cdot \rho \cdot W} \text{ м}^2,$$

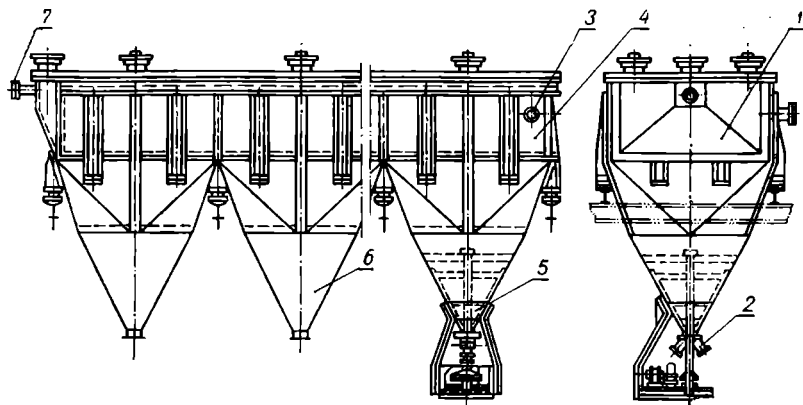


Рис. 30. Шестиконусный отстойник:

1 — карман; 2 — штуцер для выхода шлама; 3 — штуцер для выхода раствора; 4 — прямоугольный ящик; 5 — мешалка; 6 — конус; 7 — штуцер для входа раствора.

где  $Q$  — количество отстаиваемого раствора, м<sup>3</sup>/час;  
 $C_H$  и  $C_K$  — соответственно начальное и конечное содержание шлама в суспензии, %;  
 $\rho$  — плотность раствора, кг/м<sup>3</sup>;  
 $W$  — скорость осаждения, м/сек.

Для вычисления скорости осаждения можно воспользоваться формулой

$$W = \frac{d^2 (\rho_1 - \rho) g}{18 \cdot \mu} \text{ м/сек},$$

где  $\rho_1$  — плотность шлама, кг/м<sup>3</sup>;  
 $d$  — диаметр наименьшей частицы шлама, м;  
 $\mu$  — вязкость раствора, кг · сек/м<sup>2</sup>.

Скорость осаждения солевого шлама при 95° равна 2 мм/сек, а скорости осаждения глинистого шлама в случае применения в качестве коагулянтов полиакриламида или крахмала соответственно 0,25 и 0,15 мм/сек.

Производительность горизонтального шестиконусного отстойника можно определить по формуле

$$Q = F \cdot W \frac{H^{1.2}}{H^{1.2} + 0,0782 \cdot L},$$

где  $Q$  — количество осветленного раствора, м<sup>3</sup>/час;

$W$  — скорость осаждения, м/час;

$H$  — высота потока жидкости в отстойнике, м;

$L$  — длина отстойника, м.

Шестиконусный отстойник приведенных выше размеров может осветлить 225—250 м<sup>3</sup> горячего раствора за час.

**Аппаратура для охлаждения раствора и кристаллизации хлористого калия.** На большинстве калийных предприятий охлаждение

насыщенного раствора и кристаллизацию хлористого калия осуществляют в многоступенчатой ВКУ. ВКУ состоит из следующих основных аппаратов: вакуум-корпусов, поверхностных конденсаторов, конденсаторов смешения, пароструйных эжекторов.

В качестве вакуум-кристаллизаторов используют аппараты вертикального и горизонтального типов.

Вертикальный вакуум-кристаллизатор представляет собой полый стальной цилиндрический барабан, гуммированный листовой резиной (рис. 31). Насыщенный раствор поступает на зеркало испарения через штуцер 3, а соковый пар через ловушку-каплеотделитель 5 направляется в поверхностные конденсаторы.

Горизонтальный вакуум-кристаллизатор (рис. 32) — это стальной цилиндрический барабан, снабженный горизонтальной рамной мешалкой 4. Горизонтальные вакуум-кристаллизаторы бывают одно-, двух- и трехступенчатые. В последних случаях барабан перегораживают вертикальными перегородками 3, снабженными отверстиями 8 для перетока суспензии. Соковый пар и воздух отводят в поверхност-

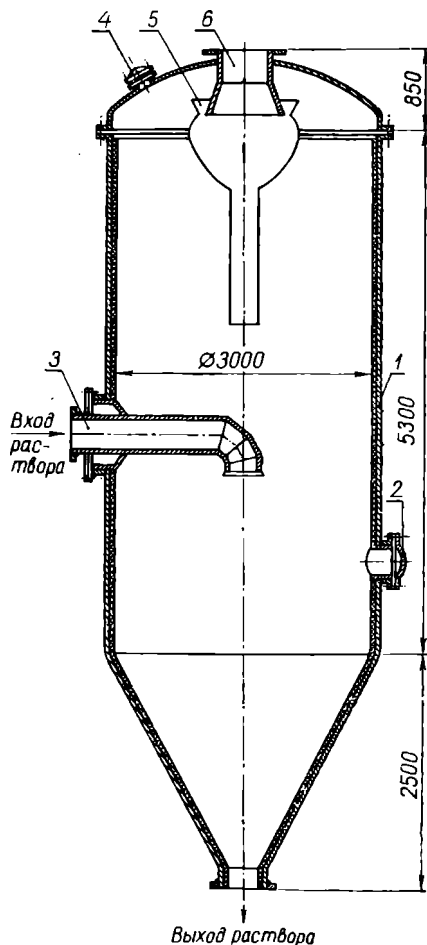


Рис. 31. Вертикальный вакуум-кристаллизатор:

1 — корпус аппарата; 2 — люк; 3 — штуцер для входа раствора; 4 — смотровое окно; 5 — ловушка; 6 — штуцер для отвода пара.

ный конденсатор через паровой штуцер 1. Чтобы смыть соль, кристаллизующуюся на стенках аппарата, в него подают горячую воду по трубопроводу 2.

Мешалка приводится в движение электродвигателем через редуктор. Скорость ее вращения — 16 об/мин. Для герметизации корпуса вал мешалки снабжен сальником с водяным затвором.

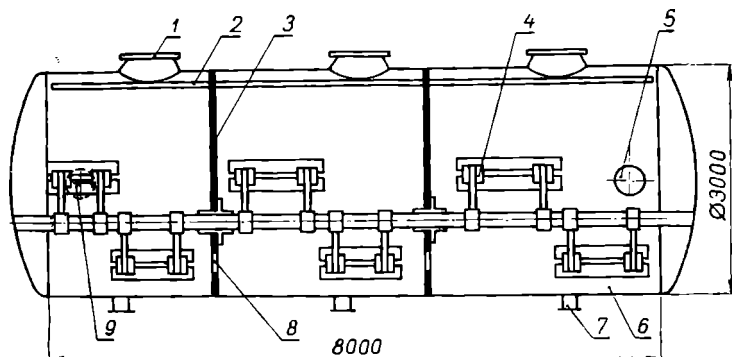


Рис. 32. Горизонтальный вакуум-кристаллизатор:

1 — штуцер для отвода пара; 2 — трубопровод для промывки; 3 — перегородки; 4 — рамная мешалка; 5 — штуцер для выхода раствора; 6 — ступени корпуса; 7 — штуцер для спуска раствора; 8 — отверстия в перегородках; 9 — штуцер для входа раствора.

Наличие мешалки снижает налипание выпадающих кристаллов солей на стенках аппарата, способствует самоочищению хлористого калия от совместно выпавших кристаллов хлористого натрия, а также получению более крупных кристаллов соли. В этом заключается одно из преимуществ горизонтальных вакуум-кристаллизаторов по сравнению с вертикальными. Кроме того, они обладают меньшим гидростатическим эффектом и большим зеркалом испарения. Однако в горизонтальных аппаратах вследствие небольшой величины парового пространства капли раствора увлекаются с паровоздушной смесью, что приводит к кристаллизации солей в трубопроводах. По этим причинам первым по ходу раствора ставят вертикальные вакуум-кристаллизаторы, а затем — горизонтальные.

Диаметр вакуум-кристаллизаторов обычно принимают равным 3 м, поэтому расчет размеров установки сводится к определению общей длины  $L$  (в м) ступеней вакуум-кристаллизаторов. Эту величину можно определить по формуле

$$L = \frac{V}{0,785 \cdot D^2 \cdot \varphi},$$

где  $V$  — объем парового пространства, м<sup>3</sup>;

$D$  — диаметр вакуум-кристаллизатора, м;

$\varphi$  — относительный свободный объем надрастворного пространства, равный обычно 0,7.

В свою очередь  $V$  может быть вычислено по формуле

$$V = \frac{W_n}{\alpha},$$

где  $W_n$  — количество испаряемой воды, кг/час;

$\alpha$  — допустимое напряжение парового пространства, принимаемое для растворов солей равным  $1000 \text{ кг/м}^3 \cdot \text{час}$ .

Таким образом, зная количество воды, испаряемое в каждой ступени вакуум-кристаллизатора, можно определить длину этой ступени.

**Аппаратура для сушки хлористого калия.** В последние годы для сушки различных материалов успешно применяют аппараты с кипящим слоем. Такой метод сушки обеспечивает хороший контакт греющих газов и твердого высушиваемого материала, благодаря чему интенсифицируются процессы тепло- и массопередачи. Сушилки с кипящим слоем относительно просты по устройству, а процесс сушки в таких аппаратах легко поддается автоматизации.

Один из недостатков обработки материалов в кипящем слое — большой пылеунос, достигающий в некоторых случаях 80—90% (в случае сушки полидисперсного материала). Но при сушке материала с частицами одинаковой крупности пылеунос не превышает 5—7% и вызван в основном лишь некоторым истиранием частиц в кипящем слое.

На Березниковском калийном комбинате аппараты с кипящим слоем успешно применены для сушки хлористого калия.

Сушилка с кипящим слоем (рис. 33) состоит из выносной топки 2 и полый сушилки цилиндрического типа. Топка 2 представляет полый металлический цилиндр, футерованный слоем огнеупорного кирпича толщиной 220 мм. В качестве топлива обычно используют мазут или природный газ.

Так как температура плавления хлористого калия  $790^\circ$ , то температура греющих газов, поступающих в сушилку, не должна превышать  $700—750^\circ$ . Теоретическая температура горения мазута равна  $1200^\circ$ . Для получения греющих газов с температурой не выше  $750^\circ$  мазут сжигают с большим избытком воздуха, который подают как в форсунку 1, так и непосредственно в топку.

В горячей зоне топки находится полый жаропрочный стакан 9 с сужением на конце. Между стаканом 9 и кожухом топки образуется кольцевой зазор. Благодаря эжекции в этот кольцевой зазор засасывается холодный воздух, поступающий в печь. Это обеспечивает охлаждение топочных газов и кожуха топки. Топка работает под давлением, которое должно быть эквивалентно соп-

ротивлению слоя материала над решеткой сушилки и газового тракта от топki до решетки. Это сопротивление равно 600—800 мм водяного столба.

Непосредственно на топку установлена сушилка 7 с кипящим слоем. Для обеспечения хороших аэродинамических условий выбрана сушилка круглого сечения. Верхняя часть ее расширена, для того чтобы снизить пылеунос (сепарационное пространство).

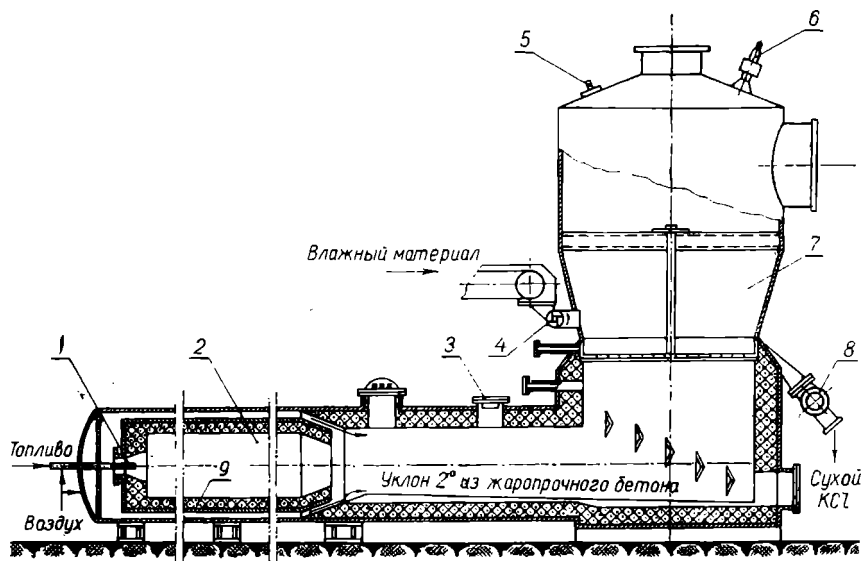


Рис. 33. Сушилка для сушки хлористого калия в кипящем слое:

1 — форсунка; 2 — топка; 3 — растопочный клапан; 4 — разбрасыватель; 5 — гляделка; 6 — фонарь; 7 — сушилка; 8 — разгрузочное устройство; 9 — жаропрочный стакан.

Сырой хлористый калий легко комкуется, поэтому его подают в слой высушиваемого материала с помощью специального разбрасывателя 4. Высушенный продукт самотеком непрерывно спускают из сушилки через герметическое разгрузочное устройство 8, которое находится на уровне решетки, что обеспечивает удаление из слоя также крупных комков.

Решетка в сушилке металлическая, провального типа. Размеры и вид отверстий показаны на рис. 34. Площадь живого сечения отверстий равна 10%. Поскольку температура в кипящем слое 130—140°, сушилка изготавливается из стали.

Расчет размеров топki и сушилки для сушки хлористого калия сводится к следующему.

Тепловое напряжение топочного пространства в случае сжигания мазута принимается равным  $500 \cdot 10^3$  ккал/м<sup>3</sup> · час. С помощью этой величины определяют объем топки  $V$ , откуда по формуле

$$V = L \cdot F,$$

где  $L$  — длина топки, м;

$F$  — длина окружности топки, м,

можно определить длину и диаметр топки. При этом необходимо учесть, что отношение  $L:D$  обычно принимают равным 2—3.

Чтобы удобнее было вести обмуровочные работы, диаметр топки должен быть не менее 2200 мм, а длина, учитывая длину факела форсунок, — не менее 4600 мм.

Высота сушилки с кипящим слоем определяется так. Высоту зоны действия струи (зоны стабилизации) вычисляют по формуле

$$h = 20 \cdot d_p,$$

где  $h$  — высота зоны стабилизации, мм;

$d_p$  — диаметр отверстия в решетке, мм.

Высоту кипящего слоя обычно принимают в 4—6 раз

большой, чем высота зоны стабилизации. Откуда высоту кипящего слоя  $h_c$  можно найти по формуле

$$h_c = 6h = 6 \cdot 20 \cdot 5 = 600 \text{ мм.}$$

Следовательно, высота кипящего слоя в сушилке для хлористого калия должна быть 600 мм.

Учитывая высоту сепарационного пространства, которую принимают обычно в 4 раза больше высоты кипящего слоя, получим полную высоту сушилки:

$$H = h_c + 4h_c = 600 + 2400 = 3000 \text{ мм.}$$

Диаметр сушилки с кипящим слоем определяется на основании расчета критической скорости псевдооживления  $W_{кр}$  частицы сушиваемого материала определенного диаметра:

$$W_{кр} = \sqrt{\frac{L_y^* \cdot \nu \cdot g \cdot \rho_m}{\rho_r}},$$

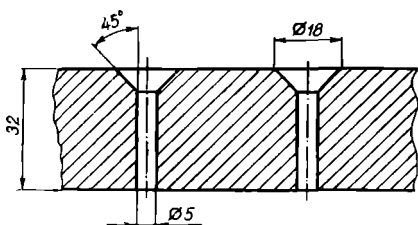
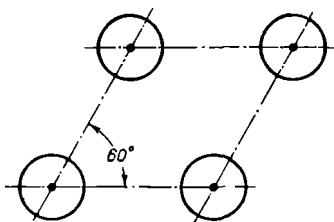


Рис. 34. Расположение отверстий в провальной решетке сушилки с кипящим слоем.



где  $\nu$  — вязкость воздуха, м<sup>2</sup>/сек;

$\rho_m, \rho_r$  — соответственно плотность материала и воздуха;

$L_y^*$  — критерий Лященко (критическое значение), являющийся функцией критерия Архимеда ( $A_r$ ).

$$A_r = \frac{d^3 \cdot g \cdot \rho_m}{\nu \cdot \rho_r},$$

где  $d$  — диаметр частиц высушиваемого материала, м.

Критерий Лященко, как функцию критерия Архимеда, определяют по номограмме П. Г. Романкова.

Для перехода от критической скорости  $W_{кр}$  к рабочей скорости  $W$  можно воспользоваться формулой

$$W = K \cdot W_{кр},$$

где  $K$  — число псевдооживления.

$$K = \sqrt[3]{\frac{L_y}{L_y^*}},$$

где  $L_y$  — критерий Лященко (рабочее значение).

Для случая сушки хлористого калия число псевдооживления равно 15, а рабочая скорость, подсчитанная для частиц размером 0,2 мм, — 0,5 м/сек.

Зная объем греющих газов, который необходимо подать в сушилку, а также их рабочую скорость, можно легко определить диаметр сушилки из уравнения расхода.

По такой же методике ведется подсчет диаметра сепарационной части сушилки, задаваясь наименьшим диаметром частиц, которым необходимо вернуться в слой, а не улететь из сушилки в виде пыли. Подсчеты показывают, что при скорости в сепарационной части сушилки 0,28 м/сек все частицы хлористого калия менее 0,1 мм будут находиться в кипящем слое.

В настоящее время в калийной промышленности Советского Союза для сушки хлористого калия используют сушилки следующих размеров (мм): длина топки — 4600, диаметр топки — 3000; высота сушилки (над решеткой) — 3700, диаметр решетки — 4000, диаметр сепарационной части — 5300.

При сушке хлористого калия в кипящем слое достигнуты следующие показатели: величина удельного влагосъема 160—250 кг/м<sup>2</sup> · час, а интенсивность сушки по твердому материалу — 1300 кг/м<sup>2</sup> · час.

### Защита оборудования от коррозии

Растворы солей и пульпы, подвергаемые переработке при галургических и флотационных методах получения хлористого калия, разрушают аппаратуру за счет коррозии и эрозии. Горячие растворы (90—100°) в несколько раз агрессивнее холодных (25°).

Производственный опыт показывает, что срок службы дисков насосов из серого чугуна, перекачивающих горячие растворы с соевым и глинистым шламами, не превышает двух недель, а перекачивающих холодные пульпы составляет два-три месяца.

Для предохранения от коррозии аппараты и трубопроводы изготовляют из специальных сталей и пластмасс, а также применяют различные покрытия. Так, насосы делают из нержавеющей стали, содержащей 17% хрома. Днище растворителя покрывают стальными листами, корпуса сгустителей и сборников, заполняемых горячими растворами, футеруют плитками из диабазы, антегмита. Вакуум-корпуса гуммируют листовой резиной. Трубки в подогревателях и поверхностных конденсаторах изготовляют из алюминиевой бронзы. Стальные трубопроводы гуммируют, покрывают асбовинилом, снабжают фарфоровыми вставками либо выполняют из фаолита, асбоцемента.

### **Слеживаемость хлористого калия**

При хранении некоторых порошкообразных продуктов, состоящих из частиц разных размеров, происходит уплотнение и склеивание частиц с превращением сыпучего материала в плотную монолитную глыбу. Этот процесс называют слеживанием.

Склонность порошкообразных материалов к слеживанию зависит от различных факторов и в том числе от их физико-химических свойств, гранулометрического состава, температуры и влажности окружающего воздуха, способа хранения и т. д.

Одна из главных причин слеживаемости — повышенная влажность. Влага на частичках порошкообразного материала образует пленку насыщенного раствора. Наличие раствора на частицах способствует их сближению за счет сил поверхностного натяжения. При высыхании и охлаждении такого продукта происходит кристаллизация из насыщенного раствора твердой фазы, что вызывает спаивание, цементацию сблизившихся частиц.

Полученный галургическим методом хлористый калий слеживается. Это затрудняет его складирование, транспортировку на дальние расстояния и внесение в почву. Особенно слеживается продукт, содержащий большое количество частиц размером менее 0,15 мм. Мелкие частицы, обладая большой поверхностью, притягивают из воздуха больше влаги, чем крупные. Следует подчеркнуть, что мелкие частицы легче слипаются друг с другом вследствие их малой массы (веса). Частицы KCl размером более 0,75 мм не слеживаются.

Снижает слеживание сыпучих материалов также покрытие их поверхности защитными пленками гидрофобных веществ (парафина, масла, керосина и т. п.). Эффективными мерами снижения слеживания хлористого калия является глубокая сушка продукта

(до содержания влаги не выше 0,1—0,2%), покрытие поверхности кристаллов KCl пленкой алифатических жирных аминов с числом углеродных атомов  $C_{16}$ — $C_{20}$ , превращение мелкокристаллического KCl в продукт с более крупными размерами частиц. Последнее мероприятие осуществляется путем грануляции, плавления или прессования мелкокристаллического хлористого калия, полученного первоначально галургическим или флотационным методом.

Метод получения крупнозернистого хлористого калия путем плавления заключается в следующем.

Мелкокристаллическую соль плавят в газовой отражательной печи и полученный расплав KCl непрерывно подают на горизонтальную поверхность вращающегося металлического диска, охлаждаемого изнутри. На диске образуется слой соли толщиной 1,6—3,2 мм. За счет быстрого охлаждения масса сжимается и разрывается на относительно крупные чешуйки, снимаемые с диска ножом. После охлаждения чешуйки дробят, просеивают и зерна заданной крупности отправляют на склад в качестве готовой продукции.

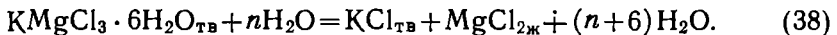
В настоящее время для получения крупнозернистого KCl прибегают не к грануляции и плавлению, а к прессованию и брикетированию. С этой целью используют различные методы. В основном они сводятся к тому, что мелкозернистый KCl пропускают между нагретыми (80—120°) нажимными валиками и спрессовывают массу в листы или брикеты, которые затем измельчают и просеивают, доводя до желаемого размера. Очень важную роль при прессовании и брикетировании играют такие факторы, как размер прессуемых частиц, содержание влаги, температура, давление и скорость движения вальцов.

Выпускаемый для сельского хозяйства крупнозернистый хлористый калий должен состоять из частичек размером 2—4 мм.

## ГЛАВА 3

### ПЕРЕРАБОТКА ГАЛУРГИЧЕСКИМ МЕТОДОМ КАРНАЛЛИТА

Карналлитом называют минерал с формулой  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , имеющий плотность 1,61 и температуру плавления  $265^\circ$ . Кристаллическая решетка карналлита ромбическая со следующими параметрами (Å) :  $a=16,08$ ;  $b=22,25$ ;  $c=9,53$ . Карналлит легко растворим в воде и очень гигроскопичен. Его растворение в воде сопровождается разложением по реакции



Следовательно, карналлит относится к числу соединений, инконгруэнтно растворимых в воде. Это свойство карналлита обусловлено непрочностью комплексов  $\text{KCl}$  с  $\text{MgCl}_2$  в водных растворах и большим сродством хлористого магния с водой.

Большие залежи природных карналлитовых руд обнаружены в Советском Союзе и Германии. В нашей стране крупнейшим месторождением карналлитовых руд является Верхнекамское. Карналлиты обнаружены также в третьем калийном горизонте Старобинского месторождения.

В карналлитовых рудах, кроме собственно карналлита, имеются галит, сильвин, растворимые соли магния (в том числе бромкарналлит  $\text{KBr} \cdot \text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), а также глина, ангидрит, песок.

В карналлитовых рудах Верхнекамского месторождения практически не содержится сульфатов, что существенно облегчает их переработку. Средний химический состав добываемых в настоящее время солянокислых карналлитов таков (%): 19,7  $\text{KCl}$ ; 26,1  $\text{MgCl}_2$ ; 23,9  $\text{NaCl}$ ; 28,5  $\text{H}_2\text{O}$ ; 1,8 н. о.

Кроме богатых карналлитовых руд, на Верхнекамском месторождении обнаружено большое количество смешанных сильвинитокарналлитовых руд (табл. 16), которые пока не перерабатываются.

В связи со сложным составом карналлита, а также наличием в карналлитовых рудах примесей, в частности галита, техноло-

Таблица 16

Состав сильвинито-карналлитовых руд Верхнекамского месторождения, %

Номер пробы	Солевой состав					Минеральный состав		
	MgCl <sub>2</sub>	KCl	NaCl	H <sub>2</sub> O	н. о.	карналлит	сильвинит	галит
1	14,1	26,8	39,4	15,9	2,6	41,0	15,8	39,4
2	11,2	30,5	42,4	13,6	1,6	32,7	21,7	42,4
3	13,9	28,9	36,9	16,3	3,1	40,6	18,0	36,9

гические схемы переработки этих руд на хлористый калий более громоздки, чем схемы получения хлористого калия из сильвинита.

В настоящее время карналлитовые руды перерабатывают на искусственный карналлит и хлористый калий исключительно галургическим методом. Проводятся также поисковые исследования по механическому обогащению сильвинито-карналлитовых руд.

Существует много вариантов переработки карналлитовых руд галургическим методом, причем все они основаны на большей растворимости в воде хлористого магния по сравнению с растворимостью хлористых калия и натрия (рис. 35).

В Советском Союзе для получения хлористого калия карналлит пока не используют, так как экономически более выгодно получать хлористый калий из сильвинита. Однако при комплексной переработке карналлита производство хлористого калия может оказаться рентабельным. В этом случае наряду с получением хлористого калия можно вырабатывать соединения магния (хлористый магний, магнезию), брома, соляную кислоту, хлор.

В настоящее время в Советском Союзе карналлитовые руды перерабатывают с целью получения искусственного карналлита, который используют в производстве металлического магния.

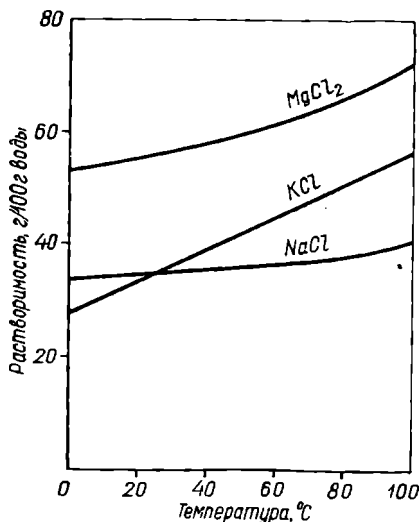


Рис. 35. Растворимость хлоридов калия, натрия и магния в воде.

### Физико-химические основы переработки карналлитовых руд

Для разработки технологических схем переработки карналлитовых руд галургическим методом, а также проведения расчетов необходимо рассмотреть фазовые диаграммы систем:



Из диаграмм состояния системы  $\text{KCl—MgCl}_2\text{—H}_2\text{O}$  при  $25^\circ$  и при  $100^\circ$  (рис. 36) видно, что на каждой изотерме имеется по две эвтонические точки: первая конгруэнтная эвтоническая точка отвечает равновесию  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (бишофит) с карналлитом; вторая

инконгруэнтная эвтоническая — равновесию раствора с  $\text{KCl}$  и карналлитом.

Небольшое содержание  $\text{KCl}$  в насыщенном растворе бишофита (0,15 и 0,35% соответственно при  $25^\circ$  и  $100^\circ$ ) свидетельствует об очень сильном высаливающем действии  $\text{MgCl}_2$  по отношению к  $\text{KCl}$ .

Следует отметить, что на изображенных изотермах достоверно установлены фазовые состояния лишь вблизи линии насыщения, т. е. внутри треугольника  $\text{HVK}$ . Остальные точки, расположенные внутри треугольника  $\text{ВМК}$ , изображают воздушно-сухие гидраты хлористого магния и безводного карналлита, не существующие в контакте с раствором, и не имеют технологического значения. Поэтому в дальнейшем эта часть диаграммы (треугольник  $\text{ВМК}$ ) отбрасывается.

На основании приведенных изотерм можно проследить превращения карналлита при растворении его в воде при  $25^\circ$ , построив луч растворения  $\text{CH}$  (рис. 37), проходящий через точки  $D_1F_1G_1Q_1$ . Указанные

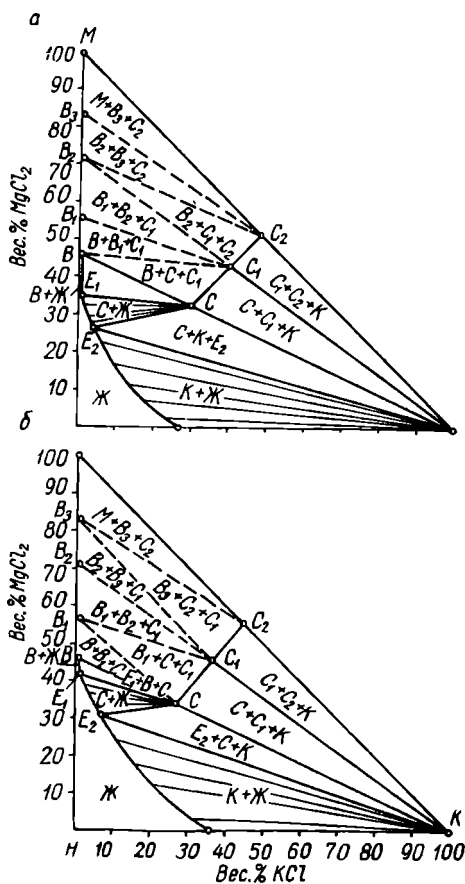


Рис. 36. Изотермы  $25^\circ$  (а) и  $100^\circ$  (б) системы  $\text{KCl—MgCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ .

точки изображают последовательность состояния системы карналлит — вода по мере добавления все возрастающих количеств воды.

Добавление небольшого количества воды перемещает состав системы из точки *C* в точку *D*. Из рис. 37 видно, что точка *D* лежит внутри треугольника *CE<sub>1</sub>K*, т. е. в области трехфазных равновесий (*KCl*+карналлит+раствор *E<sub>1</sub>*). Это означает, что реакция (38) начинается с прибавлением первых порций воды.

По мере добавления к карналлиту все большего количества воды количество его уменьшается, а количество *KCl* возрастает. Образующийся *KCl* выделяется в виде солевого шлама и называется «шламовым». Поэтому в литературе процесс инконгруэнтного растворения карналлита в воде часто называют «шламовым разложением» карналлита, хотя термин «водное разложение» более удачен.

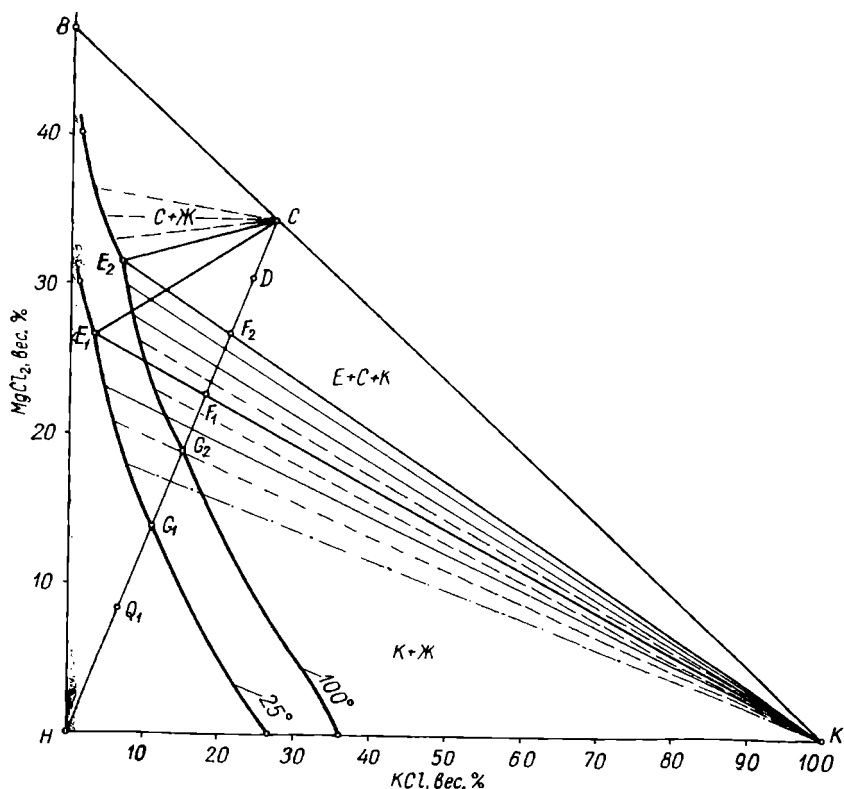


Рис. 37. Растворение карналлита в воде при  $25^\circ$  и  $100^\circ$ .

Нетрудно убедиться, что полное разложение карналлита произойдет при добавлении такого количества воды, при котором состав системы изобразится точкой  $F_1$  при  $25^\circ$  или  $F_2$  при  $100^\circ$ , так как эти точки лежат на границе областей трехфазного равновесия  $СКЕ_1$  или  $СКЕ_2$  (см. рис. 37).

Требуемое количество воды для полного разложения карналита и количество образующегося шламового  $KCl$  рассчитывается по правилу рычага:

$$\left. \begin{aligned} \frac{m_{H_2O}}{m_{карн}} &= \frac{FC}{HF} = \frac{x_C - x_F}{x_F - 0} = \frac{x_C - x_F}{x_F}, \\ \frac{m_{KCl}}{m_{м.р}} &= \frac{EF}{FK} = \frac{x_F - x_E}{1 - x_F}, \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

где  $m_{H_2O}$ ,  $m_{карн}$ ,  $m_{м.р}$ ,  $m_{KCl}$  — соответственно массы воды, карналлита, маточного раствора и  $KCl$ .

Учитывая балансовое соотношение

$$m_{м.р} = m_{карн} + m_{H_2O} - m_{KCl}, \quad (40)$$

из двух последних равенств получаем

$$\frac{m_{KCl}}{m_{карн}} = \frac{x_C(x_F - x_E)}{x_F(1 - x_E)}, \quad (41)$$

где  $x_C$ ,  $x_F$ ,  $x_E$  — барицентрические координаты (%  $KCl$ ) соответственно точек  $C$  (карналлит),  $F$  ( $F_1$  или  $F_2$ ),  $E$  ( $E_1$  или  $E_2$ ).

Формула (41) позволяет рассчитывать выход  $KCl$  при водном разложении относительно чистого карналлита. Правда, такой карналлит в природе не встречается, однако его можно получить при галургической переработке природного карналлита; называется он искусственным карналлитом. Из диаграммы (см. рис. 36, б) находим:  $x_{F_1} = 18\%$ ,  $x_{E_2} = 3,4\%$ ,  $x_{F_2} = 20,7\%$ ,  $x_{E_2} = 6,4\%$ . На диаграмме чистый карналлит (точка  $C$ ) есть состав с координатой  $x_C = 26,83\%$ . Подставив приведенные величины в уравнение (41), получаем, что при водном разложении 1 т карналлита при  $25^\circ$  образуется 225 кг  $KCl$  (83,9% содержания его в карналлите), а при  $100^\circ$  — 198 кг (73,8%).

Сравнение показателей водного разложения при низкой ( $25^\circ$ ) и высокой ( $100^\circ$ ) температурах показывает, что с точки зрения производства  $KCl$  более эффективен процесс при низкой температуре.

Поскольку основной растворимой примесью в природном карналлите является галит, процессы галургической переработки карналлита необходимо рассматривать в системе  $KCl-NaCl-MgCl_2-H_2O$ .

В качестве координатного остова фазовой диаграммы четырехкомпонентной водно-солевой системы  $KCl-NaCl-MgCl_2-H_2O$



удобно пользоваться прямоугольным тетраэдром  $HKNM$  (рис. 38), где  $H—H_2O$ ,  $K—KCl$ ,  $N—NaCl$ ,  $M—MgCl_2$ . В области  $20—100^\circ$  в указанной системе имеются поля (объемы) кристаллизации галита  $NaCl$ , сильвина  $KCl$ , карналлита  $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$  и бишофита  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ .

Г.  
а

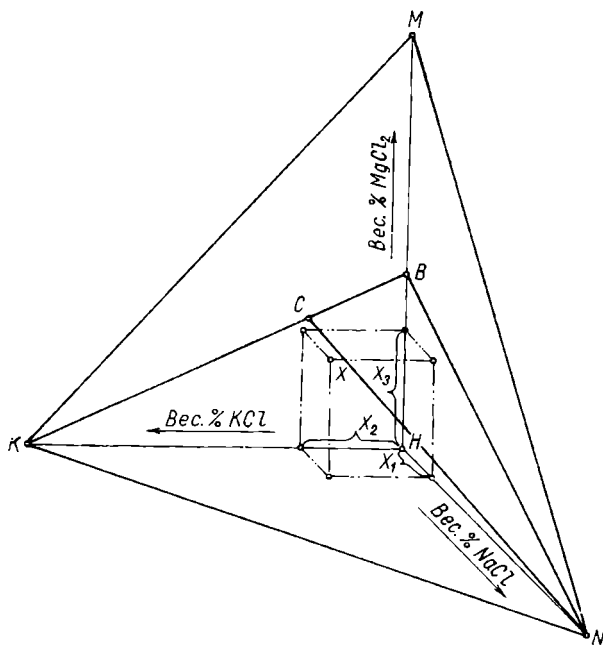
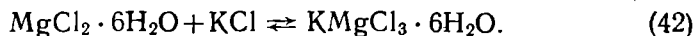


Рис. 38. Координатный остов изотермической диаграммы растворимости системы  $KCl—NaCl—MgCl_2—H_2O$ .

Образование карналлита можно представить формально как результат соединения (смешения) бишофита и сильвина согласно уравнению



Согласно правилу соединительной прямой, из уравнения (42) следует, что фигуративные точки бишофита ( $B$ ), сильвина ( $K$ ) и карналлита ( $C$ ) должны лежать на одной прямой  $KCB$ . Поскольку менее гидратированные формы карналлита и бишофита, возможные в рассматриваемой системе, не участвуют в равновесиях с раствором, область их существования на диаграмме можно изъять и вместо тетраэдра  $HKNM$  ограничиться его частью — тетраэдром  $HKNB$ . Очевидно, фигуративные точки всех фаз, способных в сис-

теме в заданном интервале температур находиться в равновесии с растворами, т. е. точки  $K, N, C, B$  все входят в тетраэдр  $HKNB$ . Так что именно тетраэдр  $HKNB$  следует считать координатным ос-

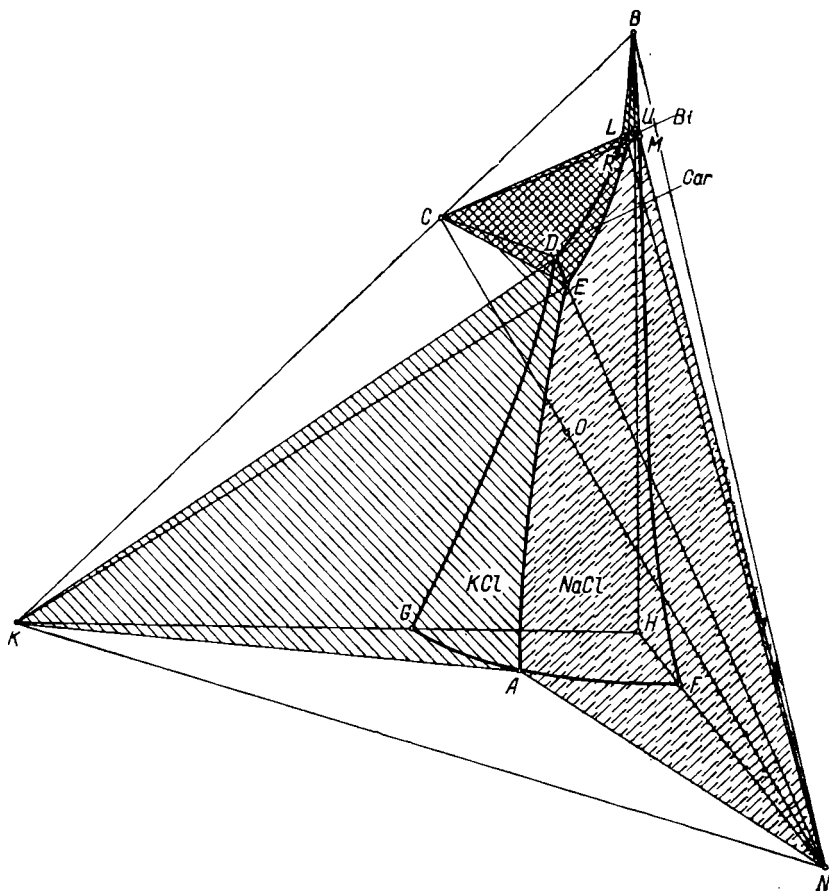


Рис. 39. Расположение фазовых объемов на изотермической диаграмме растворимости системы  $KCl-NaCl-MgCl_2-H_2O$ .

товом (диаграммой составов) системы  $KCl-NaCl-MgCl_2-H_2O$  при температурах  $20-100^\circ$ .

На диаграмме (рис. 39) существуют следующие однофазные области.

1. Кристаллы  $KCl$  — вырожденная точечная область, точка  $K$ ;
2. Кристаллы  $NaCl$  — точка  $N$ ;
3. Кристаллы  $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$  — точка  $C$ ;
4. Кристаллы  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  — точка  $B$ ;

5. Жидкие растворы — объем *HFAGDLUMRE*, примыкающий к вершине *H* и ограниченный составной криволинейной поверхностью *FAGDLUMRE*.

Точки *F*, *G*, *U* изображают соответственно насыщенные водные растворы солей  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Эвтонические растворы трехкомпонентных подчиненных систем, входящих в систему  $\text{NaCl}—\text{KCl}—\text{MgCl}_2—\text{H}_2\text{O}$ , называются двойными эвтоническими растворами и обозначаются точками  $A(\text{KCl}+\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O})$ ,  $M(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}+\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O})$ ,  $L(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}+\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O})$  и  $D(\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}+\text{KCl}+\text{H}_2\text{O})$ .

Поверхность *FAERM* есть поверхность насыщенных растворов  $\text{NaCl}$ ; *GAED* — поверхность хлористого калия; *DERL* — поверхность карналлита и *ULRM* — поверхность бишофита.

Границы полей насыщения солей изображают двойные эвтонические растворы. Так, линия *AE* изображает равновесие  $(\text{KCl}+\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O})$ , *DE* — растворы, насыщенные относительно  $\text{KCl}$  и  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , *ER* — относительно  $\text{NaCl}$  и  $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , *LR* — относительно  $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , *RM* — относительно  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaCl}$ .

Общие вершины трех поверхностей насыщения называются тройными эвтоническими растворами, так как изображают растворы, насыщенные относительно трех солей. Таких точек на диаграмме всего две: *E* — раствор, насыщенный относительно  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и *R* — раствор, насыщенный относительно  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Области двухфазных равновесий расположены между соответствующими граничными поверхностями (которые могут быть и вырожденными) однофазных областей. Области двухфазных равновесий типа «соль + насыщенный раствор» принято называть «объемами кристаллизации». Объемы кристаллизации солей системы  $\text{KCl}—\text{NaCl}—\text{MgCl}_2—\text{H}_2\text{O}$  представляют собой конусы, вершинами которых являются точки *K*, *N*, *C* и *B*, а опорными поверхностями — поверхности насыщения соответственно  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

На диаграмме имеются и другие двухфазные области, например ребра тетраэдра *KN* ( $\text{KCl}+\text{NaCl}$ ), *KC* ( $\text{KCl}+\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), *CB* ( $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}+\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), *CN* ( $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}+\text{NaCl}$ ), очевидно, являющиеся вырожденными.

Конноды в двухфазных областях представляют собой отрезки прямых. Те из них, которые построены в областях кристаллизации солей, называются лучами кристаллизации соответствующих солей. Поскольку концы коннод изображают фазы, сосуществующие в одном равновесии, то все лучи кристаллизации одной соли образуют пучок отрезков, проходящих через фигуративную точку чистой соли, а их противоположные концы изображают состав насыщенных растворов.

Фазовые объемы *NKAE*, *KCED*, *CBRL*, *CNER*, *BNMR*, каждый из которых есть тетраэдр с одним криволинейным ребром, суть области совместной кристаллизации двух солей. Конноды в перечисленных фазовых объемах — плоские треугольники, проходящие через прямолинейные ребра тетраэдров, противолежащие криволинейным ребрам. Так, в *NKAE* произвольная коннода проходит через некоторую точку на линии двойных эвтонических растворов *AE* и ребро тетраэдра *NK*.

Имеются еще две вырожденные трехфазные области — треугольники *KCN* и *CNB*, изображающие соответственно смеси солей  $KCl + NaCl + KMgCl_3 \cdot 6H_2O$  и  $NaCl + KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O + MgCl_2 \cdot 6H_2O$ .

Области четырехфазного равновесия суть объемы совместной кристаллизации трех солей и представляют собой тетраэдры *KCNE* и *CNBR*, совпадающие со своими коннодами, т. е. являющиеся коннодными тетраэдрами.

### **Способы переработки природного карналлита**

Фазовые равновесия в системе  $KCl-NaCl-MgCl_2-H_2O$  лабильны, что выражается в их чувствительности к изменению температур и концентраций. На этом основано несколько различных способов галургической переработки природного карналлита. Ограничимся рассмотрением лишь процессов, завершающихся получением  $KCl$ .

Все способы получения  $KCl$  из природного карналлита можно подразделить на две группы.

Для технологических схем 1-й группы способов переработки карналлита характерны следующие операции: дробление руды, водное разложение карналлита в растворителях, отделение галитового отвала, выделение солевого и глинистого шламов из полученного щелока, отделение шламового хлористого калия на центрифугах и его сушка, переработка маточного щелока на искусственный карналлит и бишофит.

К 1-й группе относится метод неполного растворения, который иногда называют методом полного шламового разложения, состоящий в обработке природного карналлита водой до перехода в раствор всего хлористого магния. Водное разложение осуществляется в растворителях. Образующийся шламовый хлористый калий и тонкодисперсные нерастворимые примеси отделяются в отстойниках. Солевой шлам обезвоживают на центрифугах или вакуум-фильтрах, а осветленный маточный щелок направляют на упарку с целью получения  $MgCl_2$  и искусственного карналлита. Выше указывалось, что выход  $KCl$  повышается при осуществлении водного разложения при низких температурах, одна-

ко скорость отстаивания частиц солевого и глинистого шламов, а также скорость фильтрации уменьшаются при низких температурах. Поэтому водное разложение при высоких температурах получило известное распространение.

Для технологических схем 2-й группы способов переработки карналлита характерны следующие операции: дробление руды, выщелачивание карналлита горячим оборотным щелоком, осветление щелока, вакуум-кристаллизация искусственного карналлита, водное разложение искусственного карналлита, сгущение полученной пульпы хлористого калия, ее центрифугирование, сушка хлористого калия, переработка маточного щелока, полученного при водном разложении искусственного карналлита, на бишофит.

Ко 2-й группе относится метод полного растворения карналлита, который также называют методом растворения на конечный щелок. Способ состоит в выщелачивании природного карналлита оборотным горячим щелоком в растворителях, выделении нерастворившегося остатка (в основном галита) в отвал, осветлении полученного щелока (называемого «конечный щелок») и кристаллизации искусственного карналлита (с примесью NaCl и KCl). Выпадающий при выпаривании в вакуум-выпарных аппаратах искусственный карналлит отделяют от маточного щелока на центрифугах или фильтрах. Фильтрат представляет собой оборотный щелок, подаваемый на подогрев и обратную природного карналлита в растворителях. Искусственный карналлит направляют на водное разложение, шламовый KCl отделяют, а маточный щелок упаривают с целью получения  $MgCl_2$ .

Как видно, рассмотренные технологические схемы получения хлористого калия из карналлита включают следующие типы процессов: дробление руды, выщелачивание карналлита, осветление, нагревание, выпарку полученных растворов, вакуум-кристаллизацию, отстаивание и фильтрование суспензий, сушку получаемых продуктов. Эти технологические операции аналогичны тем, которые применяются при производстве хлористого калия из сильвинита галургическим методом (см. главу 2). При переработке карналлита используют такую же аппаратуру, как и при переработке сильвинита. При сравнении двух описанных способов получения хлористого калия из карналлита можно заключить, что способы 1-й группы позволяют получать более дешевый продукт, так как технология их более проста (отсутствует стадия вакуум-кристаллизации искусственного карналлита). Однако эти способы имеют худшие технологические показатели (больше потери KCl с отвалом, получение продукции более низкого качества) и требуют высококачественной руды. Напротив, способы 2-й группы позволяют перерабатывать более бедную руду и получать при этом высококачественные KCl и  $MgCl_2$ . Поскольку в нашей стране производство хлористого калия из карналлита не получило широкого рас-

пространения, сделать окончательные выводы о сравнительной экономичности и перспективности рассматриваемых методов пока не представляется возможным.

### Расчеты водного разложения природного карналлита

В расчетах водного разложения природного карналлита принимаем следующий состав карналлитовой руды (%): 26,9 NaCl; 25,1 MgCl<sub>2</sub>; 19,6 KCl; 28,4 H<sub>2</sub>O.

Графические построения рассматриваются по изотермам 100° и 25° системы KCl—NaCl—MgCl<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O (рис. 40), где поверх-

ность насыщения бишофита отсутствует из-за мелкого масштаба диаграммы. Тройные эвтонические растворы, насыщенные KCl, NaCl и  $KMgCl_3 \times 6H_2O$ , обозначены  $E_1$  (100°) и  $E_2$  (25°). Все точки, относящиеся к изотерме 100°, имеют индекс 1, к 25° — индекс 2, а буквы использованы те же, что и на рис. 39. Исходная порода обозначена точкой  $O$ .

Изменение фазового состояния системы «природный карналлит + вода» описывается как движение фигуративной точки системы вдоль луча растворения породы в воде  $OH$ . После добавления небольшого количества воды система изображается точкой  $d$ . Убеждаемся, что точка находится внутри тетраэдров  $KNCE_1$  и  $KNCE_2$ , т. е. внутри объемов четырехфазного равновесия. Следовательно, инконгруэнтный характер растворения карналлита не изменится и в присутствии NaCl — об этом свидетельствует появление KCl среди равновесных фаз. Чтобы убедиться в справедливости сказанного, построим вертикальную плоскость  $ОНВ$ , проходящую и

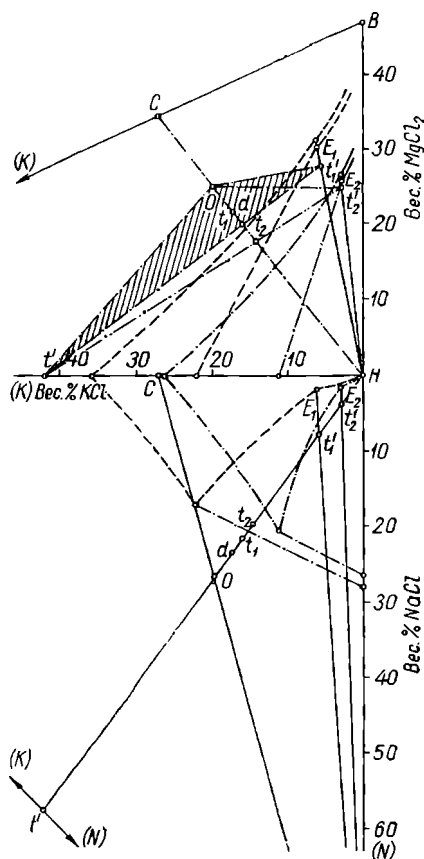


Рис. 40. Графический расчет водного разложения природного карналлита при 25° и 100°.

через  $d$ , так как  $d$  лежит на  $OH$ . Находим сечение тетраэдра  $KNCE_1$  плоскостью  $OHV$  — треугольник  $t't_1O$ , хорошо видимый на вертикальной проекции (см. рис. 40), внутри которого оказывается и точка  $d$ . Нахождение точки  $d$  внутри треугольника  $t't_1O$  и доказывает, что точка  $d$  внутри тетраэдра  $KNCE_1$ . Построив аналогичное сечение тетраэдра  $KNCE_2$  — сечение  $t''t_1O$ , распространяя полученный результат и на изотерму  $25^\circ$ .

Пока состав системы изображается точкой внутри области четырехфазного равновесия, наблюдается инвариантное состояние, и жидкая фаза имеет постоянный состав, изображаемый точкой  $E_1$  при  $100^\circ$  или  $E_2$  при  $25^\circ$ . По мере добавления воды количество карналлита в системе уменьшается, а количество шламового  $KCl$  увеличивается. Пересечение луча  $OH$  с гранью  $KNE_1$  (или  $KNE_2$ ) тетраэдра  $KNCE_1$  отвечает моменту исчезновения последних кристаллов карналлита, т. е. его полному водному разложению. Такое состояние на изотерме  $100^\circ$  изображает точка  $t_1$ , на изотерме  $25^\circ$  — точка  $t_2$ , и обе эти точки строятся на пересечении луча  $OH$  соответственно с сечениями  $t't_1O$  и  $t''t_2O$ . Координаты точек  $t_1$  и  $t_2$  таковы:

$$t_1: 21,9\% \text{ NaCl}; 15,9\% \text{ KCl}; 20,0\% \text{ MgCl}_2,$$

$$t_2: 19,4\% \text{ NaCl}; 14,1\% \text{ KCl}; 17,8\% \text{ MgCl}_2.$$

Для технологических расчетов необходимо знать и состав тройных эвтонических растворов:

$$E_1: 2,0\% \text{ NaCl}; 6,35\% \text{ KCl}; 29,95\% \text{ MgCl}_2; 61,7\% \text{ H}_2\text{O},$$

$$E_2: 1,8\% \text{ NaCl}; 3,35\% \text{ KCl}; 25,85\% \text{ MgCl}_2; 69,0\% \text{ H}_2\text{O}.$$

Приход (кг) с 1 т карналлита: 269 NaCl, 196 KCl, 251 MgCl<sub>2</sub>, 284 H<sub>2</sub>O.

Расчет ведем параллельно для  $100^\circ$  и  $25^\circ$  по правилу рычага:

$$\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_0} = \frac{Ot}{tH} = \frac{x_0 - x_t}{x_t - O} = \frac{x_0 - x_t}{x_t}, \quad (43)$$

где  $x_0$  и  $x_t$  — барицентрические координаты исходной породы  $O$  и суспензии  $KCl + NaCl + \text{раствор}$  ( $t_1$  при  $100^\circ$  и  $t_2$  при  $25^\circ$ ), например, % NaCl или % KCl.

Из уравнения (43) определяем количество воды, потребное для полного разложения карналлита:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \frac{\text{При } 100^\circ}{15,9} \frac{19,6 - 15,9}{15,9} = 233 \text{ кг}, \quad m_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \frac{\text{При } 25^\circ}{14,1} \frac{19,6 - 14,1}{14,1} = 390 \text{ кг}.$$

Общий приход воды:

$$\text{H}_2\text{O} = 284 + 233 = 517 \text{ кг}, \quad 284 + 390 = 674 \text{ кг}.$$

Переходит в раствор компонентов карналлита:

$$\text{NaCl} = 517 \cdot \frac{2}{61,7} = 16,8 \text{ кг}, \quad 674 \cdot \frac{1,8}{69,0} = 17,6 \text{ кг},$$

$$\text{KCl} = 517 \cdot \frac{6,35}{61,7} = 53,2 \text{ кг,}$$

$$674 \cdot \frac{3,35}{69,0} = 32,7 \text{ кг,}$$

$$\text{MgCl}_2 = 517 \cdot \frac{29,95}{61,7} = 250,7 \text{ кг,}$$

$$674 \cdot \frac{25,85}{69,0} = 252 \text{ кг.}$$

Остается в галитовом отвале:

$$\text{NaCl} = 269 - 16,8 = 252,2 \text{ кг,}$$

$$269 - 17,6 = 251,4 \text{ кг,}$$

$$\text{MgCl}_2 = 251 - 250,7 = 0,3 \text{ кг,}$$

$$251 - 252 = -1 \text{ кг.}$$

Последняя строка должна содержать 0 кг  $\text{MgCl}_2$ . Отличие этой величины от нуля характеризует погрешность графического расчета.

Шламового  $\text{KCl}$  получается:

при  $100^\circ$

$$\text{KCl} = 196 - 53,2 = 142,8 \text{ кг,}$$

при  $25^\circ$

$$196 - 32,7 = 163,3 \text{ кг.}$$

Полнота извлечения  $\text{KCl}$  в солевой шлам:

$$\frac{142,8}{196} \cdot 100 = 72,8\%, \quad \frac{163,3}{196} \cdot 100 = 83,3\%.$$

Полученные результаты, если их сравнивать с водным разложением чистого карналлита, показывают сравнительно слабое влияние присутствующего в системе  $\text{NaCl}$  на полноту извлечения  $\text{KCl}$  из природного карналлита. Очевидно также преимущество водного разложения карналлита при низкой температуре ( $25^\circ$ ) по сравнению с высокотемпературным процессом ( $100^\circ$ ).

### Расчет получения искусственного карналлита

Поскольку выщелачивание карналлита некоторым обратным горячим щелоком (при  $100^\circ$ ) может в предельном случае дать эвтонический раствор  $E_1$ , состав которого точно известен, то начнем рассмотрение вопроса с процесса охлаждения эвтонического раствора  $E_1$  до температуры  $25^\circ$ . После соответствующих построений, понятных из рис. 41, получаем, что точка  $E_1$  расположена в сечении  $oE_2n$  тетраэдра  $CNE_2R_2$ . Следовательно, при охлаждении раствора  $E_1$  кристаллизуется карналлит и  $\text{NaCl}$ , а состав маточного раствора изображается некоторой точкой  $n_1$  на линии эвтонических растворов  $E_2R_2$ . Если выделяющиеся твердые фазы, т. е. смесь карналлита и  $\text{NaCl}$ , обозначить точкой  $o_1$ , то, согласно правилу соединительной прямой, точка  $o_1$  должна лежать на прямой  $CN$ . Поскольку раствор  $E_1$  распадается на два состава —  $o_1$  и  $n_1$ , то, согласно правилу соединительной прямой, все три точки  $o_1$ ,  $E_1$  и  $n_1$  должны также лежать на одной прямой. После нескольких проб находим точки  $n_1$  и  $o_1$ , такие, что и гори-



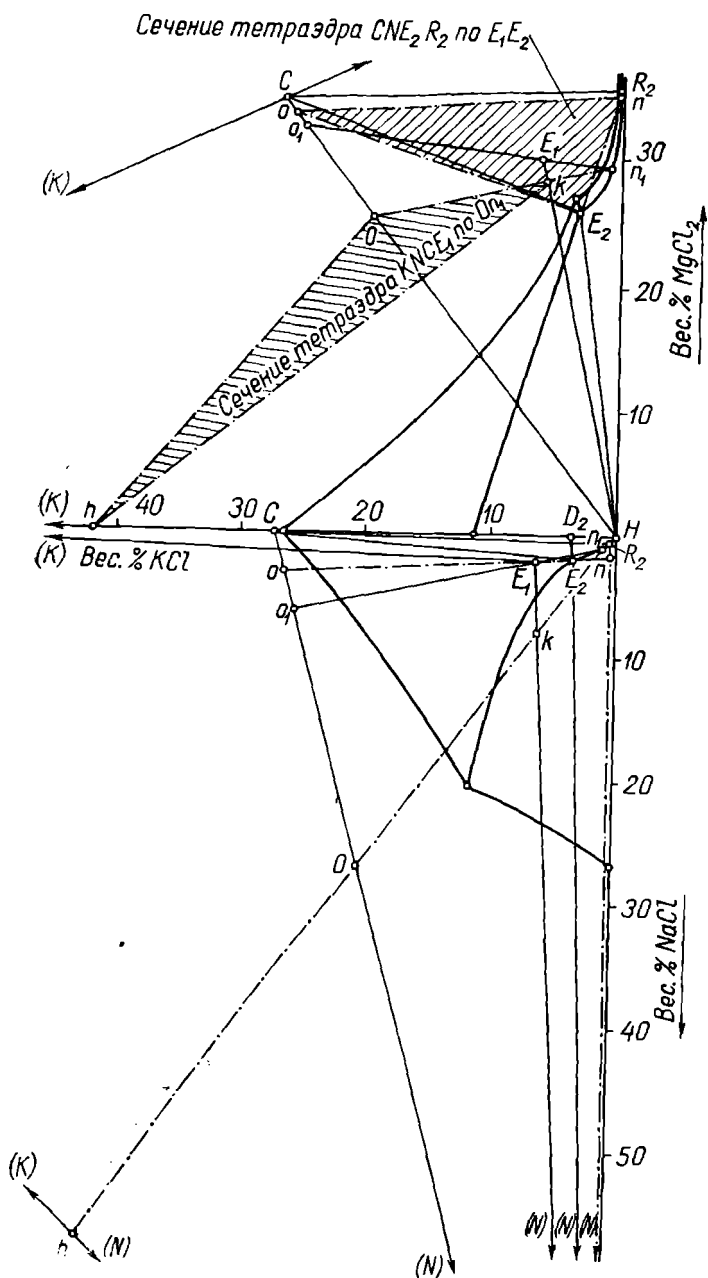


Рис. 41. Графический расчет переработки природного карналлита на искусственный карналлит.

зонтальная, и вертикальная проекции луча  $o_1n_1$  проходят через точку  $E_1$ . Координаты точек определяем по диаграмме:

$n_1$ : 0,90% NaCl; 0,95% KCl; 29,3%  $MgCl_2$ ;

$o_1$ : 6,2% NaCl; 25,0% KCl; 32,0%  $MgCl_2$ .

Очевидно, точка  $n_1$  изображает оборотный маточный раствор, а точка  $o_1$  — искусственный карналлит при условии полного отсутствия в последнем маточного раствора.

Полученный расчетом состав искусственного карналлита хорошо согласуется с данными, получаемыми на практике (табл. 17).

Таблица 17

Химический состав искусственного карналлита  
Бережниковского и Соликамского заводов, %

Завод	Размер зерен, мм	KCl	NaCl	$MgCl_2$	$CaSO_4$	$H_2O$
Бережниковский	+0,25	25,0	2,7	32,6	0,04	39,6
	-0,25+0,1	24,9	2,2	32,6	0,05	40,3
	-0,1	23,7	6,9	32,0	0,03	35,5
Соликамский	+0,25	28,1	0,8	33,3	0,05	37,8
	-0,25+0,1	28,9	1,6	32,5	0,03	
	-0,1	25,5	14,4	28,1	0,21	

Ход растворения природного карналлита  $O$  в щелоке  $n_1$  при  $100^\circ$  изображается лучом  $On_1$ . Пересечение луча  $On_1$  с гранью тетраэдра  $CKNE_2$ , обозначаемое точкой  $k$ , лежит на ребре  $E_1N$  (см. рис. 41). Это означает, что продукты взаимодействия щелока  $n_1$  с карналлитовой породой  $O$  при  $100^\circ$  — это только маточный щелок  $E_1$  и галит. Такой результат не является неожиданным, так как в противном случае пришлось бы допустить возможность разложения карналлита на шламмовый KCl и  $MgCl_2$  в растворе и увеличение концентрации  $MgCl_2$  в оборотном щелоке  $n_1$  от цикла к циклу. Последнее может происходить лишь в нестационарном процессе, т. е. в несбалансированном по щелоку цикле.

Поскольку маточный раствор  $n_1$  отвечает стационарному состоянию процесса, графические построения считаем законченными и производим численный расчет. Координаты точки  $k$ : 8% NaCl; 6,1% KCl; 28,05%  $MgCl_2$ .

Количество растворяющего щелока  $n_1^{\wedge}$ :

$$\frac{m_{n_1}}{m_O} = \frac{Ok}{kn_1} = \frac{19,6 - 6,1}{6,1 - 0,95} = 2,62,$$

$$m_{n_1} = 1000 \cdot 2,620 = 2620 \text{ кг},$$

$$m_k = 1000 + 2620 = 3620 \text{ кг.}$$

Получается щелока  $E_1$ :  $m_{E_1} = m_k - m_{\text{NaCl}}$ .

$$\frac{m_{\text{NaCl}}}{m_k} = \frac{E_1 k}{E_1 N} = \frac{29,95 - 28,05}{29,95 - 0} = 0,0645,$$

$$m_{\text{NaCl}} = 3620 \cdot 0,0645 = 229,5 \text{ кг,}$$

$$m_{E_1} = 3620 - 229,5 = 3390,5 \text{ кг.}$$

Находим количество искусственного карналлита и маточного щелока:

$$\frac{m_{O_1}}{m_{E_1}} = \frac{E_1 n_1}{O_1 n_1} = \frac{6,4 - 0,95}{25,0 - 0,95} = 0,2266,$$

$$m_{O_1} = 3390,5 \cdot 0,2266 = 770 \text{ кг,}$$

$$m_{n_1} = 3390,5 - 770 = 2620,5 \text{ кг.}$$

Невязка баланса:  $2620,5 - 2620 = 0,5 \text{ кг.}$

Рассмотренный цикл является идеальным, так как не учитываются потери щелока с маточным раствором и возможная потеря воды из системы при вакуум-кристаллизации искусственного карналлита. Не вдаваясь в детали, отметим, что всякая потеря воды из системы должна быть компенсирована добавлением ее извне, а это в свою очередь вызовет образование шламового KCl, и искусственный карналлит в реальном процессе содержит не только NaCl, но и шламовый KCl, а также определенные количества маточного раствора.

Последующее водное разложение искусственного карналлита с целью получения KCl осуществляется аналогично описанному выше водному разложению природного карналлита и примерно с теми же технологическими показателями.

### Извлечение брома из щелоков, получаемых при переработке карналлита

При переработке карналлита неизбежно образуются щелока, содержащие до 30%  $\text{MgCl}_2$ , а также хлориды калия и натрия в виде примесей. Сбрасывание таких щелоков сопряжено не только с потерей ценных продуктов, но и с засолением грунтовых и поверхностных вод, поэтому хлормagneиые щелока необходимо утилизировать.

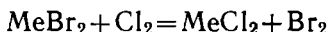
При растворении карналлита содержащиеся в нем в виде примесей бромиды магния, калия и натрия переходят в раствор и накапливаются в оборотном щелоке при его циркуляции в системе. Поэтому перед утилизацией хлормagneиых щелоков из них необходимо извлечь соединения брома.

Такое комплексное использование сырья позволяет существенно улучшить экономические показатели переработки карналлита.

Бром и его соли находят широкое применение в медицине, фото-кинетехнике, производстве некоторых красителей, фармацевтических препаратов. Наибольшее количество брома расходуется для синтеза бромистого этила и дибромэтана, которые в качестве антидетонаторов добавляются к моторному топливу.

Жидкий бром представляет собой ядовитую, агрессивную жидкость, поэтому с целью облегчения хранения и перевозки заводы выпускают бромную продукцию в виде плава бромистого железа ( $\text{FeBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Согласно ТУ 136—48, плав должен содержать не менее 49% брома, не более 5% хлора (от количества брома) и не более 0,3% трехвалентного железа.

Извлечение брома из щелоков карналлитового производства основано на окислении содержащихся в растворе бромидов до элементарного брома с последующей его отгонкой паром или десорбцией воздухом. В качестве окислителя обычно служит газообразный хлор. Наряду с основной реакцией



при этом протекают также побочные реакции:



Образующийся элементарный бром растворяется в рассоле, где частично гидролизуеться:



Гидролизуются также  $\text{BrCl}$  и  $\text{BrCl}_3$ .

Для подавления гидролиза и снижения таким образом потерь брома щелок перед обработкой хлором подкисляют соляной кислотой до pH 3—3,5.

Извлечение элементарного брома из щелоков чаще всего осуществляют отгонкой паром или десорбцией воздухом.

Выбор десорбента (пар или воздух) зависит от содержания брома в щелоке. Поскольку расход пара увеличивается с уменьшением концентрации брома в исходном щелоке, десорбция брома воздухом нашла более широкое применение в промышленности Советского Союза, так как в этом случае появляется возможность извлекать бром из разбавленных растворов.

Технологическая схема этого процесса (рис. 42) состоит из следующих основных стадий: 1) окисление щелоков газообразным хлором, 2) десорбция брома из щелоков продувкой воздухом, 3) очистка бромовоздушной смеси от хлора, 4) поглощение брома из бромовоздушной смеси железной стружкой, 5) упарка полученного раствора бромного железа.

Карналлитовый щелок с содержанием 0,6—2,5 кг брома на

1 м<sup>3</sup> подкисляют и вводят в хлоратор 2, представляющий асбестоцементную трубу диаметром до 600 мм. Окисление бромидов хлором осуществляют на 90—96%, затрачивая на это 120—140% хлора от теоретически необходимого количества.

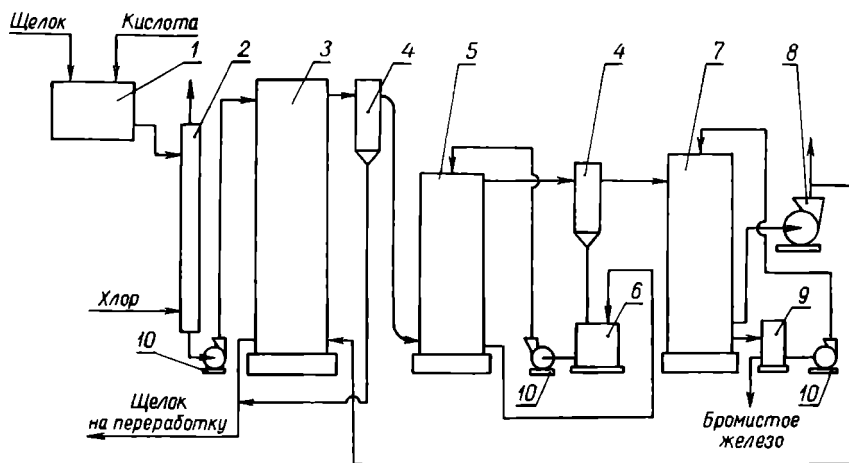


Рис. 42. Схема извлечения брома из карналлитового щелока десорбцией воздухом:

1 — бак для щелока; 2 — хлоратор; 3 — десорбер; 4 — брызгоуловители; 5 — башня для хлорчистки; 6 — сборник бромидных растворов; 7 — хемосорбер; 8 — вентилятор; 9 — сборник раствора бромистого железа; 10 — центробежные насосы.

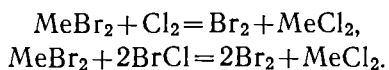
Десорбцию брома из окисленного щелока проводят в десорбере 3. Десорбер — это железобетонная башня высотой 14 м и диаметром до 4 м, заполненная керамическими кольцами Рашига (50×50).

Коэффициент десорбции брома из щелока зависит от температуры, линейной скорости воздуха и плотности орошения.

Обычно линейная скорость воздуха в десорбере составляет 0,6—1,2 м/сек. Чтобы уменьшить расход воздуха, стремятся поддерживать повышенную температуру как рассола, так и воздуха. Для этого, особенно в зимних условиях, в десорбер подают воздух, отсасываемый хвостовым вентилятором 8 из хемосорбера.

Повышение коэффициента извлечения брома связано с увеличением площади насадки десорбера или с увеличением скорости воздуха, поэтому степень десорбции брома обычно не доводят выше 92—95%.

В выходящей из десорбера бромовоздушной смеси, помимо брома, содержится хлор (в основном в виде  $\text{BrCl}$ ). Для извлечения хлора бромовоздушную смесь промывают в башне 5 растворами бромидов. При этом протекают реакции:



В результате этих реакций улавливается до 95% хлора и выделяется эквивалентное количество брома. Растворы, применяемые для хлорочистки, содержат 20—40 г/л Вг.

Очищенная от хлора бромовоздушная смесь поступает в хемосорбер 7, где бром улавливается железными стружками.

Хемосорбер — полая башня 7 м высоты, сложена из бештаунита. На колосниковую решетку в башне укладывают слой железной стружки высотой до 4 м. По мере расходования стружки хемосорбер периодически догружают.

Взаимодействие брома с железными стружками в присутствии паров воды протекает очень энергично. Образующееся при этом бромное железо поглощает из воздуха влагу и переходит в раствор. Получаемый в хемосорбере раствор содержит до 700 г/л бром-иона в виде  $\text{FeBr}_2$  и небольшое количество  $\text{FeBr}_3$ .

При выдерживании этого раствора в баке с железными стружками происходит восстановление трехвалентного железа до двухвалентного:



Полученный раствор бромистого железа выпаривают в чугуны или эмалированные чашках, пока температура кипения не достигнет 132°. Этой температуре кипения соответствует концентрация раствора 49% Вг-. Полученный плав сливают в барабаны из кровельного железа, в которых он застывает в монолитную массу. Выход брома в товарный продукт составляет 70—85% содержания его в исходном карналлитовом щелоке. Для получения плава бромистого железа расходуют ( в пересчете на 1 т брома): хлора 0,6—0,9 т; железной стружки 0,8—1,0 т; электроэнергии до 10000 квт·ч; топлива 0,6—1,0 т ( в пересчете на уголь); воды 20—50 м<sup>3</sup>.

Разрабатываются и другие технологические схемы утилизации брома из рассолов. В частности, в Японии и США разработаны методы извлечения брома из рассолов ионообменными смолами и осаждением хлористым серебром. В этих методах выход брома составляет около 90%. Необходимо также отметить, что поглощение брома из бромовоздушной смеси можно проводить не только железными стружками, но и другими поглотителями и в том числе концентрированными растворами бромистого железа, известковым молоком, растворами соды.

Для поглощения брома щелочными растворами и растворами бромистого железа применяют насадочные башни, а при использовании в качестве поглотителя известкового молока применяют барботажные колонны, снабженные полками с колпачковыми тарелками.

## Утилизация хлормagneзневых щелоков

Хлормagneзневые щелока, получаемые при переработке карналита, могут быть переработаны на хлористый магний. Разработана также технология получения из очищенных и упаренных щелоков окиси магния (магнезитового порошка) и концентрированной соляной кислоты. Эти продукты находят широкое применение в народном хозяйстве. Из хлористого магния получают магнезии, дефолианты; его используют также в качестве антифризов. Магнезитовый порошок — ценное сырье для производства сводового магнезито-хромитового кирпича, хромомагнезитовых огнеупоров, изготовления огнеупорных обмазок.

Выпускаемый в качестве товарного продукта твердый хлористый магний представляет шестиводный кристаллогидрат  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  с примесью небольших количеств четырехводного  $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ . Согласно ГОСТ 7759—55, в техническом продукте должно содержаться не менее 45%  $MgCl_2$  и примесей не более (%): 0,2 CaO; 1,6  $MgSO_4$ ; 2,0 KCl + NaCl.

Технические условия на магнезитовый металлургический порошок приведены в табл. 18.

Таблица 18

Качество магнезита, полученного гидролизом хлористого магния

Продукт	MgO, % не менее	Примеси, % не более			
		CaO	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>o</sup>	Cl'
Магнезит, полученный гидролизом $MgCl_2$	97,0	0,7	0,1	0,8	0,9
ТУ 5133—55 на магнезит для производства хромомагнезитовых огнеупоров	90,5	2,5	4,0	—	—

Для получения из хлормagneзневых щелоков хлористого магния или магнезита из щелоков должны быть удалены примеси хлоридов калия, натрия и кальция (табл. 19).

Таблица 19

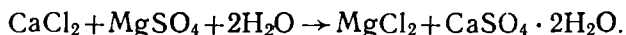
Состав исходных и частично упаренных хлормagneзневых щелоков, получаемых при переработке карналита, г/л

Щелок	$MgCl_2$	KCl	NaCl	CaCl <sub>2</sub>
Исходный	368	13	15	2
Частично упаренный	460	1,2	4,4	0,05*

\* После осаждения сульфатом магния.

Из анализа диаграммы растворимости системы  $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  (см. рис. 38) следует, что по мере увеличения концентрации  $\text{MgCl}_2$  равновесная концентрация  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$  в насыщенном растворе этих солей снижается. Так, в бишофитной тройной точке при  $25^\circ$  имеем следующий состав насыщенного раствора (%): 35,56  $\text{MgCl}_2$ ; 0,32  $\text{NaCl}$  и 0,12  $\text{KCl}$ . Эти данные показывают, что простым упариванием хлормagneиных щелоков до концентрации 35%  $\text{MgCl}_2$  можно выделить значительную часть примесей  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$ .

Для очистки щелоков от примеси  $\text{CaCl}_2$  в раствор добавляют сульфат магния с выделением в осадок ионов кальция в виде труднорастворимого сульфата кальция:



Выпавший из раствора гипс отделяют фильтрованием. Для получения хорошо фильтрующегося осадка операцию осаждения гипса проводят при  $90^\circ$ .

Очистка карналлитового щелока от примесей  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$  может быть также осуществлена обработкой раствора газообразным хлористым водородом.

Технологическая схема производства хлористого магния из хлормagneиных щелоков, применяемая на магниевых заводах Советского Союза, заключается в следующем.

Исходные щелока концентрируют в многокорпусной вакуум-выпарной батарее и получают раствор с содержанием 35%  $\text{MgCl}_2$ , который охлаждают до  $90^\circ$ , затем осаждают ионы кальция в виде гипса, снижают температуру раствора до комнатной и выделяют выпавшие в осадок примеси (табл. 19). После отделения примесей дальнейшую выпарку щелока производят в выпарных аппаратах погруженного горения или в открытых стальных футерованных барабанах, обогреваемых паром 25—30 атм. Выпарку щелоков до концентрации выше 45—50%  $\text{MgCl}_2$  не производят, так как при температурах кипения раствора выше  $160^\circ$  наблюдается гидролиз хлористого магния с образованием хлористого водорода.

Большой недостаток выпарки в выпарных аппаратах поверхностного типа — отложение на теплопередающих поверхностях осадков, выпадающих из раствора (инкрустаций), что резко снижает коэффициент теплопередачи. Выпарные аппараты погруженного горения лишены такого недостатка, и поэтому их начали широко применять для выпарки агрессивных и загрязненных растворов.

Выпарной аппарат с горелкой погруженного горения (рис. 43) — это стальной футерованный резервуар 4. Он снабжен горелкой 2, камера сгорания которой погружена в выпариваемый раствор. В камеру сгорания 3 подают воздух и газ и полученную смесь зажигают свечой 1. Благодаря развитому контакту продук-

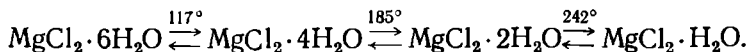


тов сгорания с выпариваемым и хорошо перемешиваемым раствором достигается высокая интенсивность процесса.

Упаренный до концентрации 45—47%  $MgCl_2$  раствор разливают в барабаны из кровельного железа, где он застывает в монолит. В некоторых случаях хлористый магний выпускают в виде чешуйчатого продукта.

Полученный вышеуказанным методом очищенный и упаренный раствор можно также непосредственно переработать на магнезитовый порошок методом высокотемпературного гидролиза. Этот способ утилизации хлормagneзиевых щелоков, освоенный в промышленных масштабах в калийной промышленности ГДР, представляет весьма большой интерес, поскольку потребность в высококачественном магнезитовом порошке непрерывно возрастает.

Метод получения окиси магния из хлористого магния заключается в высокотемпературном гидролизе  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ . Известно, что хлористый магний образует с водой несколько кристаллогидратов. При температуре выше  $0^\circ$  известны кристаллогидраты с 6, 4 и 2 молекулами воды. С повышением температуры происходит потеря воды кристаллогидратами. Температурные границы существования отдельных кристаллогидратов (рис. 44) следующие:



При нагревании в потоке воздуха отщепление последних молекул воды от хлористого магния сопровождается его гидролизом.

Как следует из рис. 44, в интервале температур  $304—554^\circ$  состав твердых и газообразных продуктов гидролиза определяется равновесием реакций:

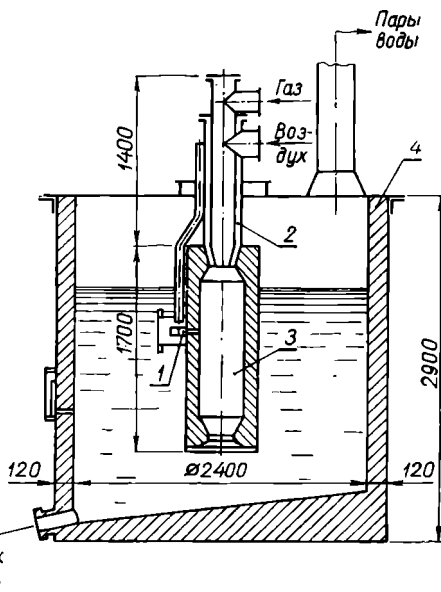
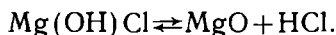
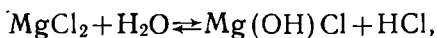
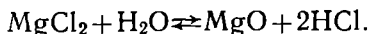


Рис. 43. Выпарной аппарат с горелкой погруженного горения:

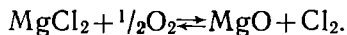
1 — запальная свеча; 2 — горелка; 3 — камера сгорания; 4 — выпарной аппарат.

При температурах выше  $554^{\circ}$  гидролиз  $\text{MgCl}_2$  протекает по реакции



При температурах выше  $600^{\circ}$   $\text{MgCl}_2$  может существовать лишь при высоком парциальном давлении хлористого водорода над обезвоживаемым продуктом. Поэтому при высоких температурах ( $800\text{--}900^{\circ}$ ) в потоке водяных паров хлористый магний полностью будет превращаться в  $\text{MgO}$ .

Поскольку в практических условиях гидролиз  $\text{MgCl}_2$  осуществляют в потоке газов, содержащих кислород, необходимо также рассмотреть процесс окисления хлористого магния, протекающий по реакции



Состав твердых и газообразных продуктов, образующихся по этой равновесной реакции, приведен на рис. 45.

Из рис. 45 видно, что при достаточно высоких температурах существование  $\text{MgCl}_2$  возможно лишь при весьма большой концентрации хлора в газовой фазе. При температурах выше  $800^{\circ}$  хлористый магний практически полностью будет окисляться до  $\text{MgO}$  при относительно невысоком содержании кислорода в газовой фазе.

Анализ системы  $\text{MgCl}_2\text{--O}_2\text{--H}_2\text{O--MgO}$  позволяет заключить, что при температурах выше  $800^{\circ}$  хлористый магний будет нацело превращаться в  $\text{MgO}$  при относительно небольшом содержании водяных паров в газовой фазе, а отходящие газы будут содержать хлористый водород и частично хлор. Ниже приведена освоенная промышленностью схема получения  $\text{MgO}$  путем окисления хлористого магния кислородом воздуха.

Очищенные и упаренные до концентрации 40—45% хлормagneвые щелока (рис. 46) поступают в распылительную сушилку 4, где происходит обезвоживание хлористого магния с образованием продукта  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , который выделяют из газа в циклоне 5 и пневмотранспортом с помощью ротационной воздуходувки подают в реактор 2. Отходящие из распылительной сушилки газы направляют в абсорбционную установку для получения соляной кислоты.

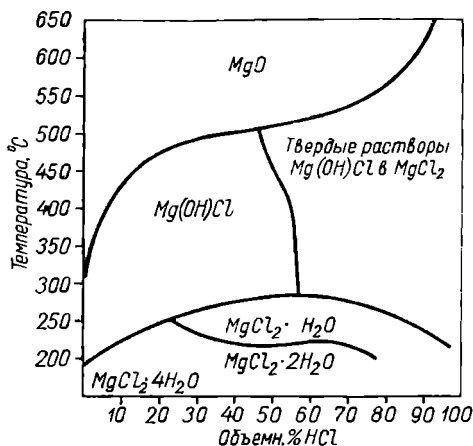


Рис. 44. Политермическая диаграмма системы  $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgO} + 2\text{HCl}$ .

Распыляемый в реакторе 2 одноводный хлористый магний обогревается топочными газами. Температура в зоне реакции 1000—1100°. Образующуюся окись магния выделяют из газов в циклоне 3, охлаждают и направляют потребителю.

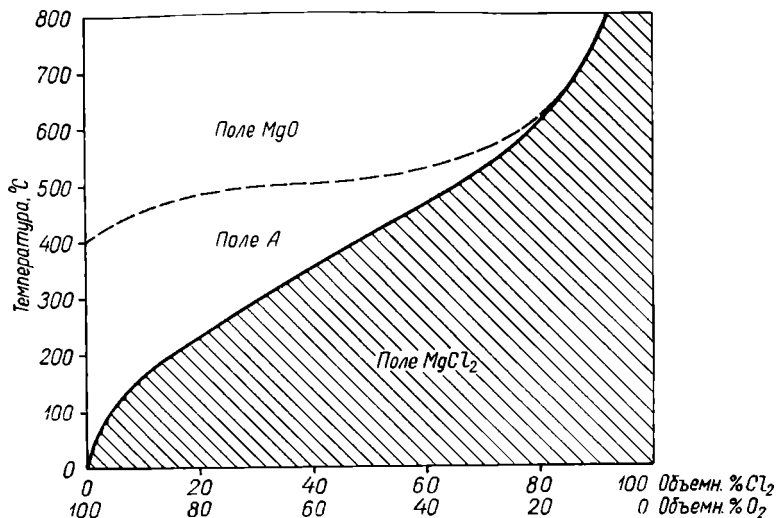


Рис. 45. Равновесие в системе  $MgCl_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons MgO + Cl_2$ .

Полученный таким методом продукт содержит до 97%  $MgO$  и может быть использован в качестве магнезитового металлургического порошка в промышленности огнеупоров (см. табл. 18).

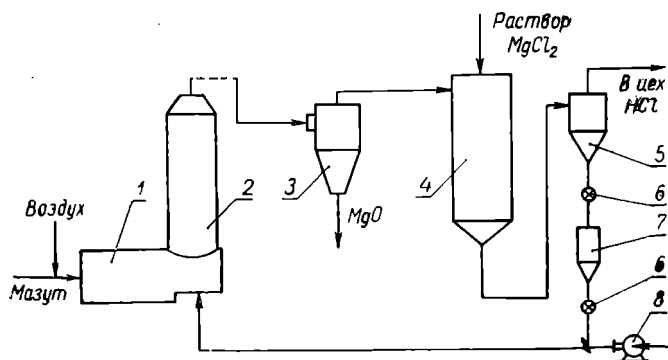


Рис. 46. Схема установки для получения  $MgO$  из растворов хлористого магния:

1 — топка; 2 — реактор (печь для высокотемпературного гидролиза  $MgCl_2$ ); 3, 5 — циклоны; 4 — распылительная сушилка; 6 — шишозовые затворы; 7 — бункер; 8 — ротационная воздуходувка.

### **Утилизация хлористоводородных газов, образующихся при производстве калийных удобрений**

При высокотемпературном гидролизе хлористого магния, кислотных методах переработки хлористого калия на бесхлорные калийные удобрения и гидротермической переработке сульфатно-хлоридных калийных руд (см. гл. 6 и 7) в качестве побочных продуктов образуются газы, содержащие хлористый водород.

По экономическим и санитарным соображениям эти газы необходимо утилизировать или обезвреживать. Вопросы создания рациональных технологических схем утилизации хлористого водорода из отходящих газов имеют для калийной промышленности первостепенное значение.

Обычно хлористый водород из таких газов поглощают водой с целью получения соляной кислоты. Соляная кислота широко применяется в промышленности органического синтеза, при получении гидролизного спирта и глюкозы, в производстве сахара, активированного угля, при дублении и окраске кож, в гидрометаллургии, при металлообработке и т. д. Выпускают несколько сортов соляной кислоты. Из отбросных газов калийной промышленности обычно получают техническую соляную кислоту, содержащую до 27,5%  $\text{HCl}$ , а для производства реактивной соляной кислоты в настоящее время используют хлористый водород, синтезированный из элементов.

Абсорбцию хлористого водорода осуществляют двумя способами: 1) с отводом тепла, 2) без отвода тепла, выделившегося при гидратации  $\text{HCl}$ .

Хлористый водород очень хорошо растворяется в воде, причем растворение сопровождается выделением тепла (до 18 ккал/моль  $\text{HCl}$ ).

#### **Зависимость растворимости $\text{HCl}$ в воде от температуры**

Температура, °С	10	20	30	40	50	60
Растворимость, объемы на 1 объем воды	474	442	412	386	362	332

Этого тепла достаточно для того, чтобы образующаяся соляная кислота закипела. По этой причине считали, что если не отводить тепло, выделяющееся при растворении  $\text{HCl}$  в воде, невозможно будет получить соляную кислоту, содержащую более 20,24%  $\text{HCl}$  (состав азеотропной смеси хлористого водорода с водой при давлении 1 атм.). Поэтому в первых установках, производящих соляную кислоту, хлористый водород перед абсорбцией охлаждали и сам процесс абсорбции вели при возможно низкой температуре.

Позднее А. М. Гаспарьяном был разработан адиабатический способ получения соляной кислоты (без отвода тепла растворения), который в настоящее время находит широкое применение на заводах, получающих соляную кислоту главным образом из синтетического хлористого водорода.

Из отбросных газов, содержащих хлористый водород, соляную кислоту продолжают производить абсорбцией хлористого водорода с отводом тепла растворения (рис. 47).

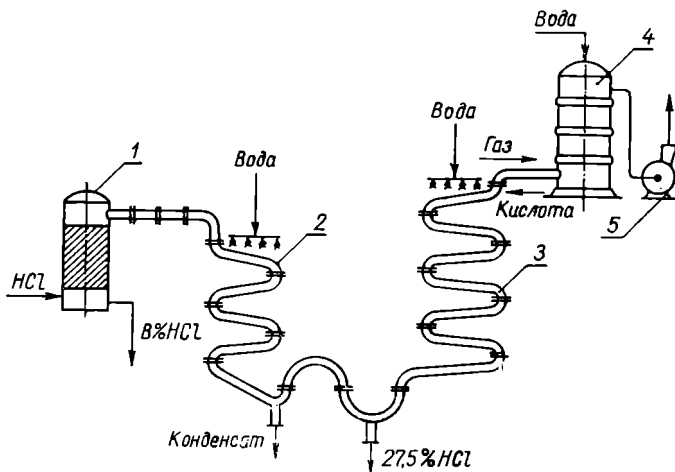


Рис. 47. Схема установки для получения соляной кислоты с отводом тепла растворения:

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

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%  $\text{HCl}$ . Эта кислота является отходом производства. А частично очищенный газ охлаждают до 35—40° и направляют на абсорбцию. Абсорбцию хлористого водорода можно осуществлять либо в керамических башнях с насадкой, либо 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, изготовленные из непрозрачного кварца. Благодаря высокой термостойкости кварца охлаждение газа перед абсорбцией и отвод тепла от кислоты осуществляют орошением холодильников и абсорберов снаружи водой. С этой целью кварцевые интегралы ком-

понуется в секции подобно оросительным холодильникам. Охлажденный газ поступает в абсорберы 3, где движется противотоком поступающей сверху кислоте. 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.

В некоторых случаях для удобства перевозки и хранения готовят ингибированную соляную кислоту. В качестве ингибитора используют полимеры бутиламина с добавкой солей мышьяка. Так как стойкость указанных веществ в концентрированных и горячих кислотах невелика, то ингибированную кислоту летом выпускают концентрацией 19—20% HCl, зимой — до 25% HCl.

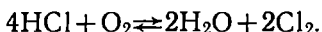
Нужно отметить, что в ряде методов переработки калийных солей получают значительные количества отбросного хлористого водорода. Так, при получении сульфата калия гидротермическим методом на 1 т  $K_2O$  попутно образуется 6,8 т соляной кислоты (в пересчете на 27% HCl).

Кроме того, хлористый водород образуется при хлорировании многих органических соединений. С развитием промышленности органического синтеза все возрастающее количество соляной кислоты будут получать из отбросных газов органических производств. Естественно, что в настоящее время остро встает вопрос о возможности сбыва получаемой при этом соляной кислоты.

Вместе с тем увеличивается потребность в хлоре в связи с развитием хлорной металлургии, а также применением хлора в органическом синтезе. Все это вызывает потребность в создании рациональных методов переработки хлористого водорода в хлор.

Известные в этой области методы получения хлора основаны на окислении хлористого водорода или полученных из него хлоридов кислородом воздуха.

Реакция окисления HCl кислородом является равновесной:



Константа равновесия может быть вычислена с достаточной для технических расчетов точностью по уравнению

$$\lg K = \lg \left[ \frac{p_{H_2O}^2 \cdot p_{Cl_2}^2}{p_{HCl}^4 \cdot p_{O_2}} \right] = \frac{6034}{T} - 6,972.$$

Анализ зависимости константы равновесия от температуры показывает, что с увеличением температуры равновесный выход хлора снижается. И напротив, он увеличивается с увеличением общего давления, а также парциального давления HCl в равновесной газовой смеси, так как последняя величина входит в уравнение

изотермы реакции в четвертой степени. Удаление из равновесной газовой смеси образующегося водяного пара также будет увеличивать равновесный выход хлора. Правда, повышение давления или удаление водяного пара из газовой смеси связано со значительными техническими трудностями. В связи с этим на практике для увеличения равновесного выхода хлора процесс окисления ведут при невысокой температуре, стараясь повысить концентрацию кислорода и особенно хлористого водорода в газовой смеси, идущей на реакцию.

Для увеличения скорости окисления  $\text{HCl}$  применяют катализаторы. Рассмотренный процесс получения хлора был осуществлен в способе Дикона, утратившем затем свое промышленное значение.

По этому способу подогретый газ, содержащий 25%  $\text{HCl}$  и 75% воздуха (около 16%  $\text{O}_2$ ), направляли в контактный аппарат, где при 430—490° осуществлялось окисление хлористого водорода. В качестве катализатора использовали хлорную медь, раствором которой пропитывали пористый носитель.

Выходящий из контактного аппарата газ содержал 8%  $\text{Cl}_2$ , 9%  $\text{HCl}$ , 8%  $\text{H}_2\text{O}$  и воздух (остальное). Такой газ после отмывки хлористого водорода и осушки использовали для получения хлорной извести.

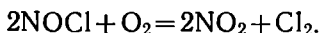
В настоящее время способ Дикона возрождается на новой технической основе. Применение высокоактивного низкотемпературного катализатора, а также кислорода вместо воздуха позволяет повысить концентрацию хлора в газе. После отмывки остатков  $\text{HCl}$  и осушки газа из полученной хлоркислородной смеси хлор удаляют сжижением, а оставшийся кислород возвращают на окисление. Продуктом производства является сжиженный хлор.

В качестве низкотемпературного катализатора используют  $\text{CuCl}_2$ , активированную солями редкоземельных металлов. На таком катализаторе окисление  $\text{HCl}$  осуществляется с приемлемой для технических целей скоростью при температуре не выше 100—150°.

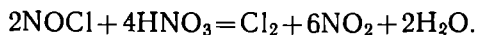
Хлористый водород можно окислять также растворами азотной кислоты:



С увеличением температуры и концентрации азотной кислоты равновесие этой реакции почти нацело сдвинуто вправо. Образовавшийся хлористый нитрозил можно окислить по реакции



Предложено, в частности, окислять  $\text{NOCl}$  75%-ной азотной кислотой:

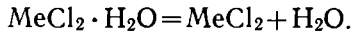
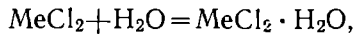
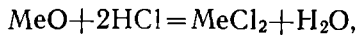


Смесь хлора и  $\text{NO}_2$  перерабатывают на жидкий хлор и разбавленную азотную кислоту, которую опять возвращают в цикл.

Интерес представляют способы получения хлора, в которых окислению подвергают не хлористый водород, а полученные из него и окислов металлов хлориды.

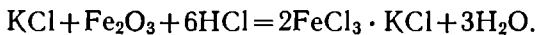
Разработаны технологические схемы, в которых воздухом или воздухом, обогащенным кислородом, окисляют хлориды магния, титана, ванадия, железа с целью получения хлора и соответствующих окислов металлов.

Хлориды металлов можно получать как растворением в соляной кислоте соответствующих окислов металлов, так и их хлорированием газообразным хлористым водородом (этот процесс иногда называют процессом гидрохлорирования). В последнем случае в зависимости от температуры ведения процесса, физико-химических свойств хлорируемых окислов металлов, концентрации хлористого водорода в газовой фазе можно получить либо безводные хлориды, либо их кристаллогидраты:



Найдено, что для многих окислов металлов хлористый водород — хороший хлорирующий агент. Так, окись магния уже при  $78^\circ$  хлорируется газообразным хлористым водородом.

Хлорированию газообразным хлористым водородом подвергают как порошкообразные окислы металлов, так и суспензии окислов металлов, взвешенные в расплавах хлоридов (обычно хлоридов калия, натрия или магния). Предложена установка для хлорирования газообразным хлористым водородом окислов железа, взвешенных в расплавленном хлористом калии:



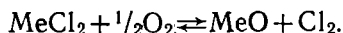
При этом хлорное железо растворяется в расплаве и образует менее летучее соединение состава  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{KCl}$ .

В последние годы хлорирование окислов металлов и руд в расплавах хлоридов приобрело широкое развитие. Было установлено, что при хлорировании некоторых окислов металлов в расплаве хлоридов решающая роль принадлежит растворению соответствующих окислов в расплаве, так как хлорированию подвергается преимущественно вещество, растворенное в хлоридах.

Многие окислы металлов, интенсивно хлорируемые в расплавах хлоридов, обладают относительно невысокой растворимостью (табл. 20). Однако за счет интенсивного хлорирования растворенного в расплаве вещества процесс хлорирования некоторых окислов металлов в расплаве характеризуется высокими скоростями.



Полученные различными методами хлориды металлов затем подвергают окислению:



Чтобы сдвинуть равновесие этой реакции вправо, необходимо по-

Таблица 20

Растворимость  $\text{V}_2\text{O}_5$  (%)  
в расплавленных хлоридах  
ватрия и калия

Расплав	Температура		
	700°	850°	950°
NaCl	—	0,190	0,260
KCl	—	0,210	0,265
NaCl—KCl	0,150	0,205	0,263

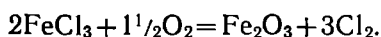
вышать температуру, концентрацию кислорода в газовой фазе, а также отводить образующийся хлор из зоны реакции.

Для правильного выбора технологических параметров процесса окисления хлоридов и его надлежащего аппаратурного оформления необходимо знать физико-химические свойства окисляемых хлоридов металлов (температуру плавления, летучесть), условия обезвоживания, гидролиза, окисления.

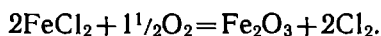
Исследованиями свойств хлоридов магния, железа, никеля, кобальта, марганца, хрома, ванадия было установлено, что подходящими окислами металлов для осуществления циклического процесса «гидрохлорирование — окисление хлорида» могут служить окислы магния, железа и марганца. Оказалось, что механизм окисления хлоридов металлов переменной валентности, как правило, сложнее механизма окисления  $\text{MgCl}_2$ . Так, например, при нагревании хлоридов железа в нейтральной и окислительной атмосфере протекают следующие взаимодействия. При температуре выше 300°  $\text{FeCl}_3$  возгоняется, причем в нейтральной среде одновременно с возгонкой происходит диссоциация хлорного железа:



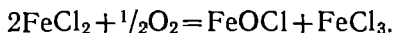
В потоке воздуха или кислорода при температуре выше 380°  $\text{FeCl}_3$  окисляется по суммарному уравнению:



В действительности процесс протекает сложнее. Образующееся при диссоциации  $\text{FeCl}_3$  хлористое железо также будет окисляться:



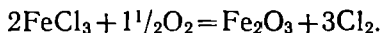
По некоторым данным окисление хлористого железа протекает через промежуточную стадию образования оксихлорида железа:



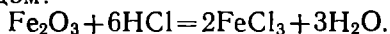
Выше 420° оксихлорид железа разлагается:



В связи с этим при окислении хлоридов железа выше 500° твердые продукты взаимодействия состоят из  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Хлориды металлов можно окислять в аппаратах различной конструкции: вращающихся трубчатых печах, печах с кипящим слоем, печах пылевидного обжига, в ваннах с расплавленными хлоридами. В частности, хлориды железа предложено окислять в расплавленных хлоридах натрия и калия:



Полученный хлор является товарным продуктом, а суспензию  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в расплавленном хлористом калии хлорируют газообразным хлористым водородом:



Образующееся хлорное железо снова возвращают в цикл.

Методы получения хлора из хлористого водорода через промежуточную стадию окисления хлоридов обладают тем достоинством, что этими методами хлор может быть получен из отбросных газов с малым содержанием  $\text{HCl}$ .

Однако следует сказать, что пока не разработаны еще способы получения хлора из  $\text{HCl}$ , которые были бы экономичнее способа получения хлора электролизом поваренной соли, поэтому поиски таких способов должны настойчиво продолжаться.

## ПРОИЗВОДСТВО ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ ФЛОТАЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Флотация (от английского слова flotation — всплывание) — один из наиболее распространенных методов обогащения полезных ископаемых.

Процесс флотации основан на различной способности поверхностей минералов, входящих в состав обогащаемой руды, смачиваться водой.

Если на поверхность минерала (рис. 48) поместить каплю воды, то по истечении некоторого времени система придет в равновесие. Угол, образованный касательной к контуру капли жидкости и поверхности минерала, направленной в сторону жидкости, называют краевым углом смачивания ( $\theta$ ). Этот угол может быть вычислен по уравнению

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{1,3} - \sigma_{2,3}}{\sigma_{1,2}}, \quad (44)$$

где  $\sigma_{1,3}$ ;  $\sigma_{2,3}$ ;  $\sigma_{1,2}$  — поверхностное натяжение на поверхности раздела соответственно твердое — воздух, твердое — вода, вода — воздух.

Лучшая смачиваемость характеризуется меньшей величиной краевого угла. Если краевой угол равен  $0^\circ$ , поверхность минерала смачивается полностью, а если он равен  $180^\circ$ , то поверхность минерала совершенно не смачивается водой.

При флотации через пульпу обогащаемой руды продувают пузырьки воздуха. Частицы несмачиваемых минералов прилипают к пузырькам и всплывают на поверхность, с которой удаляются в виде минерализованной пены, а смачиваемые водой частицы опускаются на дно. Таким образом осуществляется флотационное разделение минеральных составляющих обогащаемой руды.

Лишь немногие минералы обладают плохой природной смачиваемостью. К ним относятся самородная сера, графит, озокерит, борная кислота, молибденит и др. Названные минералы обладают природной флотуруемостью.

Однако подавляющее большинство минералов хорошо смачивается водой, поэтому при обогащении природных руд чаще всего

приходится использовать флотационные реагенты. Под воздействием этих реагентов можно направленно изменять смачиваемость поверхности того или иного минерала (избирательно увеличивать ее или уменьшать) и таким образом регулировать процесс флотации.

Первоначально метод флотации применяли для обогащения природных руд, состоящих из минералов, нерастворимых в воде (окислов, сульфидов, нерастворимых солей). Флотационный метод обогащения растворимых солей получил распространение после того, как было показано, что разделение этих солей может осуществляться в их насыщенном растворе.

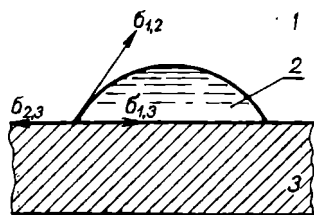


Рис. 48. Поведение капль воды на поверхности минерала:

1 — воздух; 2 — вода; 3 — минерал.

Техническое решение проблемы разделения водорастворимых солей методом флотации — одно из важных достижений науки и техники за последние десятилетия. Особенно большие успехи в этой области были достигнуты при флотационном обогащении

сильвинита. Было показано, что получение хлористого калия из сильвинита методом флотации в ряде случаев экономичнее и проще, чем галургическим методом.

Флотационное обогащение калийных солей, так же как и других руд, осуществляется при участии флотационных реагентов.

В зависимости от назначения различают следующие группы флотационных реагентов: собиратели, пенообразователи, депрессоры, активаторы, регуляторы среды.

**Собиратели** (или **коллекторы**) — это вещества, способные селективно адсорбироваться на поверхности минералов и делать ее несмачиваемой. В качестве собирателей обычно применяют органические соединения, молекулы которых обладают гетерополярной структурой. Различают анионные и катионные собиратели. К анионным собирателям принадлежат жирные кислоты и их мыла, алкилсульфаты, ксантогенаты, дитиофосфаты и др. К катионным собирателям относятся первичные алифатические амины с числом углеродных атомов от 7 до 20, смеси первичных насыщенных аминов  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$  и др. Некоторые из собирателей являются одновременно и пенообразователями.

**Пенообразователи** — вещества, способствующие образованию устойчивых пузырьков воздуха и обильной пены. Все хорошие вспениватели обладают полярной группой в виде гидроксила, карбоксила, карбонила, амина или нитрила. К ним относятся сосновое масло, крезолы, смесь терпеновых спиртов и др.

**Депрессоры** (или **подавители**) — вещества, снижаю-

щие адсорбцию собирателя на поверхности минералов и увеличивающие смачиваемость участков поверхности, не занятых собирателем. В качестве депрессоров наряду с неорганическими применяют различные высокомолекулярные органические соединения: крахмал, карбоксиметилцеллюлозу, монокарбоксилцеллюлозу и др.

**Активаторы** — вещества, улучшающие адсорбцию собирателей на поверхности минералов, нейтрализующие действие депрессоров. Активаторами служат некоторые неорганические соединения, в частности соли свинца, алюминия.

**Регуляторы** — вещества, изменяющие состав и pH среды, в которой протекает флотация, а также влияющие на растворение, осаждение, коагуляцию некоторых примесей. В качестве регуляторов используют соду, щавелевую кислоту, тэтраллин, декалин, производные маннозы или галактозы.

### **Развитие флотационного метода обогащения калийных руд**

Интенсивные исследования по изучению флотации растворимых солей начали проводиться еще в 30-х годах. В СССР метод флотационного обогащения природных солей был впервые применен Б. Ф. Пылаевым в 1932 г. для получения чистого NaCl из сильвинитовых отходов. С. С. Кузин, обнаружив депрессирующее действие хлористого натрия на флотацию хлористого калия, использовал это явление для флотационного обогащения солонкамской сильвинитовой руды с выделением в пенный продукт NaCl. В качестве собирателей были использованы жирные, нефтеновые и смоляные кислоты, а активатором служили соли свинца.

Исследованиями И. И. Казакова было установлено, что дорогостоящие соли свинца могут быть заменены более дешевыми солями алюминия, что одновременно позволяет с помощью анионных собирателей флотировать в пенный продукт хлористый калий.

Проводимые опыты флотации сильвинита с применением в качестве флотореагентов собирателей анионного типа давали удовлетворительные результаты лишь при кратковременной работе установок и при измельчении руды до  $-0,2$  мм. Поэтому до 1941 г. работы по флотации сильвинитовых руд в Советском Союзе не вышли за рамки лабораторных и полупромышленных испытаний и, прерванные войной, интенсивно были продолжены лишь после 1950 г.

Первая промышленная установка по извлечению хлористого калия из сильвинита флотационным методом была пущена в 1934 г. в Карлсбаде (США). На этой установке в пенный продукт извлекался хлористый натрий вместе с глиной и загрязнениями. Флотация осуществлялась анионными собирателями с применением в качестве активатора хлористого свинца.

В 1940 г. в Карлсбаде была построена флотофабрика для извлечения хлористого калия из сильвинита с использованием катионного собирателя.

Выявленные в процессе эксплуатации высокие технологические и экономические показатели флотационного метода получения хлористого калия обеспечили ему широкое развитие в США. В послевоенные годы этот метод начал также применяться в ФРГ, Франции, ГДР, Испании, Канаде. Все вновь строящиеся калийные заводы будут, видимо, применять флотационный метод обогащения.

Широкое промышленное внедрение флотации для обогащения сильвинитовых руд началось после того, как в качестве флотореагента был предложен катионный собиратель, состоящий из смеси аминов жирного ряда. Это позволило разделять сильвинитовые руды, измельченные до  $-0,8$  мм (вместо  $-0,2$  мм при использовании анионного собирателя), при высоких технологических показателях процесса. Хлористый калий при этом флотируется в пенный продукт.

В 1953 г. опытная флотационная фабрика была пущена на Березниковском калийном комбинате. Работники фабрики совместно с Всесоюзным научно-исследовательским институтом галургии (ВНИИГ) провели большую исследовательскую работу по подбору оптимального режима флотации сильвинита и испытанию флотационных реагентов.

Использованные вначале в качестве флотореагентов асидол в смеси с бутиловым спиртом, маслянистый конденсат, флотореагент ФР-2 (продукт, полученный при окислении уайт-спирита) не дали положительных результатов. Тогда в качестве флотореагента был испытан катионный собиратель — солянокислый октадециламин ( $C_{18}H_{37}NH_2 \cdot HCl$ ). Применение этого реагента коренным образом изменило в лучшую сторону все показатели флотационного процесса. Резко возросла производительность фабрики за счет возможности увеличения крупности помола флотируемой руды с  $0,21$  до  $0,75$  мм и уменьшилось время флотации.

Однако катионный собиратель оказался особенно чувствительным к содержанию в руде глинистых шламов (н. о.). Тонкодисперсные глинистые шламы, обладающие развитой поверхностью и большой активностью к катионным собирателям, затрудняют процесс флотации, почти полностью адсорбируют на своей поверхности собиратель и тем самым резко увеличивают его расход. Переходящие в концентрат глинистые шламы загрязняют продукцию, затрудняют процесс фильтрации, повышают влажность концентрата.

Во ВНИИГ'е, на Березниковской и Солигорской опытных флотационных фабриках были разработаны две промышленные схемы флотации сильвинитовых руд, отличающиеся методом обработки

глинистых шламов: обогащение с предварительной флотацией глинистых шламов и обогащение с депрессией глинистых шламов.

Для сильвинитов Верхнекамского месторождения, содержащих не более 2,5% н. о., предложен метод обогащения с предварительной флотацией глинистых шламов анионным собирателем ФР-2 с последующей их перечисткой и сгущением. Этот метод лег в основу технологической схемы пущенной в 1963 г. флотационной фабрики в Березниках.

Для сильвинитов Старобинского месторождения, содержащих до 5—6% н. о., предложен метод обогащения с депрессией всех глинистых шламов с помощью карбоксиметилцеллюлозы (тилозы). Этот метод получения хлористого калия был положен в основу технологической схемы I Солигорского калийного комбината.

В настоящее время флотационный метод обогащения сильвинитовых руд успешно применяется в калийной промышленности нашей страны.

Помимо работ по дальнейшему совершенствованию флотационного метода получения хлористого калия из сильвинита, в Советском Союзе и других странах ведутся успешные опыты по флотационному обогащению карналлита и хлоридно-сульфатных калийных руд. В частности, ВНИИГ проводит исследования по разработке схем флотационного обогащения калийно-магниевых солей Стебниковского месторождения (Предкарпатье) с целью получения сульфата калия. Проводятся опыты по селективной флотации смешанных сильвинито-карналлитовых руд.

Разрабатываемая для этих руд схема обогащения основана на использовании специфического реагентного режима, позволяющего отделить сильвин от карналлита и галита, и включает три стадии: 1) флотационное обесшламливание, 2) анионную флотацию сильвина и 3) катионную флотацию карналлита.

Флотация сильвина проводится при рН среды, равной 7, смесью низкомолекулярных жирных кислот, а отделение карналлита от галита осуществляется при введении в пульпу смеси аминов с керосином. По этой схеме можно получить хлористый калий из неиспользуемых в настоящее время огромных запасов сильвинито-карналлитовых руд Верхнекамского месторождения.

### **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 — флотируемая минеральная частица.

4. Всплывание воздушных пузырьков с прилипшими к ним минеральными частичками.

5. Распад флотационной пены и выделение концентрата.

В теоретическом отношении более изучена флотация нерастворимых в воде минералов (например, окислов и сульфидов).

Несмотря на некоторое сходство флотационного обогащения растворимых и нерастворимых минералов, условия флотации и характер взаимодействия растворимых солей с реагентами существенно отличаются от условий и характера обычной флотации нерастворимых в воде окислов и сульфидов.

Как известно, флотация растворимых солей осуществляется в их насыщенном растворе. При добавлении в такой раствор флотореагентов происходит изменение их формы, структуры, а следовательно, и поверхностных свойств, определяющих их флотационную способность. В частности, в насыщенном растворе солей значительно снижается растворимость собирателей, что приводит к обильному образованию мицелл.

В настоящее время нет единого мнения о природе флотации растворимых солей, и теория этого процесса находится еще в начальной стадии развития. Поэтому пока многие практически важные вопросы (например, выбор флотореагентов, некоторых технологических параметров) приходится решать эмпирическим путем. Однако интенсивно проводимые в настоящее время работы по изучению кинетики и механизма флотационного процесса, элементарного акта флотации, адсорбции флотореагентов поверхностью растворимых солей позволят расширить наши представления о флотации растворимых солей и будут способствовать развитию теории этого процесса.

### **Действие собирателей при флотационном обогащении калийных руд**

Как было сказано выше, выделение 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 (селективной) сорбции на его поверхности реагента-собирателя.

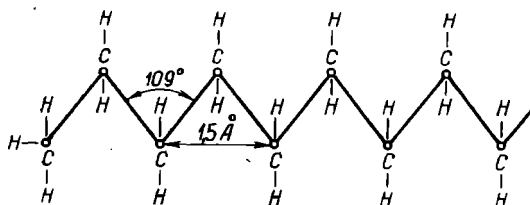
Сорбция собирателя на поверхности флотируемого минерала — одна из главнейших и определяющих стадий суммарного процесса



флотации. Последующие стадии — закрепление пузырьков воздуха на поверхности минерала, всплывание минерализованных пузырьков и их деминерализация — находятся в функциональной зависимости от первой стадии флотационного процесса.

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

Соединение в молекуле собирателя гидрофильных и гидрофобных группировок придает ей вытянутую форму с длиной молекул от 5—7 до нескольких десятков ангстрем. Гидрофобная часть молекулы собирателя, представленная углеводородным радикалом, образует плоскую зигзагообразную цепочку:



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

Разветвленные углеводородные цепи значительно короче нормальных углеводородных цепей, содержащих то же число углеродных атомов. Поэтому гидрофобные группы с циклическими углеводородными радикалами в практике флотации применяются значительно реже, чем реагенты с прямыми углеводородными цепочками.

С возрастанием в гомологическом ряду длины углеводородной цепи происходит монотонное изменение многих свойств молекул собирателя. В частности, с удлинением цепи на одну углеводородную группу растворимость собирателя в воде уменьшается в 4,34 раза. Поэтому собиратели со слишком длинной углеводородной цепью, хотя и оказывают более гидрофобизирующее действие, обладают невысокой флотационной активностью в связи с плохой растворимостью в воде.

По химическим свойствам собиратели делят на ионогенные (т. е. ионизирующиеся в водной среде) и неионогенные. А по вхо-

ждению углеводородного радикала в состав аниона или катиона ионогенные собиратели подразделяются на анионоактивные и катионоактивные.

К ионогенным анионоактивным собирателям относятся: карбоксильные кислоты и их мыла, алкилсульфаты, сульфонаты, меркаптаны, ксантогенаты, дитиофосфаты; к ионогенным катионоактивным собирателям — первичные, вторичные, третичные амины и их соли, а также соли четырехзамещенного аммония. В группу неионогенных собирателей входят некоторые масла (аполярные углеводороды, керосин, трансформаторные масла и др.).

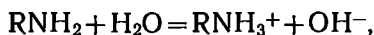
Наибольшее значение для флотации калийных солей имеют катионоактивные собиратели — первичные алифатические амины жирного ряда с числом углеродных атомов 16—22 (табл. 21).

Таблица 21

## Характеристика аминов, применяемых в качестве собирателей

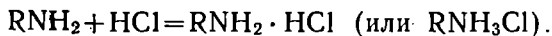
Название	Возможная формула	Содержание азота, %	Иодное число
Октадециламин	$C_{18}H_{37}NH_2$	4,74	12
Армин 18	$C_{18}H_{37}NH_2$	4,16	18
Норам S	$C_{18}H_{37}NH_2$	4,59	137
Октиламин	$C_7H_{15}NH_2$ $C_8H_{17}NH_2$	9,32	—

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



где R — углеводородный радикал. Это явление обуславливает щелочную реакцию водных растворов аминов.

Поскольку амины — это органические основания, они способны образовывать соли как с минеральными, так и с органическими кислотами:



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

Разбавленные растворы этих солей являются истинными растворами, причем в этом случае можно считать, что растворенная соль практически полностью диссоциировала на ионы:



С увеличением концентрации соли образуются коллоидные растворы, содержащие ионные и нейтральные мицеллы.

Исследования 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 сильвинне (рис. 49).

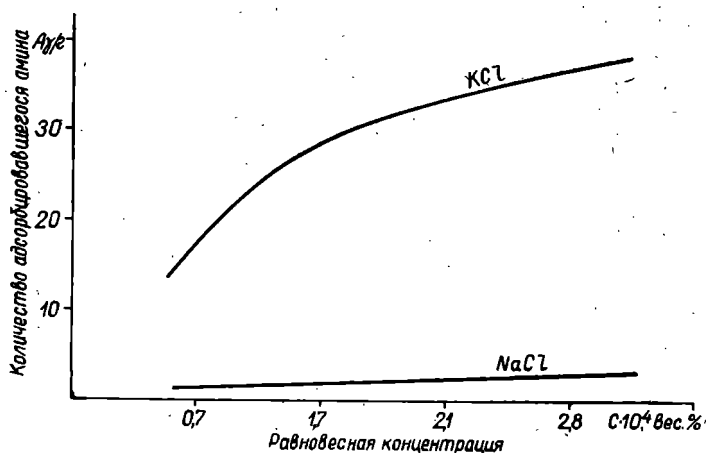


Рис. 49. Зависимость количества адсорбированного на солях уксуснокислого октадециламина от его равновесной концентрации в пульпе.

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 раствор. При этом происходит удаление с поверхности хлористого калия, очевидно, лишь аминов, которые удерживались силами Ван-дер-Ваальса в полимолекулярных слоях.

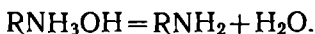
Таким образом, из минеральной смеси будут флотироваться лишь те составляющие, на поверхности которых происходит прочное закрепление собирателя.

Адсорбция аминов на  $NaCl$  и  $KCl$  зависит от температуры, свойств собирателя, pH среды, наличия примесей и других факторов. Если с увеличением температуры количество амина, адсорбирующегося на хлористом натрии, резко растет, то на кривой, характеризующей эту зависимость для хлористого калия, имеется максимум. На положение этого максимума оказывает влияние состав применяемого собирателя. Максимум адсорбции хлористым калием октадециламина наблюдается при 35° С.

Интересно отметить, что этот температурный оптимум адсорбции совпадает с температурой максимальной скорости суммарного процесса флотации хлористого калия и с температурой минимального времени контакта, необходимого для образования устойчивого комплекса кристалл — пузырек воздуха.

Адсорбция амниов на хлористом калии существенно осложняется примесями в калийной руде глинистого шлама. Глина адсорбирует преобладающее количество вводимого в процесс амина и тем самым повышает его расход. С увеличением времени контакта амина с глиной происходит внедрение адсорбированного амина в межслойное пространство глинистых минералов. Флотация калийных солей, лишенных посторонних примесей, хорошо идет при концентрации амниа в пульпе порядка  $1 \cdot 10^{-3}\%$ . Количество амниа, адсорбированного на поверхности флотуемого хлористого калия, при условии образования мономолекулярного слоя составляет около 20 г на 1 т КСl. В действительности расход амниа при флотации калийных руд значительно выше, причем он повышается с увеличением содержания в руде глинистых минералов.

Адсорбция амниов на поверхности хлористого калия изменяется с изменением концентрации в растворе водородных ионов. При переходе рН среды из кислой области в щелочную форма существования молекул амниа в растворе может изменяться. Растворимые соли амниов, находящиеся в кислой среде в виде катионов  $\text{RNH}_3^+$ , в щелочной среде благодаря наличию гидроксильных ионов образуют соединения  $\text{RNH}_3\text{OH}$ , которое недостаточно устойчиво и распадается:



Найдено, что при рН среды более 9, в растворе находятся только молекулы амниа, которые адсорбируются значительно хуже, чем ионы  $\text{RNH}_3^+$ , что приводит к уменьшению скорости флотации и степени извлечения КСl. Резкое снижение степени извлечения КСl в концентрат наблюдается при рН 8—10 (рис. 50), в то время как в кислой среде зависимость конечного извлечения от концентрации в растворе водородных ионов весьма слабая.

Критическая величина рН, выше и ниже которой возможна адсорбция собирателя и флотация, зависит от количества собирателя, длины его углеводородной цепи, температуры и концентрации посторонних ионов. Для различных собирателей критические величины рН находят экспериментально.

Известен целый ряд гипотез о селективном действии собирателей при флотационном обогащении растворимых солей.

По Д. Фюрстенау и М. Фюрстенау, флотуемость хлористого калия высокомолекулярными амниами объясняется близким совпадением размеров амниной головки собирателя ( $1,43 \text{ \AA}$ ) и ра-

диуса иона калия (1,33 Å). Закрепление аминной головки ( $\text{NH}_3^+$ ) происходит в пустых узлах, образовавшихся в результате ухода катиона ( $\text{K}^+$ ) в раствор (рис. 51). На ионах натрия такое замещение невозможно, так как радиус иона натрия равен 0,95 Å.

Эта гипотеза была подтверждена и на ряде других объектов.

Однако оказалось, что многие соли, радиус катионов которых равен или почти равен радиусу аминной головки, не флотируются. Наблюдается и обратная картина. Так,  $\text{NaI}$  флотируется, хотя радиус головки амина значительно превышает размер иона натрия,

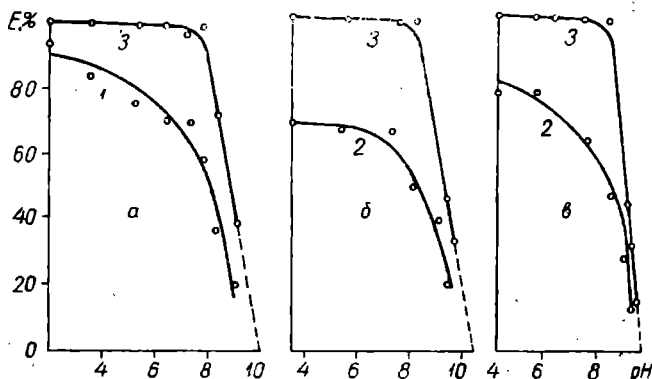


Рис. 50. Зависимость степени извлечения хлористого калия ( $E$ ) из смеси  $\text{KCl}-\text{NaCl}$  от pH пульпы.

Условия опыта: а — собиратель армак (50 г/т,  $t=20^\circ$ ); б — пальмитинамин (100 г/т,  $t=20^\circ$ ); в — армин (50 г/т,  $t=35^\circ$ ). Время флотации: 1 — 60 сек; 2 — 30 сек; 3 — конечное извлечение.

и наоборот, некоторые калийные минералы, особенно двойные соли, аминами не флотируются, несмотря на близость размеров головки амина и радиуса ионов калия.

Поэтому представления, развиваемые в указанной гипотезе, недостаточны для объяснения многих опытных данных.

По Р. Бахману, флотация растворимых солей катионоактивными собирателями, в том числе аминами, возможна, когда кристаллические решетки амина и флотируемой соли сходны, а активность собирателя достаточна, чтобы обеспечить вытеснение с поверхности соли адсорбированных молекул воды. При сходстве кристаллических решеток аминная головка занимает на поверхности соли место катиона, а углеводородная цепочка поворачивается в раствор. Такое расположение ионов амина на поверхности флотируемых кристаллов приводит к большому выигрышу энергии за счет электростатического взаимодействия, что обеспечивает прочное закрепление собирателя на поверхности.

Флотация ряда солей успешно объясняется аналогией структурных параметров кристаллических решеток соли и амина. Однако структурная теория не подтверждается при флотации аминами

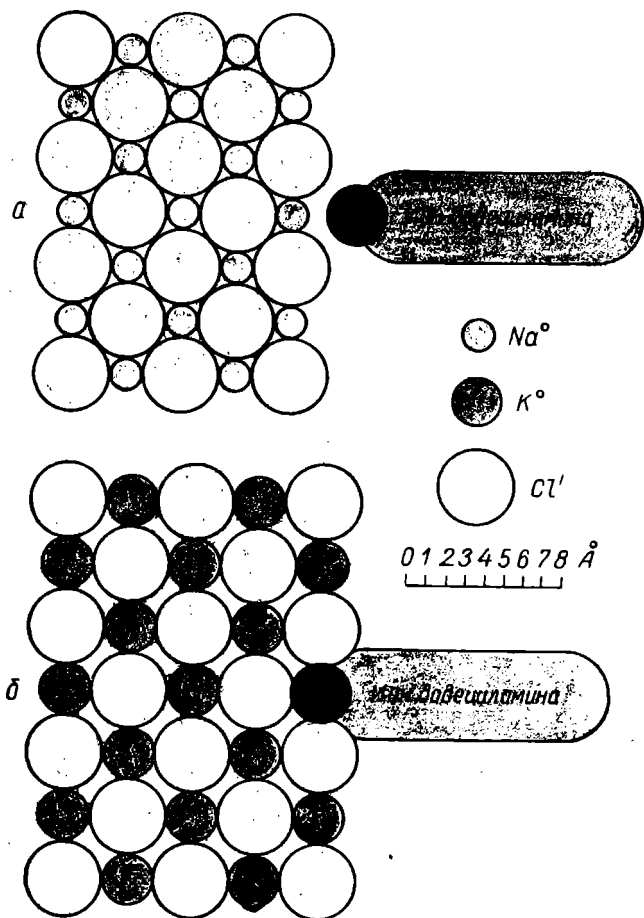


Рис. 51. Взаимодействие иона додециламина с кристаллическими решетками галита и сильвинита:  
а — галит; б — сильвин.

AgI, лангбейнита, кизерита и других солей. Поэтому близкое сходство структур кристаллических решеток собирателя и флотируемого минерала следует рассматривать как одно из условий для закрепления собирателя на поверхности, но при этом необходимо также учитывать влияние на этот процесс других факторов, в том числе состава раствора, pH среды, свойств собирателя.

Несколько позднее были предложены различные варианты гидратной теории флотации растворимых солей.

Отмечается, что собиратель является флотоактивным, если он может разрушить водную оболочку вокруг минерала. Это возможно, когда теплота адсорбции собирателя, служащая мерой сродства к этому взаимодействию, больше теплоты гидратации флотлируемого минерала.

А. Роджерс и И. Шульман развили эти представления и попытались установить связь между флотлируемостью минералов и теплотами их растворения.

Известно, что теплота растворения минералов определяется величиной энергии разрушения кристаллической решетки и энергии гидратации ионов. Для солей с положительной теплотой растворения энергия гидратации больше, чем энергия разрушения решетки, и поэтому на поверхности минерала образуется прочная пленка воды, препятствующая адсорбции собирателя. По этой причине минералы с положительной теплотой растворения не флотируются, а с отрицательной — флотируются.

Несомненно, что адсорбция собирателя во многом зависит от степеней гидратации поверхностных ионов флотлируемых кристаллов.

Однако данные о теплотах растворения солевых минералов в большинстве случаев приближенные, поэтому на основании этих значений пока нельзя дать полного объяснения селективной адсорбции собирателей на солевых минералах.

В последнее время М. М. Павлюченко развивает энергетическую теорию сорбции, которая более полно учитывает возможность закрепления собирателя на поверхности солевых минералов.

Согласно этой теории, связь собирателя с поверхностью минерала оценивается на основе электростатического кулоновского взаимодействия с учетом энергии гидратации ионов и других видов взаимодействия ионов в растворе. Адсорбция собирателя на поверхности минерала может осуществляться путем осаждения катиона ( $\text{RNH}_3^+$ ) и аниона ( $\text{Cl}'$ ) собирателя с образованием монослоя. Этот процесс аналогичен процессу роста кристалла и протекает с образованием на поверхности минерала двухмерных зародышей, состоящих из ионов  $\text{RNH}_3^+$  и  $\text{Cl}'$ . Наряду с упорядоченной адсорбцией собирателя на поверхности минерала допускается и адсорбция мицелл или коллоидных частиц, закрепленных значительно слабее на поверхности и оказывающих слабое влияние на их флотацию.

Солянокислые или уксуснокислые соли первичных аминов жирного ряда, применяемые для флотации калийных минералов в насыщенных растворах, особенно склонны к мицеллообразованию, а следовательно, и изменению флотационной активности. Преждевременное введение аммиака в солевой раствор приводит к

его интенсивному высаливанию, укрупнению и почти полному прекращению собирательного действия по отношению к вводимым в последующем минералам КСI. Чтобы повысить и сохранить флотационную активность аминов, их вводят непосредственно в пульпу флотомашин предварительно нагретыми. Интенсивная адсорбция аминов в момент введения в солевой раствор объясняется тем, что, введенные в раствор, они склонны к пересыщению и перед переходом в кристаллическое состояние определенное время находятся в метастабильном состоянии, которое способствует интенсивной адсорбции реагента. Факторы, воздействующие на увеличение времени метастабильного состояния (например, добавки других реагентов), повышают флотационную активность аминов, так как способствуют замедлению их кристаллизации к переходу в неактивное состояние путем стабилизации тонкодисперсных мицелл и уменьшения скорости их всплытия в пену.

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  $C_{12}$ — $C_{18}$ , т. е. концентрации, выше которых амины находятся в мицеллярной форме, составляют  $1 \cdot 10^{-2}$  —  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л, а применяемые для флотации концентрации исходных растворов и растворов их в пульпе значительно выше их ККМ. При подаче аминов в пульпу происходит изменение дисперсности мицелл вследствие разбавления раствора, перехода амина из водного в солевой раствор, перепада температур, механического перемешивания и т. д. Некоторые из этих факторов (разбавление раствора, механическое диспергирование) способствуют смещению равновесия в сторону молекулярно-ионного состояния, тогда как другие (высаливание, понижение температуры) ведут к укрупнению мицелл. Последние факторы в условиях флотации калийных руд являются определяющими для характера дисперсности аминов, а следовательно, их флотационной активности.

Извлечение КСI в концентрат при флотации изменяется в зависимости от концентрации вводимого амина и существенно повышается при его разбавлении. Объясняется это тем, что крупность мицелл при введении амина различной концентрации неодинаковая — она наибольшая при введении более концентрированных растворов и наоборот. Это сказывается на скорости распада мицелл амина на ионы, что необходимо для адсорбции их на минералах, и на скорости дальнейшего их укрупнения (флокуляции). В крупнодисперсных мицеллах, в особенности длинноцепочечных аминов, катионы более прочно удерживаются и труднее переходят во флотоактивную форму. При этом значительная часть их всплывает и уносится в виде флокул.



Таким образом, адсорбция собирателя флотируемым минералом — совершенно необходимая стадия в процессе флотации. Флотироваться будет тот минерал, на котором прочно закреплены молекулы адсорбированного собирателя и их углеводородная часть обращена в раствор. Не будут флотироваться те минералы, на которых молекулы собирателя слабо удерживаются поверхностью либо вследствие адсорбции собирателя в виде мицелл, либо вследствие образования мицелл на поверхности и удаления их с пеной.

### **Образование комплекса пузырек — флотируемая минеральная частица**

Наряду с главнейшей и определяющей стадией суммарного процесса флотации — избирательной адсорбцией собирателя на поверхности флотируемых минералов — важное значение для флотации имеют последующие стадии: прилипание минеральных зерен к пузырькам воздуха, всплытие минерализованных пузырьков на поверхность пульпы и др.

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

1) сближение частицы минерала и пузырька воздуха до расстояния, 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.

На условия и вероятность столкновения частицы и пузырька оказывают влияние размеры и масса частиц, гидродинамический характер движения флотационной пульпы (ламинарный, турбулентный), форма частиц и воздушных пузырьков и другие факторы.

Минеральная частица закрепляется на воздушном пузырьке в результате утончения промежуточной водной прослойки между нею и пузырьком. Исследования А. Н. Фрумкина показали, что определяющую роль в этом процессе играет кинетическая устойчивость тонких водных слоев и скорость их утончения до критической толщины, слой которой скачкообразно прорывается полностью или до меньшей толщины. 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. Это может быть достигнуто при сплошном

покрытии поверхности молекулами собирателя. Однако опыты показывают, что даже при применении высоких концентраций собирателя такой высокой флотационной активности не наблюдается вследствие того, что поверхность неполностью покрыта собирателем.

Чрезмерная скорость сближения пузырька и частицы также препятствует быстрому вытеканию прослойки воды из разделяющего их пространства. Поэтому между силой и скоростью сближения пузырьков с минеральными частицами, степенью их гидратированности должно быть определенное оптимальное соотношение.

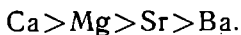
Для того чтобы частица прилипла к пузырьку при столкновении с ним, необходимо определенное время контакта, в течение которого происходит разрушение и удаление прослойки воды, находящейся между частицей и пузырьком. В реальных условиях флотируются те частицы, которые прилипают к пузырькам с достаточной скоростью при времени контакта, составляющем тысячные доли секунды. Поэтому оценку флотационной способности минералов следует производить как по степени гидрофобизации их поверхности реагентами-собирателями, так и по скорости и эффективности прилипания гидрофобизированных частиц к пузырькам воздуха.

Минимальное время контакта, необходимое для закрепления частицы на пузырьке, или время индукции, зависит от природы минерала, способа его измельчения, размера частиц и пузырька, действия реагентов, возраста минеральной суспензии и пузырька и т. д.

На время контакта солевых частиц с пузырьком воздуха в условиях концентрированных растворов солей, а также на их флотацию большое влияние оказывают ионы щелочноземельных элементов.

Определение времени контакта между воздушным пузырьком и частицей соли позволяет изучить депрессирующее влияние щелочноземельных элементов на прилипание сильвина к воздушному пузырьку.

По своему депрессирующему действию ионы щелочноземельных металлов могут быть расположены в ряд:



В этот ряд могут быть включены также ионы других двухвалентных металлов. Все изученные с этой точки зрения двухвалентные ионы оказались более сильными депрессорами, чем ионы щелочноземельных металлов. Самым сильным из изученных депрессоров оказался  $\text{CdCl}_2$ . Уже при концентрации его 0,005 г-ион/л время контакта возрастает более чем в 40 раз. Поэтому очень малые добавки хлорида кадмия фактически прекращают флотацию сильвина аминами. Сильными депрессорами являются также ионы цинка, однако в меньшей степени, чем кадмия.

В заключение следует сказать, что существует строгая зависимость между временем, необходимым для образования контакта между пузырьком и частицей, и извлечением минерала в концентрат при пенной флотации.

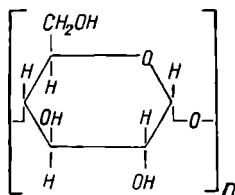
### Действие депрессоров и флокулянтов при флотации калийных руд

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

Интенсифицировать процессы обезвоживания можно различными способами: изменением конструкции аппаратов для обезвоживания либо ускорением процесса в тех же аппаратах за счет изменения физико-химических свойств пульпы, что достигается резким снижением ее агрегативной устойчивости путем добавления специфически действующих реагентов. Применение последних особенно эффективно как для депрессии глинистых шламов перед основной флотацией руды, так и для их флокуляции при осветлении оборотных рассолов.

Молекулы соединений, пригодных для депрессирования и флокуляции суспензий, обычно имеют цепочечную структуру с вытянутыми, но не свернутыми в клубок цепочками. Особенно эффективны здесь полиэлектролиты — полимеры с большим количеством ионогенных групп —  $\text{COO}'\text{—NH}_2$  и др. До последнего времени в промышленности в качестве реагентов-флокулянтов применялись крахмал и столярный клей. Крахмал обладает хорошим депрессирующим действием при флотации калийных руд с небольшим содержанием глинистых шламов.

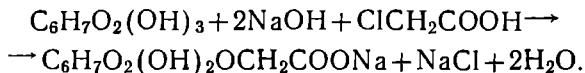
Элементарное звено структурной формулы крахмала имеет следующий вид:



Молекулярный вес крахмала 10—15 тысяч. Крахмал — типичный лиофильный неионогенный коллоид, потому что он содержит много полярных групп — OH, образующих водородную связь с молекулами воды.

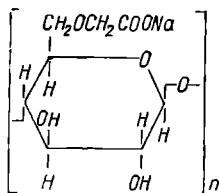
К полисахаридам наряду с крахмалом относится также целлюлоза, которая при соответствующей обработке может давать ре-

агент, особенно эффективный в качестве депрессора шламов при флотации калийных руд. Таким реагентом, получившим в последнее время широкое промышленное применение, служит натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, или тилоза. Производится она из древесной целлюлозы путем обработки ее при соответствующих условиях  $\text{NaOH}$  и монохлоруксусной кислотой по следующей реакции:



В зависимости от условий проведения реакций могут быть получены продукты различной степени этерификации и полимеризации, растворимые в воде или в разбавленных щелочах. Растворы тилозы устойчивы в нейтральных и щелочных средах, поверхностно-активные свойства выражены в них слабо. Но они обладают свойствами защитных коллоидов.

Структурная формула тилозы может быть изображена следующим образом:

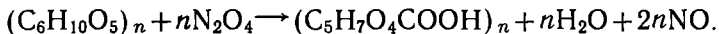


Закрепление тилозы на поверхности глинистых частиц происходит за счет полярных карбоксильных групп и электростатического взаимодействия. Тилоза успешно применяется также для депрессии глинистых шламов при флотации других полезных ископаемых. Депрессия глинистых шламов в большинстве случаев наступает благодаря а) десорбции собирателя с поверхности глинистых минералов; б) созданию условий, препятствующих закреплению собирателя на поверхности депрессируемых минералов; в) гидрофилизующему действию реагентов — депрессоров адсорбированных на поверхности глинистых шламов.

Наиболее вероятная причина депрессирующего действия тилозы на глинистые шламы, в том числе и при флотации калийных руд, — это гидрофлилизация поверхности глинистых частиц и создание условий, препятствующих закреплению их на поверхности воздушного пузырька. В ряде случаев депрессирующие молекулы экранируют глинистые частицы от собирателей, причем это экранирование возрастает с ростом молекул, т. е. степени их полимеризации.

Пока не обнаружено прямой связи между депрессирующим и флокулирующим действием полимеров. Известно, однако, что небольшие количества тилозы вызывают эффективную агрегацию частиц, особенно в разбавленных суспензиях. С увеличением количества тилозы время флокуляции уменьшается, достигает минимума, а при дальнейшем повышении расхода время флокуляции возрастает, т. е. идет стабилизация суспензий. Применение в качестве жидкой фазы насыщенного раствора солей также оказывает специфическое влияние на стабилизирующе-флокулирующее действие этого полимера.

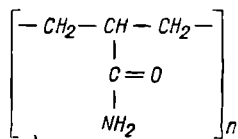
В последнее время для депрессии глинистых шламов предложен другой реагент — монокарбоксилцеллюлоза (МКЦ). МКЦ получается окислением целлюлозосодержащих продуктов газообразными или жидкими окислами азота по следующей схеме:



Полученный продукт является более низкомолекулярным, однако по своей гидрофильности и степени депрессирования глинистых шламов не уступает крахмалу и тилозе.

Практическое применение в качестве реагентов-флокулянтов на некоторых обогатительных фабриках Советского Союза, в том числе на калийных, нашел синтетический высокополимерный флокулянт — полиакриламид (ПАА). Он получается полимеризацией продуктов сернокислотного гидролиза акрилнитрила. При этом акрилнитрил превращается в акриламид, который затем полимеризуется до ПАА.

Структурная формула полиакриламида имеет следующий вид:



По своей эффективности полиакриламидный флокулянт в сотни раз превосходит реагенты других типов. Эффективность его действия связывают главным образом с высоким молекулярным весом. Чем выше молекулярный вес, или длина цепи молекул, тем большее количество молекул может адсорбироваться и участвовать во флокуляции суспензии. Полимеры с короткой цепью дают разрушающиеся флокулы.

Механизм флокуляции с помощью ПАА сводится к следующему. Молекулы ПАА адсорбируются по поверхности глинистых частиц за счет электростатического взаимодействия и образования водородных связей. Обладая нитеподобными молекулами, ПАА закрепляется своими концами на двух частицах. Благодаря тому что молекулы ПАА обладают способностью к сворачиванию, происхо-

дит притяжение закрепившихся отдельных частиц в более крупные флокулы, сопровождающееся ускорением процесса осаждения. Следовательно, образование агрегатов частиц вызывается цепочечными полиэлектролитами.

Установлено, что при умеренных расходах ПАА он весь поглощается твердой фазой. Неадсорбированных молекул в жидкой фазе не остается даже при расходах, значительно превышающих концентрации, необходимые для наиболее эффективной флокуляции. ПАА очень быстро и равномерно распределяется во всем объеме суспензии. Достаточно незначительного перемешивания суспензии с ПАА и весь объем ее подвергнется флокуляции.

### **Технологические схемы получения хлористого калия из сильвинитов методом флотации**

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

Технологические схемы обогащения включают в себя обычно следующие основные стадии: измельчение руды с целью раскрытия зерен сильвинита и галита; предварительное удаление глинистого шлама из руды или его подавление в процессе основной флотации; основная флотация сильвинита с перечисткой полученного концентрата; перечистка глинистых шламов; обезвоживание шламов, хвостов, концентрата и возвращение в цикл оборотного насыщенного раствора.

Применяемые в калийной промышленности схемы флотационного обогащения сильвинита несколько отличаются друг от друга. Это обусловлено главным образом неодинаковым качеством перерабатываемых руд и различными требованиями к качеству получаемой продукции.

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 сильвинита 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. Из них в практике нашли применение следующие: флотация шламов в самостоятельном цикле перед основной сильвинитовой флотацией,

депрессия глинистых шламов с помощью специальных реагентов, механическое выделение шламов в стадии измельчения и классификации руды, а также комбинация этих способов.

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 их по классам крупности и другими факторами.

Количество контрольных перечисток получаемого концентрата зависит от состава перерабатываемой руды и требований к качеству готовой продукции и обычно не превышает трех.

В некоторых схемах флотационного обогащения сильвинита пульпу, содержащую галитовые хвосты, подвергают нагреванию на 10—15° (процесс называют термообработкой). При этом некоторое количество сильвина, оставшееся в хвостах при флотации, за счет увеличения растворимости KCl с увеличением температуры, переходит в оборотный маточный щелок. После отделения галитовых хвостов этот щелок подвергают охлаждению, что сопровождается кристаллизацией хлористого калия.

Имеются и другие особенности в технологических схемах флотационного обогащения сильвинита. Рассмотрим схемы, применяемые в калийной промышленности Советского Союза.

В схеме флотационного обогащения сильвинита с флотацией глинистых шламов в начале технологического процесса (рис. 52) руда измельчается в стержневой мельнице мокрого помола 2. Чтобы классифицировать измельчаемый сильвинит, мельница работает в замкнутом цикле с дуговым ситом 4. Подрешетный продукт дуговых сит, представляющий пульпу, которая состоит из оборотного раствора, насыщенного при температуре ведения процесса NaCl и KCl, и зерен сильвинита, измельченных до — 0,75 мм, поступает на основную шламовую флотацию во флотомашину 6. В качестве собирателя глинистых шламов в пульпу вводят реагент ФР-2, а также керосин и коагулянт (0,25 %-ный раствор полиакриламида).

Керосин улучшает свойства шламовой пены, а полиакриламид снижает расход реагентов. Продолжительность основной шламовой флотации 10 мин. Пенный продукт шламовой флотации подвергается перечистке во флотомашине 7 без дополнительной подачи реагентов. Для сгущения пенный продукт перечистки подвергают осветлению в сгустителе 11. Осветленный насыщенный раствор возвращается в цикл, а сгущенные шламы после противоточной промывки выбрасывают в отвал. В связи с тем что пенный продукт шламовой флотации трудно осветляется, перед отстойником рекомендуется его вакуумировать с целью разрушения пены.

С помощью шламовой флотации удается извлечь из сильвинита до 85% нерастворимого остатка.

Обесшламленный силвинит в виде пульпы с отношением Ж : Т, равным 1,6—2,0, поступает на основную силвинитовую флотацию во флотомашину 8. Сюда же в качестве собирателя подают подогретый до 40° водный раствор солянокислых аминов

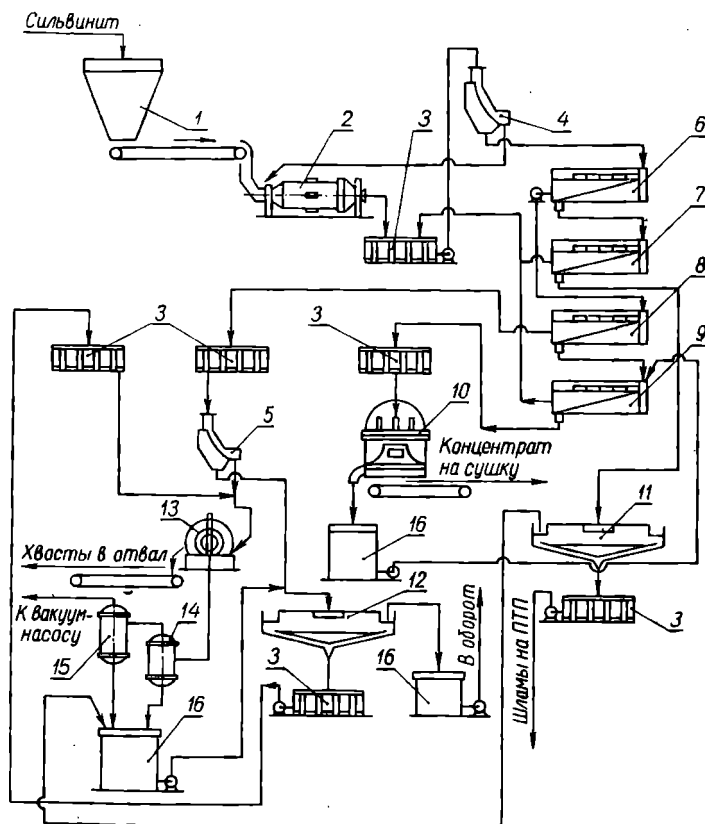


Рис. 52. Схема флотационного обогащения силвинитов Верхнекамского месторождения с предварительной флотацией глинистых шламов:

1 — бункер для руды; 2 — стержневая мельница; 3 — мешалки; дуговые сита: 4 —  $R=1500$ ; 5 —  $R=550$ ; флотомашин: 6 — для шламовой флотации; 7 — для перечистки шламов; 8 — для основной силвинитовой флотации; 9 — для перечистки ионцентраата; 10 — центрифуга АГ-1800; сгустители: 11 — шламов; 12 — хвостов; 13 — вакуум-фильтр; 14 — ловушка; 15 — ресивер; 16 — сборник оборотного раствора.

(концентрация раствора 1%). Продолжительность основной флотации — 5 мин. Пенный продукт основной силвинитовой флотации подвергают перечистке во флотомашине 9. После перечистки этот продукт представляет собой концентрат хлористого калия, который обезвоживают в центрифуге 10. Влажность концентрата по-



сле центрифуг составляет 5%. Такой продукт после сушки направляют потребителю (процесс сушки хлористого калия описан в гл. 2). Хлористый калий, полученный флотационным методом, содержит некоторое количество аминов и поэтому не слеживается.

Галитовые хвосты основной сильвинитовой флотации в виде пульпы с отношением Ж : Т, равным 2,4—2,8, поступают на фильтрацию. Чтобы облегчить работу фильтрационной установки, хвосты предварительно классифицируют по классу 0,2 мм на дуговом сите 5. Надрешетный продукт с частицами размером более 0,2 мм фильтруют на вакуум-фильтре 13, а подрешетный продукт дуговых сит, представляющий пульпу со взвешенными в ней частицами размером менее 0,2 мм, подвергают сгущению в сгустителе 12. Хвосты после сгустителя с отношением Ж : Т в пульпе, равным 0,8—1,2, также фильтруют на вакуум-фильтре 13. Образующийся на фильтре осадок галитовых хвостов для снижения потерь хлористого калия промывают теплой водой (30—40°) и направляют в отвал или используют в различных областях химической промышленности.

Влажность галитовых хвостов после вакуум-фильтров не превышает 11%.

При флотационном обогащении сильвинита с содержанием глинистого шлама не более 2,5% рассмотренная технологическая схема обеспечивает 90—92%-ную степень извлечения хлористого калия из руды и получение продукта с содержанием 93—95% КСl. При этом на 1 т 95%-ного хлористого калия расходуется 5,2 т сильвинита (в расчете на содержание в нем 22% КСl), 85 квт · ч электроэнергии, 4 м<sup>3</sup> свежей воды, 9,5 кг мазута, 225 г амина, 1200 г флотореагента (ФР-1), 120 г полиакриламида, 1100 г керосина.

Технологическая схема флотационного обогащения сильвинитов с предварительной флотацией глинистого шлама обладает многими достоинствами.

Предварительное обесшламливание солевой пульпы позволяет снизить расход аминов, а также облегчить все последующие операции технологической схемы: флотацию сильвина, сгущение и фильтрацию галитовых хвостов. Получаемые по этой схеме галитовые отходы не загрязнены глинистым шламом и поэтому их проще использовать для получения соды или технической соли. Но при повышенном содержании в сильвинитовых рудах глинистых примесей (свыше 2,5%) предварительная флотация их вызывает ряд осложнений, связанных с необходимостью обработки больших количеств пенного шламового продукта. Поэтому при флотации таких руд интерес представляют схемы обогащения с депрессией глинистых шламов или с предварительным механическим обесшламливанием.

По схеме флотационного обогащения сильвинитовой руды с содержанием 4—5% н. о. (на примере руды Старобинского ме-

сторождения), включающей операцию депрессии глинистых шламов, сильвинитовую руду подвергают мокрому помолу в стержневой мельнице (рис. 53). После классификации на дуговом сите полученную пульпу, содержащую зерна  $-0,75$  мм, подают в контактный чан, куда в качестве депрессора вводят 2%-ный водный раствор карбоксиметилцеллюлозы (тилозы).

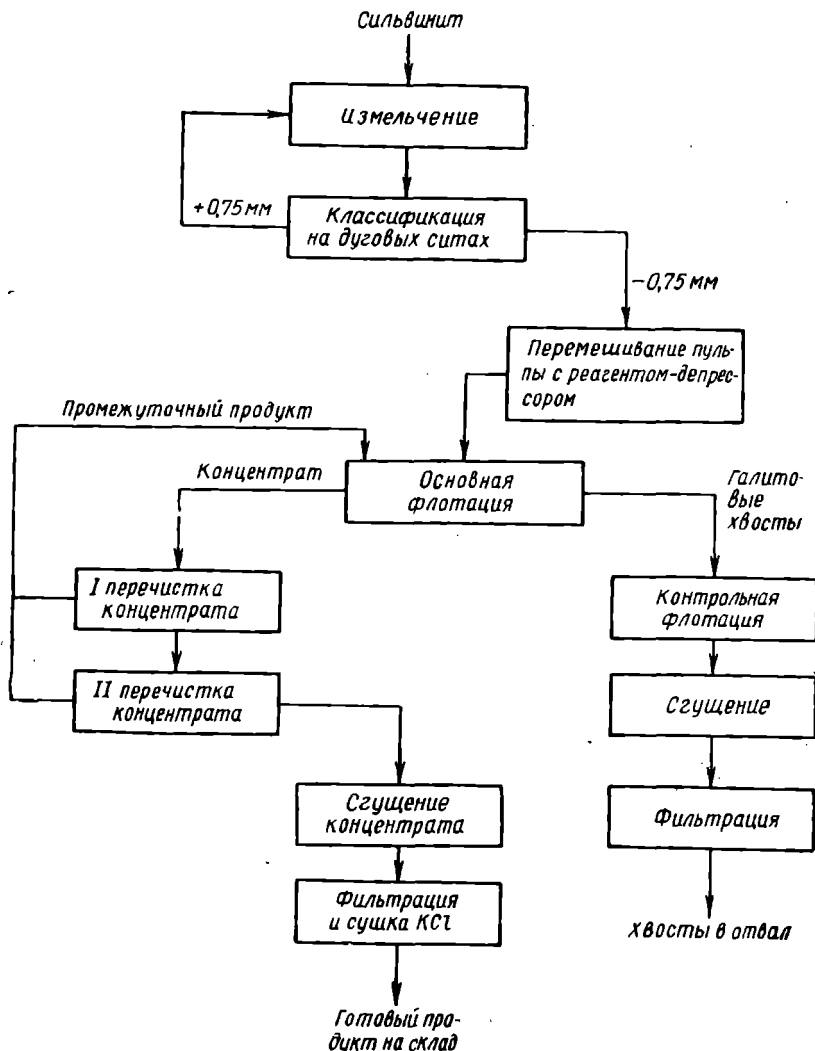


Рис. 53. Схема флотации калийных руд с депрессией глинистого шлама.

После того как пульпа перемешалась с депрессором в течение 2,5—3 мин, она поступает на основную флотацию во флотационную машину, куда одновременно добавляют в качестве собирателя 1%-ный раствор солянокислого амина с небольшим количеством соснового масла (вспениватель).

Полученный в результате флотации концентрат (пенный продукт) подвергают двум пересисткам, а затем после сгущения фильтруют на барабанных вакуум-фильтрах. После сушки до остаточной влажности 1—1,5% этот концентрат в виде готового продукта направляют на склад.

Галитовые хвосты, полученные по изложенной схеме флотационного обогащения, содержат тонкодисперсный глинистый шлам, что сильно осложняет их дальнейшую обработку.

Перед сгущением хвосты основной флотации подвергают классификации на дуговых ситах или в гидроциклонах для отделения частиц более крупной фракции (более 0,25 мм). Пульпу, содержащую частицы крупной фракции, фильтруют на барабанных вакуум-фильтрах, а пульпу, содержащую мелкодисперсную фракцию хвостов (менее 0,25 мм), направляют на сгущение. Шламы сгустителя частично фильтруют с более крупной фракцией хвостов на барабанных вакуум-фильтрах, а другую часть направляют в отвал. Поскольку в галитовых хвостах остается глинистый шлам, фильтрация его на барабанных вакуум-фильтрах затруднена. На фильтрах получается более влажный осадок. Кроме того, наиболее тонкодисперсная часть глинистого шлама проскакивает в фильтр, что требует его дополнительного осветления, так как этот фильтрат в виде оборотного раствора необходимо возвращать в цикл.

По схеме флотации с предварительной депрессией глинистых шламов в Советском Союзе в настоящее время работают обогатительные фабрики I и частично II Солигорских калийных комбинатов. По этой схеме из руды, содержащей 24% KCl и 5% н. о., получают концентрат состава: 93% KCl и 0,8% н. о. при степени извлечения хлористого калия из руды 85—90%. При этом на 1 т 95%-ного хлористого калия расходуется 5,0—5,2 т сильвинита (в расчете на содержание в нем 22% KCl); 85 квт·ч электроэнергии; 5 м<sup>3</sup> свежей воды; 3 кг тилозы; 500 г амина; 80 г соснового масла.

Технологическая схема обогащения сильвинитов с депрессией глинистых шламов по сравнению со схемой предварительной шламовой флотации несколько упрощается, так как отпадает необходимость в строительстве сооружений для обработки первичного глинистого шлама, но зато намного затрудняется обработка галитовых хвостов, содержащих глинистый шлам.

При оценке схемы обогащения с депрессией глинистого шлама необходимо также иметь в виду следующее.

В настоящее время из общей цеховой себестоимости хлористого калия, полученного по этой схеме, расходы на флотореагенты составляют около 30%, причем половина из них падает на депрессор — тилозу. Естественно, что при флотационном обогащении сильвинитовых руд с более высоким содержанием нерастворимого остатка расход депрессора будет пропорционально увеличиваться, что в свою очередь вызовет повышение себестоимости готового продукта. Поэтому для флотационного обогащения сильвинитов с большим содержанием глины (6% и выше) особый интерес могут представить схемы с предварительным механическим выделением шламов в стадии измельчения и классификации руды. Один из вариантов таких схем представлен на рис. 54.

Исходная руда крупностью 10—0 мм измельчается в стержневой мельнице мокрого помола, работающей в замкнутом цикле с дугowymi ситами. Полученная пульпа с частицами твердой фазы —0,75 мм подвергается механическому обесшлачиванию в гидроциклонах в три стадии. При характеристике материалов, полученных после классификации по крупности, в обогатительной технике пользуются терминами «слив» и «пески». Материал, частицы которого меньше определенной граничной крупности, называют сливом или шламом, а материал, полученный после классификации и содержащий частицы большей крупности, называют песками. Пески гидроциклонов первой стадии обесшламливания самоотекотом поступают в гидроциклоны второй стадии, куда одновременно вводится депрессор для подавления оставшихся глинистых шламов. Сливы гидроциклонов первой и второй стадий обесшламливания для улавливания зерен сильвинита направляются в гидроциклоны третьей стадии. Пески гидроциклонов второй и третьей стадий обесшламливания подвергаются основной флотации.

Основная флотация, так же как и дальнейшая обработка продуктов обогащения, проводится по описанной ранее схеме с депрессией глинистых шламов.

Рациональный выбор технологической схемы флотационного обогащения сильвинитов определяется содержанием нерастворимого остатка в руде, его вещественным составом, а также стоимостью применяемых флотореагентов.

Высокая стоимость основных флотореагентов и повышенный их расход при флотационном обогащении сильвинитов с большим содержанием глины приводят в ряде случаев к высокой стоимости хлористого калия, получаемого методом флотации. Поэтому широко ведутся исследования по изысканию новых, более эффективных и дешевых флотореагентов, а также методов снижения их расхода.

Теоретические расчеты показывают, что при условии образования на поверхности флотируемого минерала мономолекулярной

пленки флотореагента расход последнего составляет величину, в 10—15 раз меньшую, чем это применяется на практике. Следовательно, имеются большие возможности снижения расхода флотореагентов.

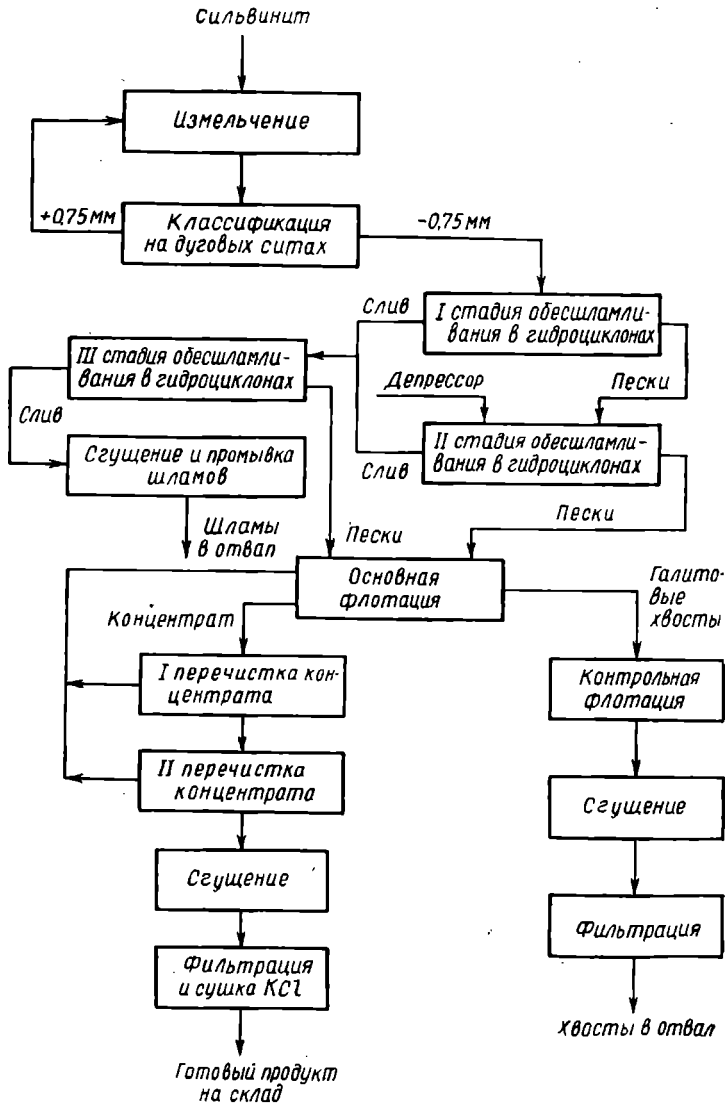


Рис. 54. Схема флотации калийных руд с механическим обесшламливанием.

Найдено, что при флотации сильвинита добавка в пульпу бутилового спирта усиливает флотационную активность аминов, что позволяет снизить их расход, а вместе с этим и расход тилозы.

Частичным заменителем тилозы может стать сульфат титана  $Ti_2(SO_4)_3$ , а полным заменителем — монокарбоксилцеллюлоза, которая по своим депрессирующим свойствам не уступает тилозе и в 3 раза дешевле последней. Проводятся также исследования по применению в качестве депрессора продуктов частичного гидролиза целлюлозы.

### **Флотация крупнозернистых сильвинитовых руд**

Во флотационном методе обогащения сильвинитов одна из наиболее энергоемких стадий процесса — это дробление и тонкое измельчение руды. Применение анионных собирателей позволяет селективно разделять сильвинит с размером зерен менее 0,2 мм, а благодаря катионным собирателям появилась возможность флотировать сильвинит с размером зерен 0,75 мм. Вместе с тем практика показывает, что уже при относительно крупном дроблении сильвинита (1—5 мм) происходит преобладающее раскрытие сростков руды на физически свободные минералы (сильвин и галит).

Изыскание способа эффективной флотации крупнозернистых сильвинитовых руд позволит существенно снизить себестоимость получаемых методом флотации калийных удобрений за счет снижения расходов на тонкое измельчение. Кроме того, получаемый таким методом крупнозернистый хлористый калий будет менее слеживаться при хранении и транспортировке, легче вноситься в почву.

Опытная машина для флотации крупнозернистого сильвинита представляет ванну с пористым днищем. Насыщенный раствор поступает в отверстие над днищем, а сжатый воздух — через пористое днище. Сильвинитовая руда, предварительно освобожденная от глинистого шлама и обработанная флотореагентами, загружается сверху на интенсивно аэрируемую поверхность пульпы, где и происходит разделение: гидрофобные зерна сильвина благодаря восходящему потоку пузырьков воздуха удерживаются на поверхности, а гидрофильные зерна галита тонут и вместе с частью пульпы удаляются из флотомашин. Флотация на поверхности протекает более интенсивно, чем из объема.

Эффективность разделения во многом зависит от гидроаэродинамических условий в камере флотомашин. Максимальная крупность зерен руды, используемой для крупнозернистой флотации, определяется структурными и текстурными особенностями строения сильвинита, а также требованиями к качеству готовой продукции.

Практически крупнозернистый сильвинит (3—5 мм) всегда

содержит определенное количество сростков минералов, что снижает качество концентрата. Поэтому для получения высококачественного хлористого калия необходимо часть флотируемого сильвинита в виде промежуточного продукта отправлять на доизмельчение и флотацию обычным методом.

Оказалось, что калийные руды Верхнекамского месторождения особенно пригодны для обогащения их методом крупнозернистой флотации.

Проведенные опыты показали, что при флотации фракции сильвинита этого месторождения размером от  $-3$  до  $+1$  мм был получен концентрат с содержанием 93% KCl и хвосты с содержанием 2,9% KCl при степени извлечения хлористого калия 90—92%. При этом расход реагентов на 1 т руды составил: 100—120 г аминов, 400—500 г топочного мазута, 130—170 г солярового масла.

При крупнозернистой флотации сильвинитовых руд селективно адсорбирующиеся на хлористом калии амины рассматриваются как активаторы, обеспечивающие начальную гидрофобизацию частиц сильвина, с которыми затем начинают интенсивно взаимодействовать неселективные для хлористого калия неполярные реагенты — модификаторы. В качестве последних применяются высокомолекулярные спирты, амины жирных кислот, смолы и др.

Обработанные таким образом крупные частицы сильвина эффективнее взаимодействуют с пузырьками воздуха (одна частица с несколькими пузырьками) и, кроме того, могут удерживаться на поверхности пульпы за счет поверхностного натяжения на границе раствор — масло — воздух.

### Оборудование, применяемое при флотации

При флотационном обогащении сильвинита применяются разнообразные аппараты для дробления, тонкого измельчения, классификации, обесшламливания и флотации перерабатываемой руды, сгущения, фильтрации полученных продуктов флотации, аппараты для дозировки и подачи руды, растворов, пульп, воздуха, реагентов и т. д. Большинство используемого при этом оборудования представлено типовой аппаратурой (центробежные насосы, барабанные вакуум-фильтры, отстойники, центрифуги и др.), а часть его специфична только для техники обогащения (флотомшины, дуговые сита, гидроциклоны и др.).

**Флотационная машина.** Основным аппаратом для разделения сильвинитовой пульпы на концентрат и галитовые хвосты является флотационная машина.

В калийной промышленности Советского Союза применяется стандартная флотационная машина механического типа, созданная в институте Механобр, которая отличается простотой конст-

рукции, хорошей аэрационной характеристикой и высокой производительностью. Эта машина (рис. 55) состоит из нескольких (от 2 до 20) соединенных друг с другом металлических ванн-камер. В каждой камере размещен вал с центробежным импеллером 6, вращающимся у дна. Индивидуальный привод импеллера через клино-ременную передачу 3 соединяется с электромотором. Сильвинитовая пульпа подается в машину через приемный карман,

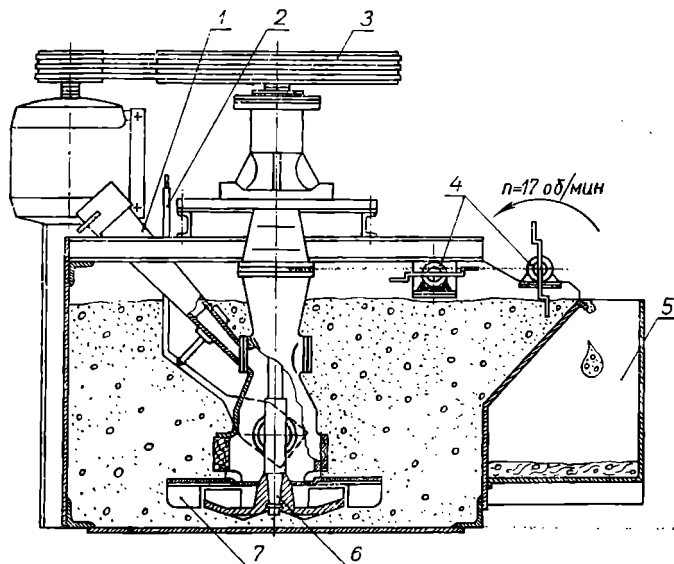


Рис. 55. Флотомашинa Механобр-7ВМ (поперечный разрез):  
1 — всасывающая труба; 2 — шибер; 3 — привод импеллера; 4 — пеногоны; 5 — желоб; 6 — импеллер; 7 — статор.

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 флотомашинны через сливное отверстие в виде так называемых хвостов передаются на дальнейшую переработку.

Каждая камера машинны Механобр-7ВМ имеет стандартные размеры: длина и ширина — 2200 мм, высота — 1200 мм, объем — 6 м<sup>3</sup>. Производительность такой камеры по потоку пульпы 3—7 м<sup>3</sup>/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  $V_{\text{п}}$  ( $\text{м}^3/\text{час}$ ) вычисляют по формуле

$$V_{\text{п}} = Q_{\text{ТВ}} \left( R + \frac{1}{\gamma} \right) \cdot k,$$

где  $Q_{\text{ТВ}}$  — производительность машины по твердому материалу, т/час;

$R$  — отношение Ж : Т в пульпе;

$\gamma$  — удельный вес твердого материала в пульпе, т/м<sup>3</sup>;

$k$  — коэффициент, учитывающий объем пены, равный 1,3.

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

$$m = \frac{60}{\tau},$$

где  $\tau$  — время флотации, мин.

Необходимый общий объем камер ( $V_{\text{об}}$ ) флотомашины подчитывается по уравнению

$$V_{\text{об}} = \frac{V_{\text{п}}}{m} \text{ м}^3.$$

Зная объем одной камеры, можно вычислить количество камер, необходимое для флотации заданного количества материала. Установлено, что время  $\tau$  основной шламовой флотации, перечистки шламов, основной сальвинитовой 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 и 3,9.

**Дуговое (вогнутое) сито.** В последнее время в калийной промышленности для обезвоживания и классификации мелких частиц, взвешенных в растворе солей, стали успешно применять дуговые сита (рис. 56).

Исходный материал в виде пульпы подается по касательной на вогнутую поверхность сита. Сито состоит из металлических пластинок (колосников), поставленных на ребро. Размер щели регулируется расстоянием между пластинками. Колосники просеивающей поверхности сита расположены не вдоль движения просеиваемого материала, как на обычных грохотах, а поперек. Благодаря значительной скорости движения пульпы (до 3 м/сек) в щель могут проходить только те частицы, диаметр которых в 1,5—2 раза меньше ширины щели. Зерна, близкие по размерам к размерам щели, под влиянием сил инерции ударяются о кромку нижнего колосника, опрокидываются и остаются на поверхности сита (надрешетный продукт).

Эффективность разделения солевого материала на дуговых ситах достигает 80—84%, причём показатели ее не зависят от ширины щели, а зависят только от гранулометрического состава исходного материала (падают со снижением размера частиц классифицируемого материала). Удельная производительность дуговых сит на 1 м<sup>2</sup> рабочей поверхности равна 200—250 м<sup>3</sup>/час по пульпе и 110—130 т/час по твердому материалу.

Отношение Ж:Т в исходной пульпе в пределах 1,3—3,5 не оказывает влияния на эффективность классификации. В калийной промышленности применяются дуговые сита с радиусом кривизны (R) 550 и 1500 мм и площадью просеивания соответственно 0,95 и 2,0 м<sup>2</sup>.

Дуговые сита надежны в работе, просты в обслуживании и регулировке, имеют высокую производительность и достаточную эффективность классификации. Недостаток дуговых сит — сравнительно быстрый износ поверхности и, следовательно, короткий срок службы (600 часов).

**Стержневая мельница.** Для тонкого измельчения сильвинита применяются шаровые и стержневые мельницы мокрого помола. Стержневые мельницы хорошо работают в паре с дуговыми ситами и по сравнению с шаровыми обладают более высокой мощностью и меньшим расходом металла. В качестве мелющих тел применяются металлические стержни. Работа мельницы основана на измельчении материала под действием удара падающих металлических стержней и его истирании между стержнями и стенками мельницы при ее вращении.

Стержневая мельница представляет собой вращающийся металлический барабан, футерованный внутри стальными плитами. Удельная производительность стержневой мельницы при измельчении сильвинита до минус 0,75 мм составляет 3 т/м<sup>3</sup>·час, а с учетом циркуляционной нагрузки — 9 т/м<sup>3</sup>·час.

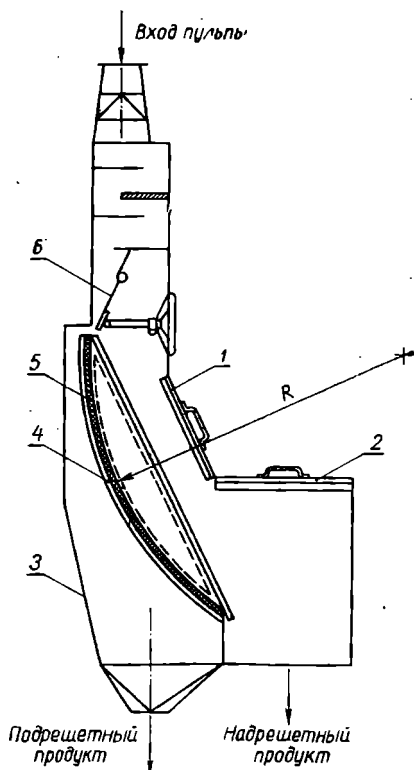


Рис. 56. Дуговое (вогнутое) сито:

1, 2 — крышки; 3 — корпус; 4 — холостяковая решетка сита; 5 — прижимной сегмент; 6 — шнбер.

В калийной промышленности Советского Союза работают стержневые мельницы, обладающие следующими характеристиками: диаметр барабана — 3200 мм, длина барабана — 4500 мм, рабочий объем — 32 м<sup>3</sup>, скорость вращения — 15 об/мин, мощность электродвигателя — 900 квт. Вес мельницы с футеровкой — 136 т, вес стержневой загрузки — 75 т. Расход стержней — 23 г на 1 т 95% KCl.

**Гидроциклоны.** При флотационном обогащении калийных руд важную роль играет разделение твердых взвешенных в жидкости частиц, основанное на различии в их крупности и плотности, а также сгущение и осветление ошламленных растворов. Под действием сил тяжести эти процессы протекают медленно и поэтому требуют громоздкой аппаратуры. Но их можно значительно интенсифицировать, используя центробежные силы, превосходящие в сотни и тысячи раз силы тяжести.

В качестве аппарата, где разделение происходит под действием центробежной силы, в последние годы успешно стал применяться гидроциклон (рис. 57). Гидроциклоны эффективны для тонкой и сверхтонкой классификации материалов в пульпе сгущения и обезвоживания продуктов обогащения, обогащения мелкодисперсных продуктов в тяжелых средах.

Пульпа, в которой взвешены частицы разной крупности или плотности, через входной патрубок 5 тангенциально вводится в цилиндрическую часть гидроциклона под давлением (1—3,5 атм) и приобретает вращательное движение. При этом возникают значительные центробежные силы, под действием которых более крупные и тяжелые частицы увлекаются к стенкам и движутся по спирали вниз, где и отводятся из конуса в виде сгущенной пульпы. Более легкие и мелкие частицы движутся во внутреннем спиральном потоке, направленном вверх, и со значительной массой жидкости выводятся через сменную диафрагму 2 и верхний патрубок 1 из гидроциклона.

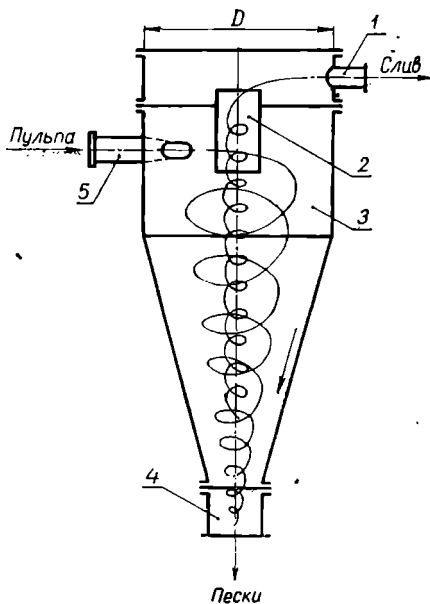


Рис. 57. Общий вид гидроциклона:  
1 — верхний патрубок для отвода более мелкого или легкого продукта ( $d_B$ ); 2 — сменная диафрагма; 3 — корпус; 4 — нижнее центральное отверстие для отвода более крупного или тяжелого продукта ( $d_H$ ); 5 — входной патрубок ( $d_H$ ).

Большое влияние на производительность гидроциклона и достигаемую в нем крупность разделения оказывают диаметр самого гидроциклона, диаметры патрубков для ввода питания и отвода слива и песков, а также соотношение их размеров.

Эти размеры подбираются пока эмпирически. Диаметр гидроциклона ( $D$ ) — одна из важнейших характеристик, от которой зависит как эффективность разделения, так и размеры других параметров. Он выбирается с учетом природы частиц, подлежащих разделению (их плотности, крупности и формы). Так как эффективность разделения в гидроциклоне увеличивается с уменьшением его диаметра, то в некоторых случаях прибегают к устройству мультигидроциклонов, состоящих из гидроциклонов очень малого диаметра (до 15 мм) и объединенных в общем аппарате для увеличения производительности.

В гидроциклоне диаметром 350 мм можно за час работы разделить до 10 т калийной руды при диаметре крупных частиц 6 мм.

По конструкции существующие гидроциклоны подразделяются на конические, цилиндрические, винтовые и шаровые. Значительно чаще применяются конические гидроциклоны.

Гидроциклоны в качестве классификаторов и сгустителей высоко производительны, просты в обслуживании и обладают большой эффективностью разделения. Однако при эксплуатации происходит довольно интенсивный износ их деталей. Наибольшему износу подвергаются входной и выходной патрубки и нижняя часть конуса. Обычно продолжительность их работы составляет 3—5 месяцев; срок службы их можно продлить, если изготавливать из специальных сталей.

#### **Технико-экономическое сравнение методов производства хлористого калия**

Как уже отмечалось, промышленными методами производства хлористого калия из сильвинита являются галургический и флотационный. Многолетний опыт применения этих методов, накопленный в Советском Союзе и за рубежом, позволяет заключить, что флотация обладает рядом преимуществ.

При использовании флотационного метода выявляются следующие его преимущества перед галургическим: процесс может быть легко автоматизирован; обогащение осуществляется в пульпе при нормальной температуре, что резко снижает коррозию аппаратуры, а также улучшает условия труда; хлористый калий получается менее слеживающимся; как правило, сокращаются капитальные затраты, требуется значительно меньший расход технологического пара, что снижает затраты на сооружение ТЭЦ.

Но флотационный метод производства хлористого калия из сильвинита обладает по сравнению с галургическим и рядом не-

достатков: содержание хлористого калия в продукте не превышает, как правило, 95%; галитовые отвалы содержат незначительные примеси жирных аминов, что затрудняет их переработку на кормовую и особенно на пищевую поваренную соль; безвозвратно теряется содержащийся в сильвините бром, поскольку флотационное обогащение не сопровождается растворением хлористого калия в обратном растворе. Другими словами, галургический метод производства хлористого калия обеспечивает лучшую возможность для комплексного использования сырья и получение продукта более высокого качества.

Практика показала, что при флотационном обогащении калийных руд с невысоким содержанием глинистого шлама себестоимость хлористого калия ниже себестоимости продукта, получаемого галургическим методом (табл. 22).

Необходимо подчеркнуть, что с увеличением в перерабатываемом сырье содержания глинистого шлама резко растет расход флотореагентов. Так, при содержании в сильвините 5% н. о. расход аминов возрастает вдвое по сравнению с обогащением сильвинита, содержащего 2,5% н. о.; кроме того, дополнительно затрачивается до 600 г тилозы на 1 т перерабатываемой руды для подавления глинистого шлама. Так как себестоимость хлористого калия, полученного флотационным методом, в значительной мере определяется затратами на флотореагенты (см. табл. 22), то в случае переработки калийных руд с большим содержанием глинистого шлама себестоимость может оказаться выше себестоимости хлористого калия, получаемого галургическим методом (см. табл. 22 и 23).

Для калийной промышленности нашей страны большое значение имеет также вопрос о масштабах производства калийных удобрений в районах важнейших калийных месторождений — Верхнекамском и Старобинском. Мощные залежи калийных руд этих месторождений дают возможность закладывать здесь крупные рудники, обеспеченные рудой на длительные сроки.

Необходимо, однако, подчеркнуть, что условия добычи калийных руд на Верхнекамском месторождении несколько лучше, чем на Старобинском: сильвинитовые руды залегают на меньшей глубине (250—400 м вместо 360—840 м) и представлены пластами большей мощности; проходка шахт не требует крепления, а горно-геологические условия позволяют осуществлять гидрозакладку выработанных шахт галитовыми отходами. По этим причинам себестоимость 1 т сильвинитовой руды Верхнекамского месторождения на 32 коп. ниже себестоимости сильвинитовой руды Старобинского месторождения. Кроме того, калийные руды Верхнекамского месторождения более высокого качества, чем калийные руды Старобинского месторождения, поэтому себестоимость вырабатываемого из них KCl ниже, чем себестоимость хлористого калия, полу-

## Калькуляция себестоимости 1 т 95%-ного КСl,

Статья расхода	Единица измерений	Норма расхода	Цена	Сумма затрат
<b>Г а л у р г и ч е с к и й м е т о д</b>				
Основные материалы				
сильвинит	т	4,79	1 р. 11,5 к.	5 р. 38,4 к.
Вспомогательные материалы				
полиакриламид	кг	0,013	4 70	0 06,2
фильтровальная сетка	м <sup>2</sup>	0,002	12 00	0 00,2
Технологическое топливо				
мазут	т	0,0103	17 70	0 18,2
Энергетические затраты				
электроэнергия	квч	20,5	0 01,23	0 25,2
пар	мгк	0,391	2 89,24	1 13
вода	м <sup>3</sup>	9,3	0 09,1	0 08,4
Зарплата производственных рабочих	руб.	—	0 25,0	0 25,0
Отчисления на соцстрах	»	—	0 01,6	0 01,6
Амортизация основных фондов	»	—	0 37,0	0 37,0
Цеховые расходы	»	—	0 58,5	0 58,5
Общезаводские расходы	»	—	0 45,0	0 45,0
Заводская себестоимость	»	—	—	8 88,8
Внепроизводственные расходы	»	—	0 18,0	0 18,0
Полиая себестоимость	»	—	—	9 06,8

чаемого из калльных руд Старобинского месторождения (см. табл. 23).

Большой недостаток Верхнекамского месторождения — значительная удаленность его от наиболее развитых сельскохозяйственных районов страны (средний радиус перевозок готовой продукции составляет 2500 км). Напротив, Старобинское месторождение находится в центре района, на который приходится до 45% калльных удобрений, потребляемых сельским хозяйством Совет-

Таблица 22

полученного галургическим и флотационным методами

Статья расхода	Единица измерения	Норма расхода	Цена	Сумма затрат
<b>Ф л о т а ц и о н н ы й м е т о д</b>				
<b>Основные материалы</b>				
сильвинит	т	4,85	1 р. 11,5 к.	5 р. 40,8 к.
<b>Вспомогательные материалы</b>				
полиакриламид	кг	0,054	4 75,9	0 25,5
амины БАТЭ	»	0,016	2 34	0 03,8
армак Т	»	0,006	2 06	0 00,13
флотореагент ФР-1	»	1,075	0 23,5	0 25,3
керосин	»	1,075	0 03,3	0 03,5
раствор соды, 5%	»	0,2	0 02,4	0 00,5
фильтровальная сетка	м <sup>2</sup>	0,001	13 64	0 01,4
стержни стальные	кг	0,24	0 07	0 01,7
<b>Технологическое топливо</b>				
мазут	т	0,01	18 80	0 18,8
<b>Энергетические затраты</b>				
электроэнергия	квч	73	0 01,23	0 9,9
пар	мгк	0,0554	2 81,6	0 15,6
вода	м <sup>3</sup>	1	0 00,9	0 00,9
Зарплата производственных рабочих	руб.	—	0 35,4	0 35,4
Отчисления на соцстрах	»	—	0 02,97	0 02,97
Амортизация основных фондов	»	—	0 49,57	0 49,57
Цеховые расходы	»	—	0 39,24	0 39,24
Общезаводские расходы	»	—	0 23,68	0 23,68
<hr/>				
Заводская себестоимость	»	—	—	8 78,8
Внепроизводственные расходы	»	—	0 17,2	0 17,2
<hr/>				
Полная себестоимость	»	—	—	8 96

ского Союза. Средний радиус перевозок готовой продукции Солигорских калийных комбинатов не превышает 400 км. Но даже с учетом стоимости перевозок готовой продукции общие затраты на производство 1 т хлористого калия из сильвинитовых руд Старобинского месторождения несколько выше, чем из сильвинитовых руд Верхнекамского месторождения (табл. 23). Таким образом, целесообразно наращивать производство хлористого калия как в районе Верхнекамского, так и Старобинского месторождения ка-

Таблица 23

Технико-экономические показатели производства хлористого калия из калийных руд различных месторождений (флотационная схема обогащения)

Показатель	Месторождение	
	Верхнекамское	Старобинское
Себестоимость 1 т сильвинита	1 р. 11 к.	1 р. 43 к.
Удельные капитальные вложения на 1 т 95%-ного KCl	39 00	42 00
Плановая себестоимость 1 т 95%-ного KCl (1965 г.)	10 38	14 37
Стоимость перевозки 1 т готовой продукции к потребителю	3 67	1 06
Общие затраты на 1 т продукции	14 05	15 43

лийных солей; но производство хлористого калия в районе Верхнекамского месторождения должно развиваться опережающими темпами.

#### Утилизация галитовых отходов, получаемых при производстве KCl из сильвинита

При переработке сильвинитовых руд на хлористый калий в качестве отхода производства получается загрязненный примесями хлористый натрий (галитовый отвал).

Гранулометрический и химический составы галитовых отвалов зависят от метода переработки и состава сильвинитовой руды.

В среднем отвал содержит (в пересчете на сухое вещество): 91—95% NaCl; 1,2—3,5% KCl; 0,6—2% CaSO<sub>4</sub>; 0,05—0,2% MgCl<sub>2</sub>; 0,3—4% нерастворимого вещества. Влажность отвала 5—11%. В галитовых отвалах, получаемых при переработке сильвинитов флотационным методом, кроме того, содержится незначительное количество адсорбированных флотореагентов, в том числе жирных аминов.

При переработке сильвинитовых руд на каждую тонну хлористого калия получают 3—4 т галитовых отвалов, поэтому для утилизации необходимо найти крупнотоннажного потребителя.

Таким потребителем может служить производство хлористого натрия.

**Производство поваренной соли.** Хлористый натрий, или поваренная соль,— важнейшее химическое сырье; применяется также в качестве приправы к пище, консервирующего средства, для кормления скота.



Так, средняя годовая норма пищевого потребления соли на одного человека составляет 8—8,5 кг, а общее потребление, включая промышленное, достигает в некоторых странах 75 кг/год на человека.

Добыча хлористого натрия во всем мире непрерывно растет и в настоящее время приближается к 90 млн. т/год. Основное его количество перерабатывает химическая промышленность; 6—7% расходует пищевая промышленность и примерно 5% используется для кормления скота и других сельскохозяйственных нужд. В соответствии с этим выпускают различные сорта технической, кормовой и пищевой поваренной соли.

Техническая соль должна содержать (в пересчете на сухое вещество) не менее 93% NaCl, а количество примесей не должно превышать: 3% KCl, 0,5% MgCl<sub>2</sub>, 2,6% CaSO<sub>4</sub>, 2% нерастворимого остатка. Допустимое содержание примесей устанавливается в зависимости от назначения соли.

Состав пищевой соли, выпускаемой в Советском Союзе, регламентируется ГОСТ 153—57. Для пищевой соли нормируются также другие показатели (в частности, цвет, запах, гранулометрический состав, наличие токсических и механических примесей).

На основании приведенных материалов следует, что переработка галитовых отвалов в различные сорта поваренной соли должна заключаться в удалении из них некоторых примесей, в том числе хлористого калия, нерастворимого остатка и токсических действующих веществ.

Хорошим сырьем для получения поваренной соли могут служить галитовые отвалы, полученные при переработке сильвинитов Верхнекамского месторождения по галургической схеме. В этих отвалах содержится не более 1,5% KCl и не более 1,0—1,5% н. о. В отвалах, полученных переработкой сильвинитов Старобинского месторождения, нерастворимого остатка может быть более 10%. В отвалах флотационного обогащения сильвинитов обычно содержится до 3,5% KCl и некоторое количество адсорбированных флотореагентов, в том числе жирных аминов. Низшие алифатические амины обладают слабой токсичностью. С увеличением молекулярного веса токсическое действие аминов возрастает, причем они поражают главным образом нервную систему.

Технология получения технической поваренной соли из галитовых отвалов сравнительно проста.

Удаление хлористого калия может быть осуществлено обработкой отвалов при различной температуре обратными растворами, насыщенными хлористым натрием и ненасыщенным хлористым калием. Полное удаление примесей нерастворимого остатка из отвалов практически невозможно, особенно если они тонко вкраплены в галитовую породу. Содержание этих примесей в готовом продукте можно резко снизить, используя их перераспреде-

ление по классам крупности (табл. 24). Как видно, наибольшее количество нерастворимого остатка содержится в мелких классах отвала, что позволяет выделять его из отвала путем обесшламливания (рис. 58).

Таблица 2

Химический состав галитовых отвалов по классам крупности, %

Размер частиц фракции, мм	Выход фракции	NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	н. о.
+0,8	10,5	95,6	3,5	0,05	0,2	1,1
-0,8 +0,5	20,7	96,6	2,2	0,05	0,2	1,1
-0,5 +0,25	31,2	97,9	1,0	0,03	0,2	1,0
-0,25 +0,1	24,8	97,2	1,0	0,02	0,2	1,4
-0,1	12,8	75,2	0,6	0,03	3,5	21,5

На рис. 58 показана принципиально возможная схема получения технической соли из галитовых отходов после флотационного обогащения сильвинита.

Галитовые отвалы смешивают с оборотным раствором, насыщенным хлористым натрием, в мешалке 1 и полученную пульпу подвергают двукратному обесшламливанию в гидроциклонах 2, 3. Сливы гидроциклонов направляют на осветление в отстойник 8, а пески гидроциклонов самотеком поступают на выщелачивание хлористого калия в растворители 4. Пульпу после выщелачивания KCl подвергают дополнительному обесшламливанию в гидросепараторе 5, где одновременно происходит ее сгущение. Сгущенную галитовую пульпу фильтруют на вакуум-фильтре 6; полученный после сушки осадок и есть готовый продукт — техническая поваренная соль. Все оборотные растворы осветляют в отстойнике 8 и собирают в сборнике 9. Выделенные из оборотного раствора в отстойнике 8 глинистые шламы удаляют в хвостохранилище. Оборотный раствор по мере насыщения хлористым калием периодически выводится из цикла для выделения KCl.

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

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

Наиболее простой и экономически доступный метод получения кормовой соли — противоточная промывка отвалов в сочетании с последующим их прогревом. В процессе промывки из отвалов удаляется преобладающее количество адсорбированных

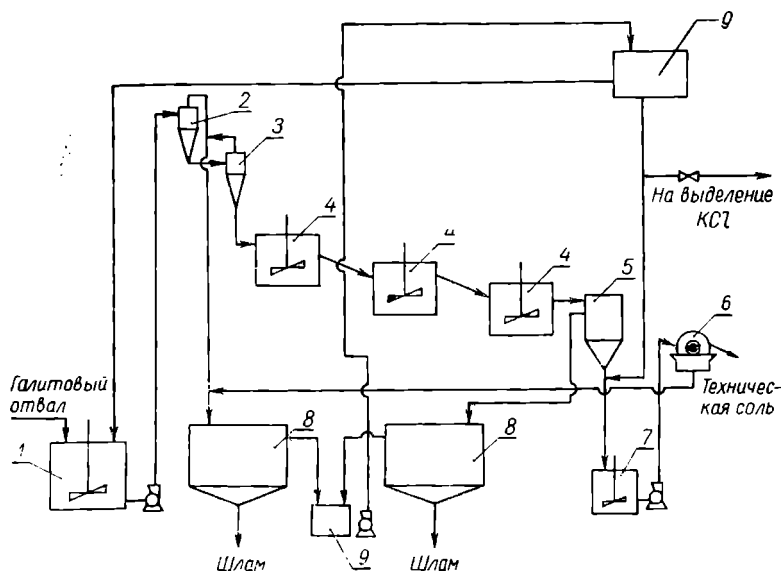


Рис. 58. Схема получения из галитовых отвалов технической соли:

1 — мешалка; 2, 3 — гидроциклоны; 4 — растворители; 5 — гидросепаратор; 6 — вакуум-фильтр; 7 — сборник галитовой пульпы; 8 — отстойник; 9 — сборник оборотного раствора.

аминов. Последние могут быть выделены из оборотного раствора фильтрацией. Для окончательного удаления аминов промытую соль прогревают до  $450^{\circ}$ . Найдено, что при такой температуре удаляются амины, адсорбированные не только на хлористом натрии, но и на хлористом калии и глинистом шламе. Полученная различными методами из галитовых отвалов поваренная соль отвечает требованиям, предъявляемым к пищевой соли первого сорта. Но поскольку токсические свойства аминов окончательно не выяснены, эта соль рекомендована пока лишь для технических целей и в качестве кормовой.

**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, выпавший при этом осадок бикарбоната натрия отделяют от маточного раствора и превращают в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  путем кальциниции. Для получения 1 т кальцинированной соды необходимо до 1,7 т  $\text{NaCl}$ . К рассолам, применяемым в производстве кальцинированной соды, предъявляется ряд требований. Они должны быть достаточно концентрированными по  $\text{NaCl}$ , 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  $\text{NaCl}$ , не более 5  $\text{KCl}$ , не более 2  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и н. о.

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

**Состав рассола, полученного при растрескивании галитовых отвалов Березниковского калийного комбината**

Состав	$\text{NaCl}$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}$	н. о.
Содержание, г/л	307	3,5	1,2	0,1	2,4	0,9

Рассол обычно готовят на калийных комбинатах и по трубопроводу перекачивают на содовые заводы. В качестве растворяющих используют различные аппараты периодического или непрерывного действия. Рассмотренный метод использования галитовых отвалов применен в Советском Союзе на Березниковском содовом заводе.

**Способы захоронения галитовых отходов.** При современных масштабах производства хлористого калия из сильвинита количество получаемых ежегодно во всем мире галитовых отходов составляет десятки миллионов тонн. Эти отходы лишь частично могут быть использованы для получения различных сортов поваренной соли и содопродуктов, поэтому значительная часть их не находит сбыта и подлежит захоронению.

Известно несколько способов захоронения: 1) гидрозакладка галитовых отходов в выработанное пространство калийных шахт, 2) складирование соли в кучах на поверхности с предварительной специальной подготовкой участка с целью предотвращения засоления грунтовых вод, 3) растворение отходов в воде и сбрасывание раствора после осветления в реки, 4) отправка отходов по специальным пульпопроводам в море.

Достаточно надежно предохраняет почву и реки от засоления галитовыми отвалами лишь метод гидрозакладки. Он заключается в следующем. В чанах емкостью до 400 м<sup>3</sup> готовят закладочную пульпу, состоящую из обратного насыщенного раствора хлористого натрия и галитового отвала. Отношение Т:Ж в пуль-

---

пе равно 1. Такая пульпа подается центробежным насосом в выработанные сильвинитовые камеры по пульпопроводу, уложенному в стволе шахты. Скапливающийся в шахте оборотный раствор центробежным насосом возвращается на поверхность для приготовления закладочной пульпы. Метод гидрозакладки успешно применен в калийной промышленности ГДР и начинает применяться в калийной промышленности нашей страны (Березники).

**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  $0,05 \text{ г/см}^3$ .

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  $0,15 \text{ мм}$ ) тяжелого минерала, называемого в данном случае суспензидом.

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:

- 1) разделение обогащаемой руды в сепараторе;
- 2) отделение тяжелой суспензии от продуктов обогащения и возвращение ее в цикл;
- 3) промывка продуктов обогащения водой с получением разбавленной суспензии и глинистого шлама;
- 4) регенерация 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 усложняется 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 (трибоэлектрический 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  $KCl$  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  $KCl$  ( $1,99 \text{ г/см}^3$ ) и  $NaCl$  ( $2,17 \text{ г/см}^3$ ) 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  $\text{г/см}^3$ . 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 компо-



нентов 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 облагороженного 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 облагороженный 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 (рис. 59). 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 обогаще-

ния на вибрационных грохотах, подвергается регенерации и возвращается в цикл.

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

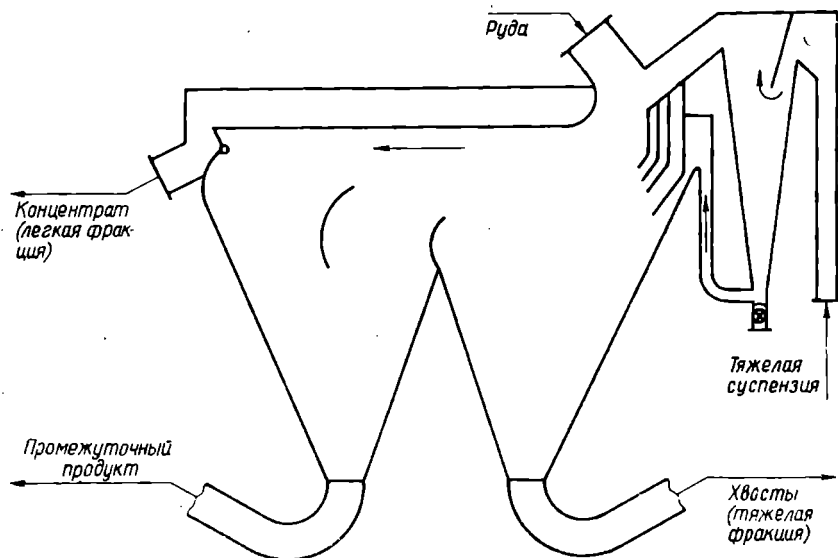


Рис. 59. Схема двухконусного статического сепаратора для разделения калийных руд в тяжелых суспензиях.

В рассматриваемой технологической схеме в регенерацию магнетитовой суспензии входят стадии гравитационного обогащения и магнитной сепарации. Процесс регенерации заключается в следующем (рис. 60). Разбавленную суспензию, состоящую из частиц магнетита, руды и глинистого шлама, подают в гидроциклон-классификатор 1. Из него  $\frac{2}{3}$  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 разбав-

ленной суспензии возвращают в начало процесса, а немагнитную фракцию выбрасывают в отвал.

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

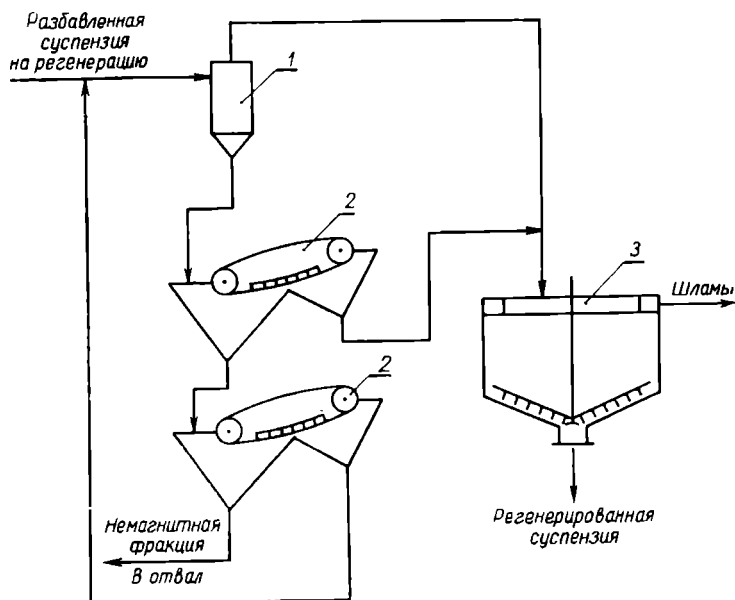


Рис. 60. Схема регенерации магнетитовой суспензии: 1 — гидроциклон; 2 — магнитные сепараторы; 3 — сгуститель.

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 мк составляет 50%. Средняя плотность рабочей магнетитовой суспензии, подаваемой в сепараторы, — 2,2 г/см<sup>3</sup>, а вязкость — 8—10 спз.

Плотность магнетитовой суспензии регулируют автоматически с помощью пьезометрического плотномера. Точность регулирования плотности равна  $\pm 0,005$ , 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 (см. рис. 60).

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 суспензиоида 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 (табл. 25), что содержание хлори-

Таблица 25

**Характеристика продуктов,  
полученных обогащением сильвинита  
в тяжелых суспензиях, %**

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

стого 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 (см. рис. 61). 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.

В Советском Союзе (ИОНХ АН БССР) исследуются возмож-

ности обогащения отечественных сильвинитовых руд гравитационным методом. С этой целью в лабораторных условиях было проведено разделение калийных руд Старобинского и Верхнекамского месторождений различной крупности в тяжелых жидкостях (табл. 26). Оказалось, что в случае разделения руды на два продукта (см. табл. 26) удаляется до 37% пустой породы, в результате чего обогащенный продукт содержит до 50% KCl вместо 18% в исходной руде.

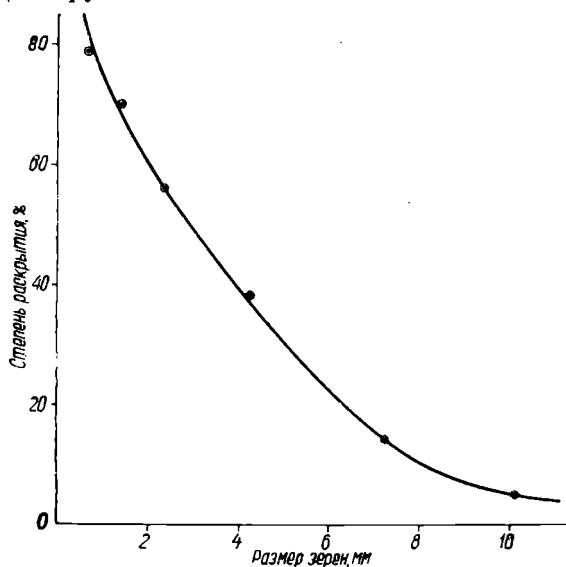


Рис. 61. Зависимость степени раскрытия сильвинита от размера зерен измельчаемой руды.

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 concentrate 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 обогащения бедных калийных руд с высоким содержанием нерастворимого остатка. Полученный при этом

Таблица 26

**Характеристика продуктов, полученных разделением калийной руды  
в тяжелых жидкостях, %**

Количество продуктов	Продукт	Выход от руды	Содержание KCl	Извлечение KCl		Содержание и. о.
				от класса	от руды	
<i>Старобинское месторождение. Крупность руды от - 30 до +3 мм</i>						
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	67,53	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
<i>Верхнекамское месторождение. Крупность руды от -5 до +1 мм</i>						
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	—

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% отвалных хвостов, не подвергая их дальнейшим операциям обогащения, а также получить часть продукта в виде концентрированного круп-

нозернистого калийного удобрения. Полученный при этом промежуточный продукт вместе с продуктом класса менее 0,5 мм следует направить на обогащение флотацией.

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 тяжелых 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, не-

обходимо 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% КСl и 10,5% н. о. получается концентрат (82% КСl) и хвосты (3,4% КСl). 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/см<sup>3</sup>, 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.

### **Экономическая эффективность гравитационного обогащения калийных руд**

Экономическая эффективность флотационного метода в значительной мере зависит от качества исходной руды: содержания в ней КСl и глинистых примесей. Если содержание последних велико, это приводит к большому расходу дорогостоящих реагентов-депрессоров и собирателей, применяемых при флотации, и снижению показателей обогащения. Поэтому обогащение части руды одним из гравитационных методов (в тяжелых суспензиях) позволит значительно уменьшить себестоимость переработки руды и увеличить экономический эффект.

Следует иметь в виду, что флотационный метод обогащения калийных руд сравнительно дорог из-за того, что необходимо тонко измельчать руду и применять громоздкое оборудование. Если обогащать руду более дешевым гравитационным методом, часть крупнозернистой пустой породы из нее будет удалена. В результате при необходимости ее дальнейшего дообогащения отпадает потребность в тонком измельчении и уменьшается количество руды, направляемой на флотацию. Одновременно возрастает концентрация КСl в обогащенной руде и уменьшается содержание нерастворимого остатка. Поэтому для производства одного и того же количества концентрата требуются флотационные установки мень-



шей мощности, а процесс флотации происходит эффективнее, что позволяет получать концентраты с большим содержанием КС1.

Существует минимальная величина гравитационных отходов, при которой предварительное обогащение экономически эффективно. Определяющим фактором является также количество крупнозернистой руды, направляемой на обогащение гравитационным методом. Зная эти величины, можно решить вопрос о целесообразности предварительного обогащения руды или обогащения ее только флотационным методом.

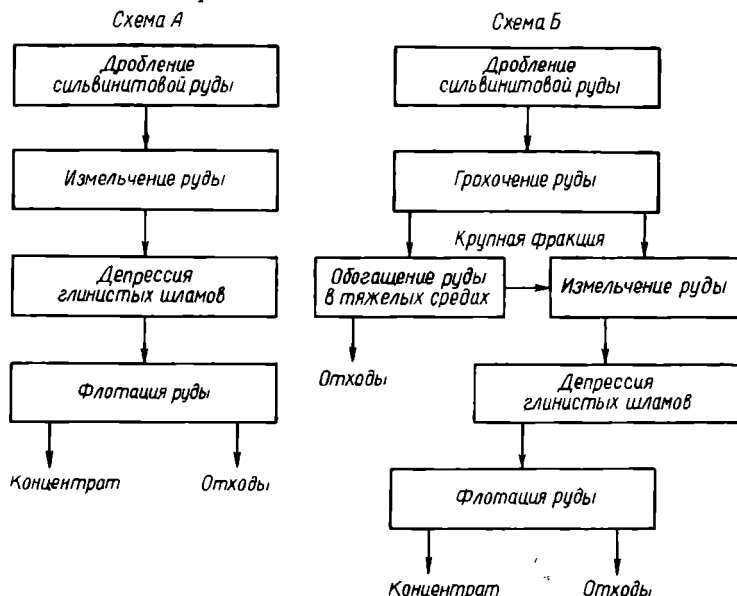


Рис. 62. Варианты обогащения сильвинитовой руды: схема А — только флотацией; схема Б — флотацией с предварительным обогащением руды обогащением в тяжелых суспензиях.

При подсчете экономической эффективности рассматриваются два варианта обогащения сильвинитовой руды (рис. 62): флотацией (схема А) и с предварительным обогащением руды обогащением в тяжелых суспензиях (схема Б).

Комбинированная схема Б эффективнее схемы А только в том случае, если себестоимость переработки руды по схеме А ( $C_A$ ) выше себестоимости переработки по схеме Б ( $C_B$ ).

Себестоимость переработки руды по схеме Б состоит из себестоимости предварительного обогащения руды  $P$  и себестоимости последующей флотации обогащенного продукта и мелкодисперсной части руды ( $A_{фл}$ ).

Себестоимость обогащения руды пропорциональна количеству руды, направляемой на обогащение в тяжелых суспензиях, т. е.

$$P = \frac{\beta \cdot B_{обл}}{100},$$

где  $\beta$  — выход руды, направляемой на обогащение, %;  
 $B_{обл}$  — себестоимость обогащения в тяжелых суспензиях 1 т обогащаемой руды, руб.

Себестоимость последующей флотации составляет

$$A_{фл} = \frac{(100 - \gamma_{хв})}{100} A_{фл},$$

где  $\gamma_{хв}$  — выход хвостов гравитационного обогащения, %;  
 $A_{фл} = C_A$  — себестоимость переработки руды флотацией по схеме А, руб.

Следовательно,

$$C_B = \frac{\beta \cdot B_{обл}}{100} + \frac{(100 - \gamma_{хв})}{100} \cdot A_{фл},$$

а условие экономической эффективности предварительного обогащения сильвинитовых руд будет:

$$A_{фл} > \frac{\beta \cdot B_{обл}}{100} + \frac{(100 - \gamma_{хв})}{100} \cdot A_{фл}.$$

Экономический эффект при предварительном обогащении руды по схеме В равен:

$$\Theta = A_{фл} - \frac{\beta \cdot B_{обл}}{100} - \frac{(100 - \gamma_{хв})}{100} \cdot A_{фл}.$$

В случае гравитационного обогащения калийных руд с выведением гравитационного концентрата в качестве калийных удобрений экономический эффект составит:

$$\Theta = A_{фл} - \frac{\beta \cdot B_{обл}}{100} - \frac{(100 - \gamma_{хв} - \gamma_{конц})}{100} \cdot A_{фл}.$$

Гравитационное разделение сильвинитовых руд может проводиться как для крупнозернистой руды (−30+3 мм) в поле сил тяжести, так и для более мелких и раскрытых зерен (−5 +0,5 мм) в поле центробежных сил (см. табл. 25, 26).

Выход руды ( $\beta$ ), направляемой на обогащение для крупной пробы, составляет 55,2%, более мелкой — 60,2%. Количество руды, поступающей после обогащения на флотацию вместе с классом <3 мм и <0,5 мм, соответственно равно 62,5 и 59,4%.

По данным I Солигорского калийного комбината себестоимость флотации 1 т сильвинитовой руды по схеме А составляет 1,65 руб. По данным ряда обогатительных фабрик себестоимость гравитационного обогащения 1 т руды равна 0,2 руб. Следова-

тельно, общий экономический эффект облагораживания 1 т сильвинитовой руды для крупной пробы достигает

$$\Xi = 1,65 - \frac{55,2 \cdot 0,2}{100} - \frac{100 - 37,5}{100} \cdot 1,65 = 0,51 \text{ руб.}$$

Аналогичным образом может быть подсчитан экономический эффект для более мелкозернистого продукта, а также при выделении гравитационным методом части готовых калийных удобрений.

Приведенные результаты подсчитаны с учетом только эксплуатационных расходов. Капитальные затраты на сооружение обогатительной фабрики в расчете не учитывались.

### 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  $\approx 6,0$ ), а частицы KCl — отрицательно (диэлектрическая постоянная равна  $\approx 4,8$ ).

Исследованиями, проведенными в США, ФРГ и в последнее время 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 (рис. 63). 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.

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

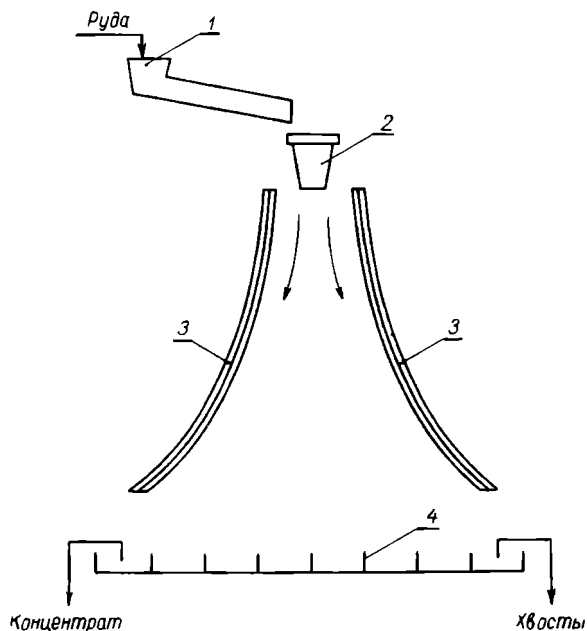


Рис. 63. Электростатический сепаратор для лабораторных опытов:

1 — питатель; 2 — направляющий желоб; 3 — положительный и отрицательный электроды; 4 — сборник.

диапазоне температур. Проведенными исследованиями установлено, что сильвинитовую руду крупностью  $-2 + 0,5$  мм перед обогащением необходимо нагревать до  $500^\circ$ , а крупностью  $-0,5 + 0,06$  мм — до  $400^\circ$ . Кроме того, в процессе нагревания и при последующем охлаждении руду следует тщательно перемешивать. Оптимальная температура сильвинита, поступающего в электросепаратор,  $110\text{--}150^\circ$ . 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  $150^{\circ}$  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° 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° и составляет 388,7 атм, а в системе KCl (насыщенный раствор) — пар находится при 550° 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 (табл. 27, 28). Содержание KCl в крупном классе (более 50 мм) после термообработки (табл. 28) 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 27

Количество влаги (г/кг) и газов (см<sup>3</sup>/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 28

Результаты термического разрушения сильвинитовой руды Верхнекамского месторождения (t=450°), %

Крупность после термообработки, мм	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	9,6	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

Примечание. Крупность исходной руды -200 +50 мм, содержание КСl - 29,8%

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°.

## ГЛАВА 6

### 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, citrusовых, 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 калимагnezий (смесь сульфатов калия и магнезия) с содержанием до 22%  $K_2O$ . Сульфат калия и смесь сульфатов калия и магнезия — 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° С
Гигроскопическая точка (при 26,7° С)	96,3%
Температура превращения полиморфных модификаций	300, 350, 449 и 585° С

Существует большое количество способов получения сульфата калия с использованием в качестве сырья природных калийных руд сульфатного типа (см. гл. I), 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 Жилинского месторождения и алуни-тов 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 каннит  $KCl \cdot MgSO_4 \times 3H_2O$ , 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, калимагнезии, мирабилита, хлористого магния. Недостатки этой схемы — ее сложность, многостадийность и громоздкость используемой аппаратуры.

Полигалитовые руды Жилинского месторождения также могут быть переработаны по сульфатной галургической схеме. Эти руды содержат 80—82% полигалита, 10—13% галита, остальное — примеси ангидрита, кизерита, нерастворимого остатка (табл. 29).

Технологическая схема галургической переработки полигалитовых руд начинается с отмывки дробленой породы от галита холодной водой. Промытую породу затем прокаливают при

500°. В результате прокалики полигалит становится растворимым в горячей воде, поэтому после его растворения в воде при 100° 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

Таблица 29

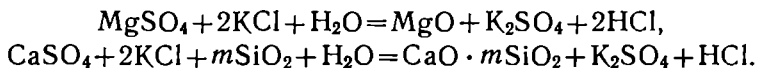
Состав полигалитовых руд Жилинского месторождения, %

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	Ангидрит	2,5
$NaCl$	12,3	Кизерит	1,5
и. о.	2,5	и. о. и прочие	2,5

руды на сульфат калия в Советском Союзе пока не перерабатываются.

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°:

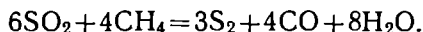


Из полученных спеков сульфат калия выщелачивают водой или оборотными маточными щелоками. Недостаток этого метода — необходимость утилизации образующихся хлористоводородных газов, что существенно усложняет технологическую схему.

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 лангбейнитных газообразными или твердыми восстановителями при определенных условиях происходит избирательное восстановление сульфатов магния и калия:



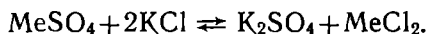
При обогреве печи природным газом образующийся сернистый ангидрид восстанавливается до элементарной серы:



Сульфат калия отделяют от нерастворимых компонентов спека растворением в обратном маточном щелоке. По этому методу на 1 т лангбейнита можно получить 100 кг  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 75 кг  $\text{MgO}$  и 20 кг элементарной серы.

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

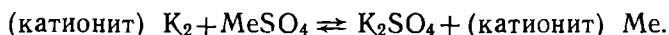
В тех случаях, когда в технологических схемах получают растворы различных сульфатов (натрия, аммония, магния), их сравнительно просто можно переработать в сульфат калия конверсией с хлористым калием:



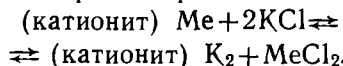
Этот метод получил промышленное распространение в Германии при комплексной переработке хартзальцевых руд, а также в США при получении сульфата калия из лангбейнита.

Из лангбейнита сульфат калия можно получить также и обменным способом.

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



Из полученного раствора сульфат калия выделяют кристаллизацией при температуре ниже  $10^\circ$ , а регенерацию катионита осуществляют обработкой раствором хлористого калия:



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 (рис. 64).

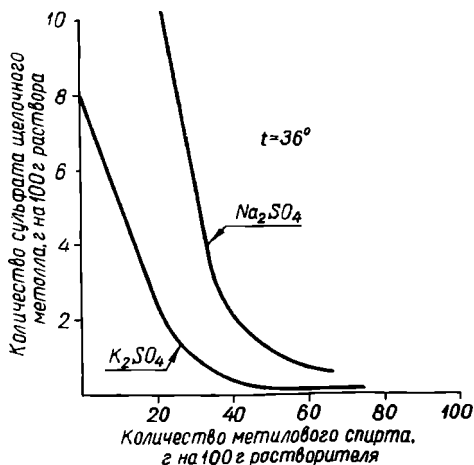


Рис. 64. Растворимость сульфатов щелочных металлов в метиловом спирте.

Принципиально возможная технологическая схема выделения сульфата калия из раствора высаливанием метиловым спиртом (рис. 65) 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.

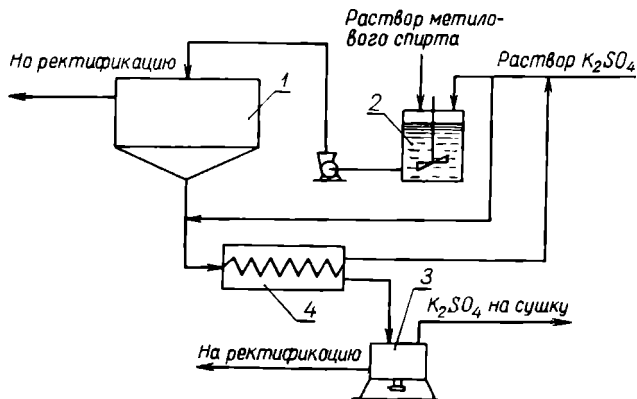
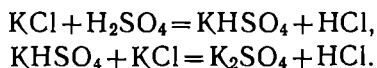


Рис. 65. Схема выделения  $K_2SO_4$  из раствора высаливанием метиловым спиртом:

1 — отстойник; 2 — смеситель; 3 — центрифуга; 4 — протноточный промыватель.

Из хлористого калия и серной кислоты сульфат калия может быть получен способом, а н а л о г и ч н ы м хорошо известному способу получения сульфата натрия из поваренной соли и серной кислоты.

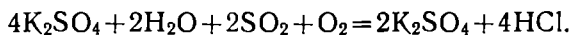
Взаимодействие хлористого калия с серной кислотой осуществляют в механической муфельной печи при  $500\text{--}550^\circ$ . Здесь протекают следующие основные реакции:



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% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве катализатора. Степень превращения хлорида в сульфат составляет 95—98%. Выхлопные газы могут быть переработаны в соляную кислоту.

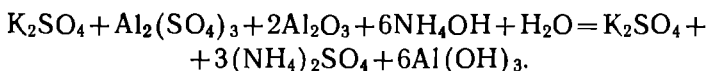
В последние годы проведены работы, доказавшие возможность обогащения полиминеральных руд, в частности сульфатно-хлоридных руд Стебниковского месторождения, флотационным методом.

Сульфат калия можно также получить переработкой алунитов.

В алуните K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 4Al(OH)<sub>3</sub> теоретически содержится 37% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 23% K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Алунисты 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 алунистов на глинозем.

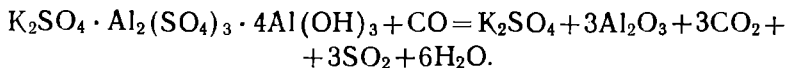
По аммиачно-щелочному способу, разработанному в Советском Союзе (ВАМИ), прокаленный при 500—580° алунит выщелачивают аммиаком:



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°. 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 комплекс-

ную переработку алунитов. Этот метод внедряется на Кироваканском химическом заводе (СССР).

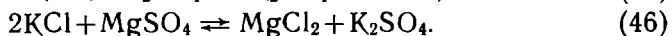
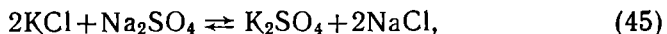
В настоящее время производство сульфата калия и сульфата калия-магния не превышает 5—6% общего количества выпускаемых калийных удобрений, но потребность в сульфате калия, как одной из основных форм калийных удобрений, не содержащих хлора, непрерывно растет.

### Физико-химические основы производства сульфата калия гапургическим методом

Сырьем для производства сульфата калия гапургическим 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 гапургических 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 рис. 66. Из рисунка видно, что в системе  $K_2SO_4$ — $H_2O$  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  $+9,7^\circ$  до криогидратной точки  $-1,55^\circ$  в насыщенных растворах  $K_2SO_4$ , содержащих соответственно 8,47 и 6,5%  $K_2SO_4$ . При  $+9,7^\circ$  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  $25^\circ$ , 19,4% при  $100^\circ$  и максимального значения — 26,6% — при  $275^\circ$  и давлении около 70 атм. Насыщенный водный раствор  $K_2SO_4$  (19,5%  $K_2SO_4$ ) кипит при  $101,1^\circ$  и давлении 1 атм.

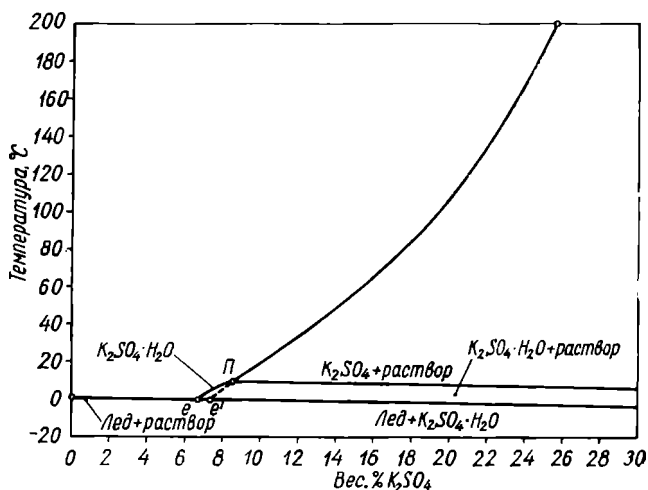


Рис. 66. Система  $K_2SO_4-H_2O$ .

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  $25^\circ$  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  $35-100^\circ$  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 комплексобразования в таких системах.

Для иллюстрации сошлемся на систему  $K_2SO_4-Li_2SO_4-H_2O$ , где в эвтоническом растворе при  $20^\circ$  растворимость  $K_2SO_4$  на 17%

выше (по отношению к постоянному количеству растворителя), чем в чистой воде. В системе  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—K}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$  при  $25^\circ$  в эвтоническом растворе растворимость  $\text{K}_2\text{SO}_4$  на 10% выше, чем в воде. Аналогичная картина наблюдается и в остальных случаях.

Наличие комплексобразования между  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и другими сульфатами подтверждается и существованием двойных сульфатов, в состав которых входит  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Так, в рассмотренных примерах систем с  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  существуют фазы  $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ . Несколько двойных сульфатов известно в системе  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ , например  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (шенит),  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (леонит),  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$  (лангбейнит). Перечисленные двойные калийно-магниевые сульфаты имеют важное значение, как природные минералы. В присутствии ионов кальция образуется также полигалит  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и другие соединения.

Таким образом, способность  $\text{K}_2\text{SO}_4$  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  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , сакиита  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и кизерита  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , не может использоваться как сырье для производства магния электрохимическим методом: для этих целей его необходимо превращать в безводный хлорид магния конверсией с  $\text{NaCl}$  или  $\text{KCl}$ . Конверсия с  $\text{KCl}$  позволяет получить  $\text{K}_2\text{SO}_4$  согласно уравнению реакции (46).

Реакция (46), как уже отмечалось,— это реакция обменного разложения в системе  $\text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}\text{—H}_2\text{O}$ . Поэтому теория галургического метода производства  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и процессов конверсии  $\text{MgSO}_4$  в  $\text{MgCl}_2$  основывается на рассмотрении фазовых диаграмм четырехкомпонентной водно-солевой взаимной системы  $\text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}\text{—H}_2\text{O}$ .

Самостоятельное значение имеет трехкомпонентная водно-солевая система  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ , 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.

**Система  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ .** Проекция политермы указанной системы изображены на рис. 67. На политерме имеются поля кристаллизации  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , шенита, леонита, лангбейнита, эпсомита, сакиита и кизерита. Наиболее важное значение имеют следующие инвариантные точки: 1) температура  $41^\circ$ , состав жидкой фазы: 4,2%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и 31,15%  $\text{MgSO}_4$ ; твердые фазы: эпсомит, шенит, леонит; 2) температура  $47,2^\circ$ , раствор: 12,75%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и 17,0%  $\text{MgSO}_4$ ; твер-



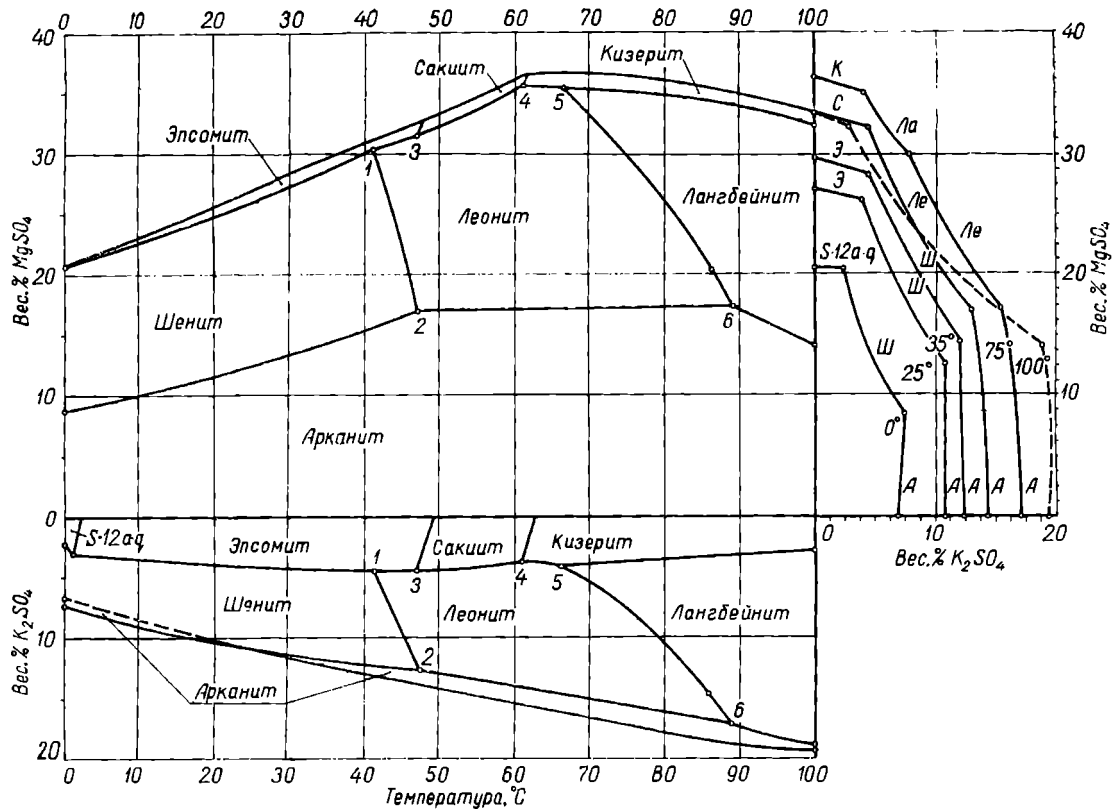


Рис. 67. Политерма растворимости системы  $K_2SO_4-MgSO_4-H_2O$ .

дые фазы: шенит, леонит, арканит; 3) температура  $47,2^\circ$ , раствор: 4,4%  $K_2SO_4$  и 32,4%  $MgSO_4$ ; твердые фазы: леонит, эпсомит, сакиит; 4) температура  $61^\circ$ , раствор: 3,85%  $K_2SO_4$ , 35,55%  $MgSO_4$ ; твердые фазы: леонит, сакиит, кизерит; 5) температура  $66,5^\circ$ , раствор: 4,15%  $K_2SO_4$  и 35,5%  $MgSO_4$ ; твердые фазы: леонит, лангбейнит, кизерит; 6) температура  $89^\circ$ , раствор: 17,1%  $K_2SO_4$  и 17,35%  $MgSO_4$ ; твердые фазы: леонит, лангбейнит, арканит.

Как видно, в присутствии  $K_2SO_4$  переход шенита в леонит происходит при  $47,2^\circ$  (точка 2). В присутствии эпсомита этот переход наблюдается при  $41^\circ$ , т. е. при более низкой температуре (точка 1). Леонит получается в результате отщепления двух молей воды из грамм-моля шенита. Очевидно, эпсомит обладает заметным дегидратирующим действием, так как снижает температуру превращения шенит — леонит на  $6,2^\circ$  по сравнению с  $K_2SO_4$ . Для кизерита также характерно дегидратирующее действие на леонит, так как в его отсутствие переход леонита в лангбейнит происходит при  $89^\circ$ , а в присутствии кизерита — при  $66,5^\circ$ .

Если построить изотермические сечения политермы через точки 2, 4 и 5, то можно убедиться, что шенит и леонит во всем интервале их существования являются инконгруэнтно растворимыми в воде соединениями, тогда как лангбейнит растворяется конгруэнтно. Поэтому из шенита и леонита можно получать сульфат калия с помощью водного разложения. Лангбейнит переработать на  $K_2SO_4$  таким способом невозможно.

Для технологии имеет значение не только величина растворимости солей, но и скорость их растворения в воде и производственных щелоках. В рассматриваемой системе все соли с достаточно большой скоростью растворяются в воде, за исключением кизерита и лангбейнита. Особенно медленно растворяется природный лангбейнит. На этом основано отделение его от галита путем растворения последнего в избытке холодной воды.

Выделенный любым способом лангбейнит, хотя и медленно, растворяется в горячей воде или в горячих щелоках.

Полигалит практически совершенно нерастворим в воде, однако прокалка его в течение нескольких минут при температуре около  $500^\circ C$  позволяет выщелочить из него  $K_2SO_4$  и  $MgSO_4$ . Поэтому, хотя полигалит и отсутствует в рассматриваемой системе, возможность выщелачивания  $K_2SO_4$  и  $MgSO_4$  из полигалита позволяет изображать последний на фазовых диаграммах как «безводный шенит», а  $CaSO_4$  в формуле полигалита можно рассматривать как инертную примесь (балласт).

**Водное разложение шенита.** На рис. 68 показаны изотермы  $0^\circ$  и  $35^\circ$ , на которых хорошо видны области кристаллизации шенита, арканита и эпсомита. Состав шенита на диаграмме представлен точкой Ш. Построив луч растворения шенита в воде ШН, убеждаемся, что линия насыщения шенита  $E_1E_2$  или  $E'_1E'_2$  не пересекается

лучом  $ШН$  ни при  $0^\circ$ , ни при  $35^\circ$ , и это полностью согласуется с представлением об инконгруэнтной растворимости шенита в воде. Луч  $ШН$  в точках  $F_1$  и  $F$  пересекает поля кристаллизации арканита соответственно при  $0^\circ$  и  $35^\circ$ . Следовательно, при инконгруэнтном

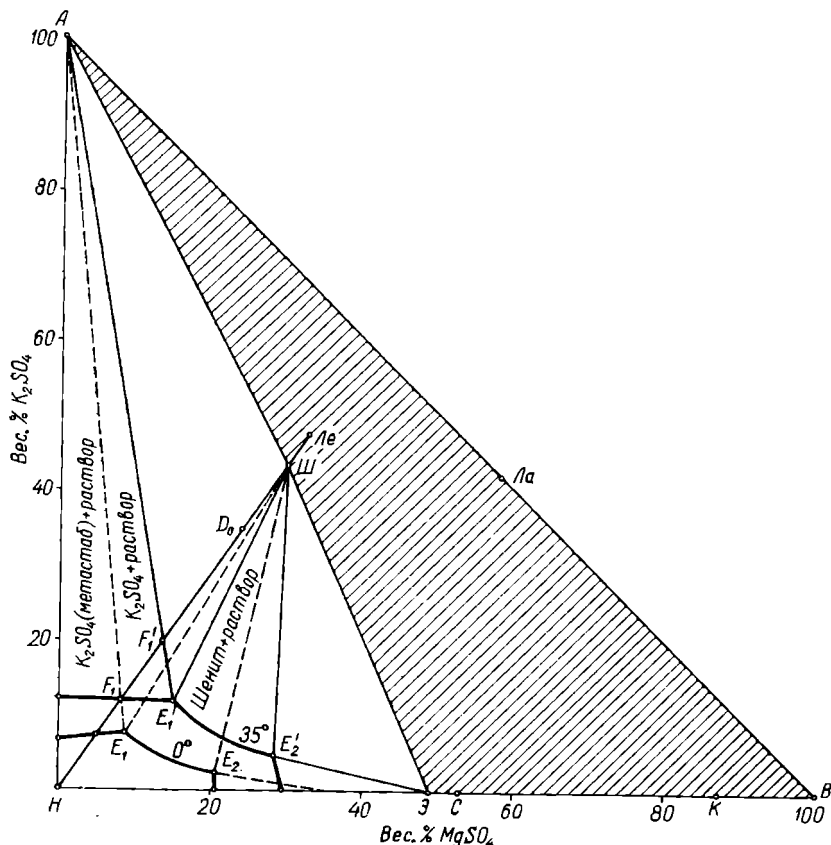


Рис. 68. Получение  $K_2SO_4$  водным разложением шенита при  $0^\circ$  и  $35^\circ C$ .

растворении шенита в воде происходит кристаллизация  $K_2SO_4$ , а  $MgSO_4$  переходит в раствор. При этом часть  $K_2SO_4$  также растворяется, поэтому полезное использование  $K_2SO_4$  при водном разложении шенита меньше 100%. Количество воды, необходимой для полного водного разложения шенита, рассчитывается по правилу рычага с использованием отрезков  $HF_1$  и  $F_1Ш$  как плеч рычага при  $0^\circ C$  или  $HF_1$  и  $F_1Ш$  при  $35^\circ C$ . Количество шламового  $K_2SO_4$  находим через отношение плеч  $F_1E_1$  и  $AE_1$  при  $0^\circ C$  и  $F_1'E_1$  и  $AE_1$

при 35°, так как суспензия  $F_1$  (или  $F_1'$ ) распадается на кристаллы  $K_2SO_4$  (точка  $A$ ) и эвтонический раствор  $E_1$  (или  $E_1'$ ).

Другой способ расчета — аналитический, хотя и основывается на использовании фазовой диаграммы, однако не требует графических построений. Дело в том, что окончанию процесса растворения шенита в воде отвечает полный переход  $MgSO_4$  шенита в раствор. Зная состав раствора (в данном случае  $E_1$  или  $E_1'$ ) и количество поступившего с шенитом  $MgSO_4$ , определяем количество образующегося раствора и путем составления баланса по  $K_2SO_4$  находим степень его полезного использования.

В расчете используются следующие данные. а) Брутто — состав шенита: 29,9%  $MgSO_4$ ; 43,3%  $K_2SO_4$ ; 26,8%  $H_2O$ ; б) Состав раствора  $E_1$  (0°С): 8,7%  $MgSO_4$ ; 7,5%  $K_2SO_4$ ; 83,8%  $H_2O$ ; в) Состав раствора  $E_1'$  (35°С): 14,36%  $MgSO_4$ ; 11,84%  $K_2SO_4$ ; 73,8%  $H_2O$ .

Расчет ведем на 1000 кг шенита параллельно для 0° и 35°С.

$MgSO_4$  с шенитом поступает:  $1000 \cdot 0,299 = 299$  кг.

$K_2SO_4$  с шенитом поступает:  $1000 \cdot 0,433 = 433$  кг.

Щелока образуется:

При 0°

$299 : 0,087 = 3435$  кг;

В щелоке  $K_2SO_4$  содержится:

$3435 \cdot 0,075 = 258$  кг;

В солевой шлам переходит  $K_2SO_4$ :

$433 - 258 = 175$  кг;

Степень полезного использования  $K_2SO_4$  (без учета потерь):

$175 : 433 = 0,404$  (40,4%);

При 35°

$299 : 0,1436 = 2082$  кг.

$2082 \cdot 0,1184 = 247$  кг.

$433 - 247 = 186$  кг.

$186 : 433 = 0,430$  (43,0%).

Сравнение вариантов при 0° и 35° складывается в пользу высокотемпературного варианта.

Из рассмотрения политермы системы  $K_2SO_4$ — $MgSO_4$ — $H_2O$  (см. рис. 67) известно, что в присутствии избытка  $K_2SO_4$  шенит существует до 47,2°. Следовательно, именно при этой температуре можно ожидать максимального выхода  $K_2SO_4$  при водном разложении шенита. Однако для окончательного суждения необходимо учесть возможность образования леонита при температурах выше 47,2°.

**Водное разложение леонита.** Поскольку в контакте с  $K_2SO_4$  леонит существует в интервале температур 47,2—89°, то из приведенных в литературе изотерм выбираем две, относящиеся к указанному интервалу, при 50° и 75° (рис. 69). Луч растворения леонита  $LeH$  пересекает области кристаллизации  $K_2SO_4$  при 50° и 75° соответственно в точках  $F_3$  и  $F_3'$ , и эвтонические растворы  $E_3$  и  $E_3'$  представляют жидкую фазу по окончании водного разложения леонита. Из рисунка видно, что плечо  $F_3'E_3'$  значительно короче, чем  $F_3E_3$ . Следовательно, выход шламового  $K_2SO_4$  выше при низкотем-

пературном водном разложении леонита. Таким образом, без численных расчетов убеждаемся в том, что оптимальной для водного разложения леонита является температура  $47,2^\circ$ , т. е. та же самая,

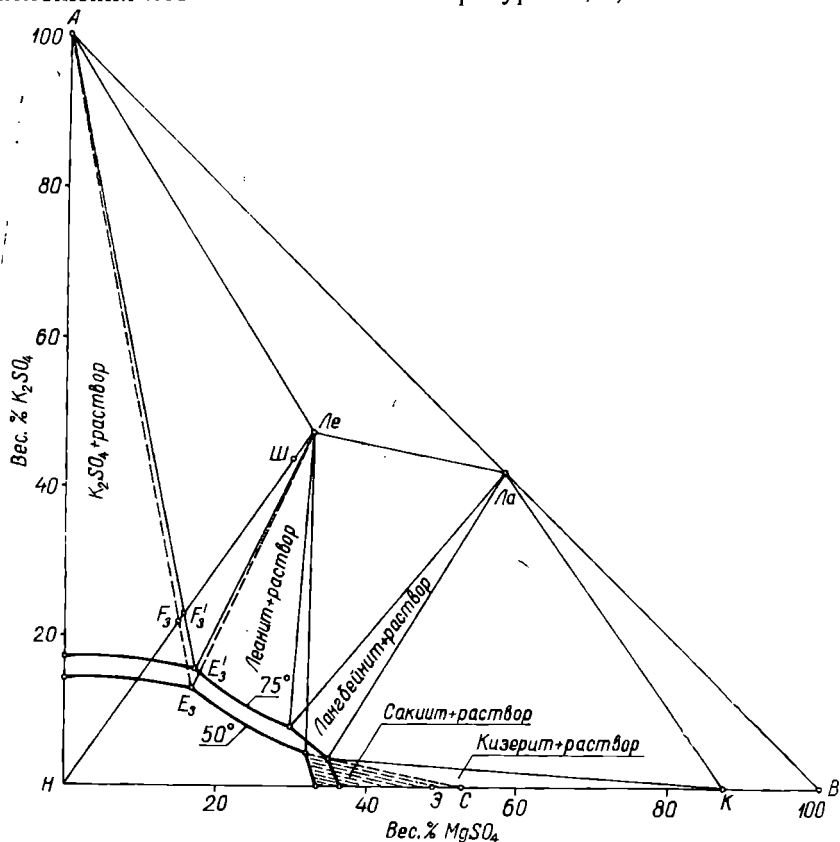


Рис. 69. Получение  $K_2SO_4$  водным разложением леонита (температура  $50^\circ$  и  $75^\circ$ ).

что и для водного разложения шенита. Учитывая состав эвтонического раствора при  $47^\circ$ , 2 (точка 2 на политерме) 12,75%  $K_2SO_4$ , 17,0%  $MgSO_4$ , находим количество раствора (299 : 0,17 = 1758 кг), в котором  $K_2SO_4$  (1758 · 0,1275) 224 кг.  $K_2SO_4$  в шламе (433 - 224) 209 кг, или 48,2%, если считать на  $K_2SO_4$  в 1 т шенита.

**Фазовые диаграммы системы  $K \cdot Mg \cdot Cl' \cdot SO_4'' - H_2O$ .** Чтобы рассмотреть фазовые равновесия в указанной системе, необходимо привлечь соответствующие фазовые диаграммы, что позволит предложить рациональную технологию переработки самых разнообразных видов сульфатно-магниевого сырья, например эпсомита

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , шенита  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ , леонита  $K_2SO_4 \times MgSO_4 \cdot 4H_2O$ , каинита  $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ , лангбейнита, полигалита и различных щелоков, содержащих  $MgSO_4$ , и т. д.

Изотерма  $25^\circ$  рассматриваемой системы изображена на рис. 70. Доминирующее положение на диаграмме занимают поля  $K_2SO_4$ , шенита, эпсомита и  $KCl$ . Фазовые равновесия усложняются при вы-

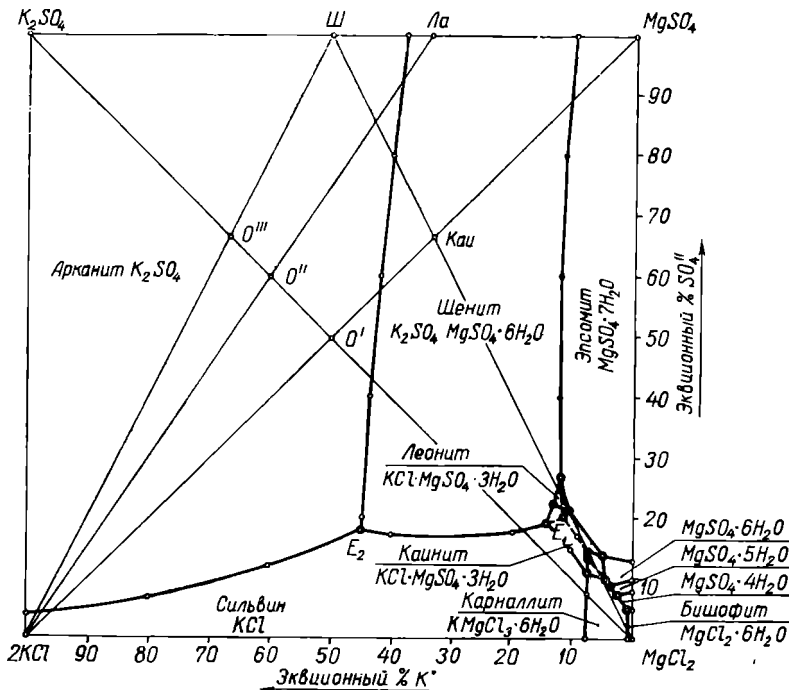


Рис. 70. Фазовые равновесия в системе  $K^+$ ,  $Mg^{2+}/Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}-H_2O$  при  $25^\circ$  (диаграмма с эквивольной барцентричностью).

соких концентрациях  $MgCl_2$ : появляется леонит, каинит, карналлит и сульфаты магния с меньшей гидратностью, чем эпсомит. Если в системе  $K_2SO_4-MgSO_4-H_2O$ , т. е. в отсутствие  $MgCl_2$ , переход шенит — леонит в присутствии эпсомита происходил при  $41^\circ$ , то в присутствии  $MgCl_2$  в рассматриваемой системе он наблюдается при  $25^\circ$ . Это снижение температуры превращения шестиводного гидрата (шенита) в четырехводный (леонит) свидетельствует о сильной дегидратирующей способности  $MgCl_2$ . Последним объясняется и уменьшение числа молей воды в гидратах  $MgSO_4$  по мере увеличения концентрации  $MgCl_2$  в водных растворах эпсомита.

При осуществлении технологических процессов не все равновесия, изображенные на рис. 70, успевают установиться. В частности, могут не проявиться поля кристаллизации леонита и каинита, а поля шенита, эпсомита и КСI расширяются за счет последних.

Фазовая диаграмма, изображенная на рис. 71, отвечает равновесиям при 35°. Сравнение с рис. 70 показывает, что поля леонита

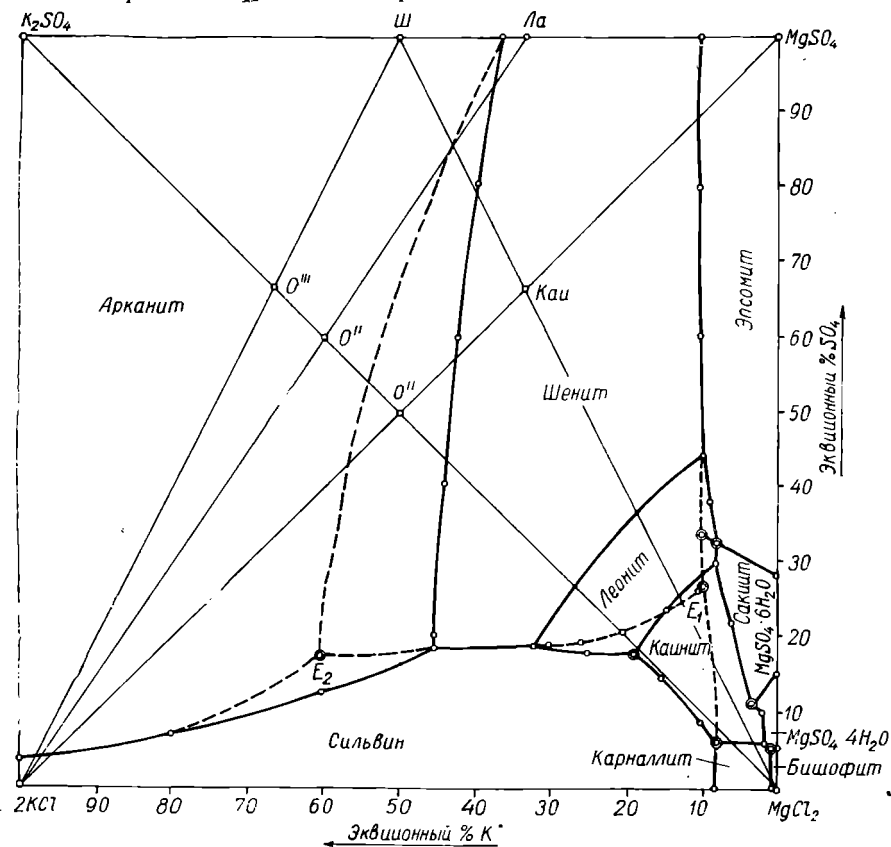


Рис. 71. Фазовые равновесия в системе  $K^+, Mg^{++}/Cl^-, SO_4^{--}-H_2O$  при 35° (диаграмма с эквимольной барицентричностью).

и каинита сильно расширились, что вызвано снижением гидратности фаз при увеличении температуры. При дальнейшем повышении температуры до 55° поле шенита исчезает совсем и появляется поле лангбейнита (в системе  $K_2SO_4-MgSO_4-H_2O$  поле лангбейнита возникает лишь при 89°).

Усложнение фазовых равновесий при повышении температуры и образование трудно растворимых солей (например, лангбейнита)

свидетельствуют о нецелесообразности осуществления процессов обменного разложения при высоких температурах.

Описанные диаграммы, несмотря на их наглядность, недостаточно удобны для технологических расчетов, так как построены с использованием эквимольного масштаба барицентричности («диаграммы Йенеке»), а это означает, что при графических расчетах все количества солей и воды выражаются в эквимольях. Поэтому изобразим фазовые равновесия в системе  $K^+, Mg^{2+}/Cl^-, SO_4^{2-}-H_2O$  на диаграмме с весовой барицентричностью (см. рис. 72, 73).

Если рассмотреть солевую часть системы  $K^+, Mg^{2+}/Cl^-, SO_4^{2-}-H_2O$ , то она представлена следующими компонентами:  $KCl$ ,  $K_2SO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $MgCl_2$ . Все двойные соли, возможные в системе, получаются соединением перечисленных компонентов. Принимая во внимание реакцию (46), мы должны рассматриваемую солевую систему отнести к трехкомпонентной. Это означает, что из перечисленных солей лишь три независимы, а количество четвертой вычисляется по уравнению (46). Видя, что большая часть эвтонических точек системы  $K^+, Mg^{2+}/Cl^-, SO_4^{2-}-H_2O$  расположена внутри треугольника, образованного чистыми  $KCl$ ,  $MgSO_4$  и  $MgCl_2$  (см. рис. 70, 71, 82), последние принимаем в качестве независимых компонентов. В таком случае сумму весовых содержаний  $KCl$ ,  $MgSO_4$  и  $MgCl_2$  принимаем за 100%, а весовые доли  $KCl$  и  $MgSO_4$ , отнесенные к сумме безводных солей, обозначаем соответственно  $x^*$  и  $y^*$ :

$$\left. \begin{aligned} x^* &= \frac{m_{KCl}}{m_{KCl} + m_{MgSO_4} + m_{MgCl_2}} = \frac{\% KCl}{\Sigma} \\ y^* &= \frac{m_{MgSO_4}}{m_{KCl} + m_{MgSO_4} + m_{MgCl_2}} = \frac{\% MgSO_4}{\Sigma} \end{aligned} \right\} \quad (47)$$

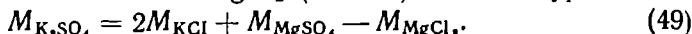
здесь  $m$  — весовые количества указанных компонентов;  $\% KCl$ ,  $\% MgSO_4$  и т. д. — весовые процентные содержания соответственно  $KCl$ ,  $MgSO_4$  и т. д.; величина  $\Sigma$  определяется по уравнению (48):

$$\Sigma = \% KCl + \% MgSO_4 + \% MgCl_2 + \% K_2SO_4. \quad (48)$$

Содержание воды в системе выражается «весовым индексом»  $i$ :

$$i = \frac{\% H_2O}{\Sigma}.$$

Поскольку  $K_2SO_4$  не входит в число независимых компонентов, его состав должен рассматриваться как «смесь»  $KCl$ ,  $MgSO_4$  и  $MgCl_2$ . Очевидно, в эту «смесь»  $MgCl_2$  входит с отрицательной массой, так как на получение 1 эквимоль (1 моля)  $K_2SO_4$  нужно взять 1 эквимоль  $KCl$  (2 моля  $KCl$ ) плюс 1 эквимоль (1 моль)  $MgSO_4$  и вычесть 1 эквимоль  $MgCl_2$  (1 моль) согласно уравнению



Положение на диаграмме фигуративной точки  $D$  чистого  $K_2SO_4$  определяется координатами  $x_D^*$  и  $y_D^*$ , которые вычисляются по уравнению (50), полученному из (47) и (49):



$$x_D^* = \frac{2M_{\text{KCl}}}{M_{\text{K}_2\text{SO}_4}} = \frac{149,12}{174,27} = 0,855,$$

$$y_D^* = \frac{M_{\text{MgSO}_4}}{M_{\text{K}_2\text{SO}_4}} = \frac{120,39}{174,27} = 0,692.$$
(50)

Общий вид и проекции предложенной диаграммы приводятся а рис. 72, 73.

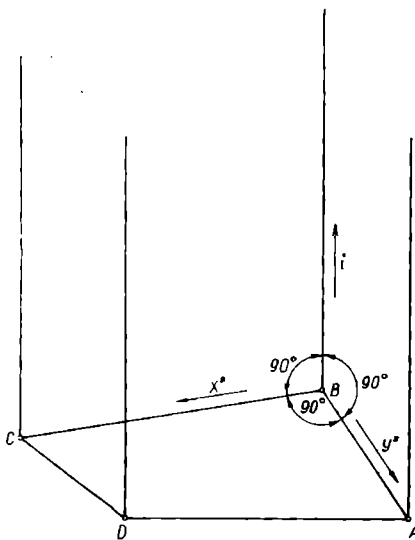


Рис. 72. Общий вид диаграммы составов системы  $\text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  с весовой барицентричностью.

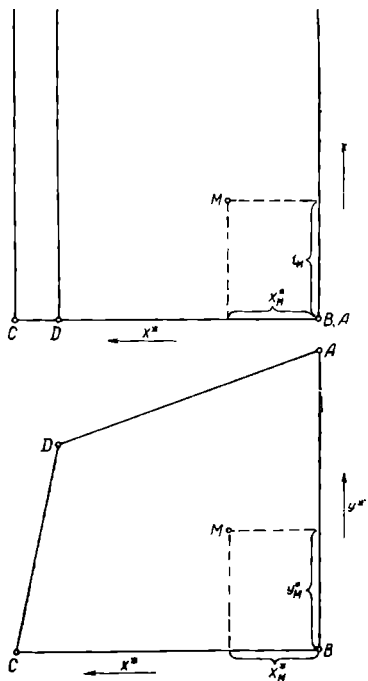


Рис. 73. Проекция диаграммы составов системы  $\text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  с весовой барицентричностью.

Из рисунков 72 и 73 видно, что диаграмма представляет собой призму с неправильным в основании четырехугольником  $ABCD$ . Содержание воды откладывается вдоль вертикальных ребер призмы. В этой диаграмме правила соединительной прямой и рычага выполнимы при измерении количеств веществ обычными единицами веса. Поскольку вода изображается несобственной (бесконечно удаленной) точкой, то ее вес в расчетах по правилу рычага не принимается во внимание.

На рис. 74 изотерма 25° изображена с применением предложенной диаграммы. Сравнение рис. 74 с рис. 70 позволяет констатировать большое сходство между ними, проявляющееся в сохранении относительного расположения полей кристаллизации и качественного соотношения между площадями полей кристаллизации. По-прежнему поля  $K_2SO_4$ , шенита, эпсомита и  $KCl$  занимают доминирующее положение.

Графические расчеты обменного разложения эпсомита с хлористым калием. Из рис. 74 видно, что при добавлении разных количеств  $KCl$  к эпсомиту можно получить или шенит, или  $K_2SO_4$ . Поэтому различают два принципиальных метода конверсии эпсомита: 1) одностадийная конверсия, заключающаяся в обработке раствора эпсомита хлористым калием с целью получения  $K_2SO_4$ , минуя стадию образования шенита; 2) двухстадийная конверсия,

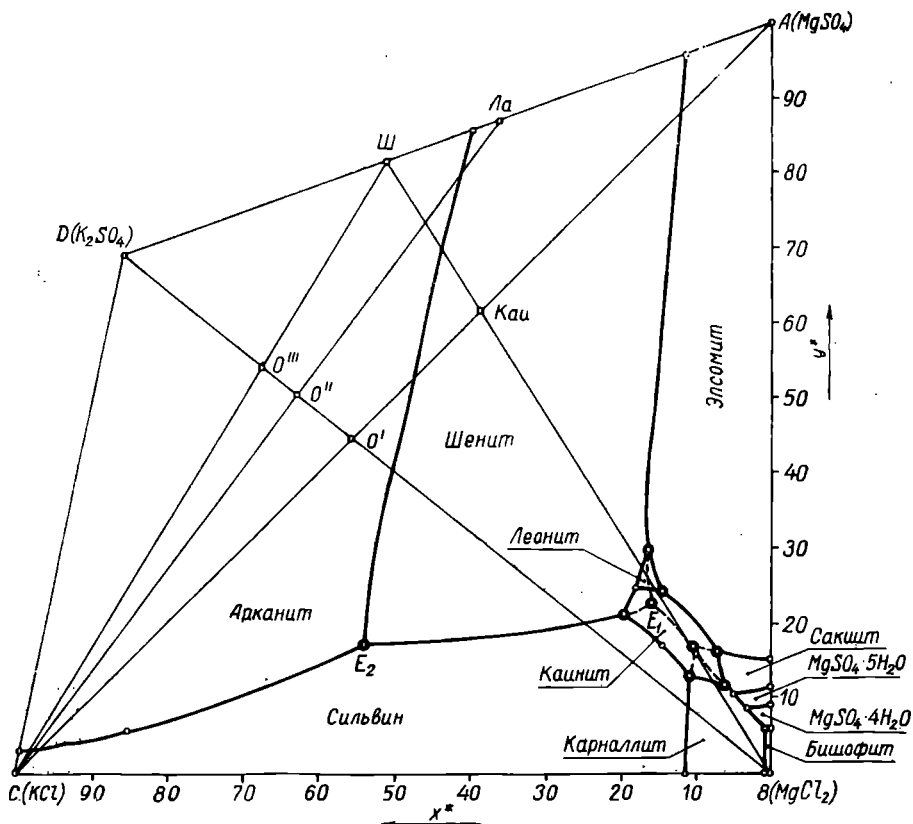


Рис. 74. Фазовые равновесия в системах  $K^+$ ,  $Mg^{++}/Cl^-$ ,  $SO_4^{--}/H_2O$  при 25° (диаграмма с весовой барицентричностью).

состоящая в обменном разложении шенита с KCl и последующим обменным разложением маточного щелока после отделения  $K_2SO_4$  и эпсомита с получением шенита.

Рассмотрим последовательно оба варианта по изотерме  $25^\circ$  (рис. 75).

Используются следующие данные о составе эвтонических растворов  $E_1$  (метастабильный) и  $E_2$  (стабильный):

$E_1$ : 5,0% KCl; 7,2%  $MgSO_4$ ; 19,65%  $MgCl_2$ ; 68,15%  $H_2O$ ;

$E_2$ : 9,5% KCl; 7,0%  $K_2SO_4$ ; 11,9%  $MgCl_2$ ; 72,1%  $H_2O$ .

Состав  $E_2$  выражен не через те соли, которые выбраны в качестве независимых компонентов. Поэтому в соответствии с реакцией (46)  $K_2SO_4$  пересчитываем на KCl,  $MgSO_4$  и  $MgCl_2$  и первые две величины добавляем, а третью вычитаем соответственно из приведенных выше содержаний KCl,  $MgSO_4$ ,  $MgCl_2$ . В результате получаем

$E_2$ : 15,0% KCl; 4,84%  $MgSO_4$ ; 8,05%  $MgCl_2$ ; 72,1%  $H_2O$ .

На основании этих данных находим координаты точек  $E_1$  и  $E_2$  согласно уравнениям (47—49):

$E_1$ :

$$\Sigma = 31,85\%$$

$$x_{E_1}^* = \frac{5}{31,85} = 0,157,$$

$$y_{E_1}^* = \frac{7,2}{31,85} = 0,226,$$

$$i_{E_1} = \frac{68,15}{31,85} = 2,14.$$

$E_2$ :

$$\Sigma = 27,90\%$$

$$x_{E_2}^* = \frac{15,0}{27,9} = 0,538,$$

$$y_{E_2}^* = \frac{4,84}{27,9} = 0,173,$$

$$i_{E_2} = \frac{72,1}{27,9} = 2,58.$$

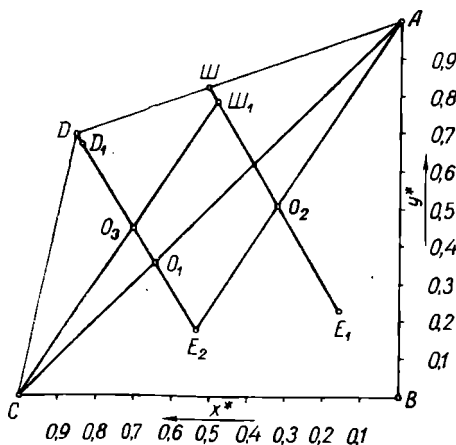


Рис. 75. Графические построения при расчетах конверсии эпсомита с хлористым калием.

Рассчитываем первый вариант процесса. На рис. 75 показаны луч смешения AC и луч разложения  $E_2D$ , пересекающиеся в конверсионной точке процесса  $O_1$  с координатами (по диаграмме):  $x_{O_1}^* = 0,648$ ;  $y_{O_1}^* = 0,352$ .

По правилу рычага определяем количество  $KCl$ , которое расходуется при переработке 1 т  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , содержащего 488 кг.  $MgSO_4$ , и выход  $K_2SO_4$ :

$$m_{KCl} = m_3 \cdot \frac{O_1A}{CO_1} = 488 \cdot \frac{0,648 - 0}{1 - 0,648} = 900 \text{ кг,}$$

$$m_{K_2SO_4} = m_{O_1} \cdot \frac{O_1E_2}{DE_2} = (900 + 488) \cdot \frac{0,352 - 0,173}{0,692 - 0,173} = 480 \text{ кг.}$$

Маточного щелока (сухих веществ) получается:

$$m_{E_2} = 1388 - 480 = 908 \text{ кг,}$$

в том числе  $MgSO_4$ :  $908 \cdot 0,173 = 157$  кг,  $KCl$ :  $908 \cdot 0,538 = 489$  кг.

Отсюда выход  $K_2SO_4$  по сульфату:

$$\eta_{SO_4} = \frac{m_{K_2SO_4} \cdot 120,39}{m_{MgSO_4} \cdot 174,27} = \frac{480 \cdot 120,39}{488 \cdot 174,27} = 0,680 \text{ (68,0\%).}$$

Выход  $K_2SO_4$  по калию:

$$\eta_K = \frac{m_{K_2SO_4} \cdot 149,12}{m_{KCl} \cdot 174,27} = \frac{480 \cdot 149,12}{900 \cdot 174,27} = 0,456 \text{ (45,6\%).}$$

Теперь рассчитываем второй вариант процесса. Полагаем, что первая стадия процесса состоит в обработке 1 т элсомита, содержащего 488 кг  $MgSO_4$ , таким количеством 1-го маточного щелока  $E_2$ , чтобы получить чистый шенит и 2-й маточный щелок  $E_1$ , составы которых известны. Находим координаты фигуративной точки шенита:

$$x_{III}^* = \frac{2M_{KCl}}{M_{K_2SO_4} + M_{MgSO_4}} = \frac{149,12}{174,27 + 120,39} = 0,506,$$

$$y_{III}^* = \frac{2M_{MgSO_4}}{M_{K_2SO_4} + M_{MgSO_4}} = \frac{2 \cdot 120,39}{294,66} = 0,808,$$

$$i_{III} = \frac{6 \cdot 18,016}{294,66} = 0,367,$$

$$\Sigma_{III} = \frac{294,66}{402,75} = 73,1\%.$$

Построив луч смешения  $AE_2$  и луч разделения  $E_1III$ , находим их точку пересечения  $O_2$ , являющуюся конверсионной точкой на данной стадии процесса. По диаграмме определяем координаты точки  $O_2$ :  $x_{O_2}^* = 0,320$ ;  $y_{O_2}^* = 0,498$ . Чтобы приблизить показатели процесса к реальным, полагаем, что шенит отделяется центрифугированием от маточного раствора  $E_1$  и фугованный шенит имеет влажность 10%. Следовательно, содержание солевых компонентов маточного раствора  $E_1$  во влажном шените составляет:

$$\frac{10 \cdot 31,85}{68,15} \approx 4,7\%.$$

Рассчитаем координаты фигуративной точки  $Ш_1$  влажного шенита по правилу центра тяжести:

$$x_{Ш_1}^* = x_{Ш}^* \cdot \alpha_{Ш} + x_{E_1}^* \cdot \alpha_{E_1}, \quad (51)$$

где  $\alpha_{Ш}$  и  $\alpha_{E_1}$  — относительные веса чистого шенита и маточного щелока, измеренные по содержанию в них солевых компонентов.

Для нахождения  $\alpha_{Ш}$  и  $\alpha_{E_1}$  производим следующие расчеты.

В 100 весовых частях (в. ч.) влажного шенита содержится 10 в. ч.  $H_2O$  плюс 4,7 в. ч. солевых компонентов. Чистого шенита остается  $100 - 14,7 = 85,3$  в. ч. В 85,3 в. ч. шенита солевых компонентов содержится:  $85,3 \cdot 0,731 = 62,4$  в. ч. и 4,7 в. ч. в маточном щелоке. Отсюда

$$\alpha_{Ш} = \frac{62,4}{62,4 + 4,7} = 0,930,$$

$$\alpha_{E_1} = \frac{4,7}{67,1} = 0,070.$$

Подставив найденные величины в формулу (51), находим:

$$x_{Ш_1}^* = 0,506 \cdot 0,930 + 0,157 \cdot 0,070 = 0,482,$$

$$y_{Ш_1}^* = 0,818 \cdot 0,930 + 0,226 \cdot 0,070 = 0,777.$$

Определяем расход щелока  $E_2$  и остальные величины, характеризующие 1-ю стадию процесса конверсии  $MgSO_4$ :

$$m_{E_2} = m'_{MgSO_4} \cdot \frac{AO_2}{O_2E_2} = 488 \cdot \frac{1 - 0,498}{0,498 - 0,173} = 755 \text{ кг},$$

$$m_{O_2} = 488 + 755 = 1243 \text{ кг},$$

$$m_{Ш_1} = m_{O_2} \cdot \frac{O_2E_1}{Ш_1E_1} = 1243 \cdot \frac{0,498 - 0,226}{0,777 - 0,226} = 615 \text{ кг},$$

$$m_{E_1} = 1243 - 615 = 628 \text{ кг}.$$

Рассчитываем 2-ю стадию конверсии  $MgSO_4$ . Построив луч смешения  $СШ_1$  и луч кристаллизации  $DE_2$ , получаем точку конверсии  $O_3$  с координатами  $x_{O_3}^* = 0,705$ ,  $y_{O_3}^* = 0,452$ .

Считаем, что получающийся  $K_2SO_4$  отделяется фильтрацией в виде кека с влажностью 10%.

Определяем координаты влажного кека  $D_1$  по формуле, аналогичной (51):

$$x_{D_1}^* = x_D^* \cdot \alpha_D + x_{E_2}^* \cdot \alpha_{E_2}.$$

В 100 в. ч.  $D_1$  содержится 10 в. ч.  $H_2O$  и вместе с ней  $\frac{10 \cdot 27,9}{72,1} \approx 3,9$  в. ч. солевых компонентов маточного щелока  $E_2$ . Следовательно, чистого  $K_2SO_4$  содержится  $100 - 13,9 = 86,1$  в. ч.

$$\alpha_D = \frac{86,1}{86,1 + 3,9} = 0,956,$$

$$\begin{aligned} \alpha_{E_2} &= 1 - 0,956 = 0,044, \\ x_{D_1}^* &= 0,855 \cdot 0,966 + 0,538 \cdot 0,044 = 0,841, \\ y_{D_1}^* &= 0,692 \cdot 0,956 + 0,173 \cdot 0,044 = 0,669. \end{aligned}$$

Определяем количество  $KCl$ , необходимое для разложения шенита  $Ш_1$ :

$$\begin{aligned} m'_{KCl} &= m_{Ш_1} \cdot \frac{O_3Ш_1}{CO_3} = 615 \cdot \frac{0,777 - 0,452}{0,452 - 0} = 442 \text{ кг}, \\ m_{O_2} &= 615 + 442 = 1057 \text{ кг}. \end{aligned}$$

Находим количество  $K_2SO_4$  и щелока  $E_2$ :

$$\begin{aligned} m'_{D_1} &= m_{O_2} \cdot \frac{O_3E_2}{D_1E_2} = 1057 \cdot \frac{0,452 - 0,173}{0,669 - 0,173} = 594 \text{ кг}, \\ m'_{E_2} &= 1057 - 594 = 463 \text{ кг}. \end{aligned}$$

Как видно, щелока  $E_2$  получено меньше, чем необходимо подать на 1-ю стадию (755 кг). Следовательно, часть щелока  $E_2$  ( $m''_{E_2} = 755 - 463 = 292$  кг) необходимо получить путем непосредственного обменного разложения эпсомита с  $KCl$ , когда конверсионной точкой является точка  $O_1$ . При этом выкристаллизуется дополнительное количество  $K_2SO_4$  ( $m'_{D_1}$ ) и потребуются ввести дополнительное количество  $KCl$  ( $m'_{KCl}$ ). Рассчитываем эти величины:

$$\begin{aligned} m'_{D_1} &= m''_{E_2} \cdot \frac{O_1E_2}{D_1O_1} = 292 \cdot \frac{0,352 - 0,173}{0,669 - 0,352} = 165 \text{ кг}, \\ m'_{O_1} &= 292 + 165 = 457 \text{ кг}, \\ m'_{KCl} &= m'_{O_1} \cdot \frac{O_1A}{CA} = 457 \cdot \frac{0,648 - 0}{1 - 0} = 297 \text{ кг}, \\ m'_{O_2} &= 457 - 297 = 160 \text{ кг}. \end{aligned}$$

Общий приход эпсомита (в пересчете на безводный  $MgSO_4$ ) и  $KCl$ :

$$\begin{aligned} m_{MgSO_4} &= m'_{MgSO_4} + m''_{MgSO_4} = 488 + 160 = 648 \text{ кг}, \\ m_{KCl} &= m'_{KCl} + m''_{KCl} = 442 + 297 = 739 \text{ кг}. \end{aligned}$$

Неотмытого  $K_2SO_4$  образуется:

$$m_{D_1} = m'_{D_1} + m''_{D_1} = 594 + 165 = 759 \text{ кг}.$$

Если пренебречь потерями, то в неотмытом  $K_2SO_4$  чистого вещества (без учета жидкой фазы) содержится

$$m_{K_2SO_4} = 759 \cdot 0,861 = 654 \text{ кг}.$$

Выход  $K_2SO_4$  по сульфату:

$$\eta_{SO_4} = \frac{654 \cdot 120,39}{648 \cdot 174,27} = 0,697 (69,7 \%).$$

Выход  $K_2SO_4$  по калию:

$$\eta_{\text{к}} = \frac{654 \cdot 149,12}{739 \cdot 174,29} = 0,758 (75,8 \%).$$

Как видим, выход по сульфату во втором варианте процесса по сравнению с первым вариантом несколько выше (на 2,8% относительных), а по калию существенно выше, чем в первом:

$$\frac{75,8 - 45,6}{45,6} = 66,2 \%,$$

т. е. на 66,2% относительных.

Следовательно, процесс двухстадийной конверсии эпсомита по всем показателям более эффективен, чем одностадийный процесс. Найденные характеристики процесса могут быть еще улучшены при более тщательном фуговании (например, до влажности 3—4%) и при осуществлении процесса при более низких температурах, так как при 0°С в эвтонических точках  $E_1$  и  $E_2$  понижаются концентрации  $KCl$  и  $MgSO_4$  (или  $K_2SO_4$ ) по сравнению с 25° и процессы кристаллизации протекают полнее.

Правда, при понижении температуры приходится считаться с понижением скорости процессов массопередачи и, как следствие, с понижением скорости процессов обменного разложения. Поэтому существует определенная температура оптимального осуществления каждой стадии конверсии эпсомита, зависящая от большого числа факторов реального производства.

### Основы переработки полиминеральных калийных руд Предкарпатья

Полиминеральные калийные соли имеют сложный состав и содержат галит, сильвин, каинит, шенит, леонит, лангбейнит, полигалит, гипс и глинистые примеси.

В зависимости от состава калийных руд из них можно получить различную продукцию — сульфат калия или калимагнезию. Калимагнезия I сорта представляет собой обезвоженный шенит и содержит  $\approx 31\%$   $K_2O$ . Калимагнезия II сорта — это смесь лангбейнита с полигалитом и другими примесями, содержит 16—18%  $K_2O$ .

Выпуск лангбейнита и полигалита в качестве удобрений не удовлетворяет потребителей из-за низкого содержания полезных веществ. Стремление повысить содержание в них калия заставляет искать пути переработки лангбейнита на сульфат калия и хлористый магний.

При рассмотрении системы  $K_2SO_4$ — $MgSO_4$ — $H_2O$  указывалось, как можно растворить в воде лангбейнит. Однако образующийся щелок имеет низкие концентрации  $K_2SO_4$  и  $MgSO_4$ , т. е. получается

сильно разбавленным. Если этот щелок упаривать таким образом, чтобы закончить процесс при низкой температуре (25—45°), то из диаграммы (см. рис. 74) видно, что такой щелок оказывается в поле кристаллизации шенита. Следовательно, лангбейнит можно превратить в шенит.

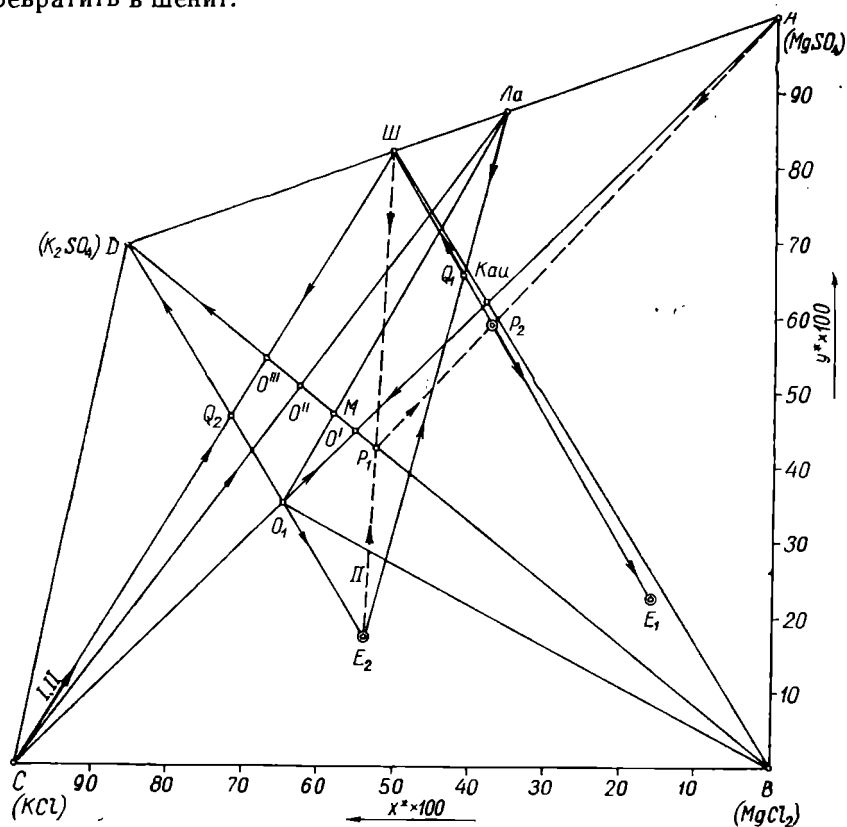
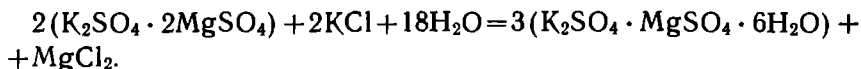


Рис. 76. Графические построения при переработке калийных руд сложного состава.

При практическом осуществлении процесса к щелоку  $La$ , полученному растворением лангбейнита в воде, добавляют маточный щелок  $E_2$  от обменного разложения шенита с сильвинитом, чтобы состав раствора на луче  $La - E_2$  попал в точку  $Q_1$  (рис. 76) на пересечении луча смешения с лучом кристаллизации  $ШE_1$ . В таком случае после упарки щелока  $Q_1$  и кристаллизации шенита получаем маточный щелок  $E_1$  такого же состава, что и в процессе обменного разложения эпсомита. Кроме того, при упарке лангбейнитовых щелоков к ним присоединяют содержащие  $K_2SO_4$  промывные



воды. В целом процесс переработки лангбейнита описывается балансовым уравнением химической реакции:



Полученный таким образом шенит можно выпускать или как калимагнезию I сорта или перерабатывать на сульфат калия путем обменного разложения его с хлористым калием, как и во втором варианте обменного разложения эпсомита.

Выше указывалось, что при выщелачивании прокаленного полигалита на фазовой диаграмме он изображается как «безводный шенит», т. е. точкой III, если весом  $\text{CaSO}_4$  в составе полигалита пренебречь. Следовательно, полигалитовый щелок можно упаривать и получать  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , так как точка III находится в поле кристаллизации  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (см. рис. 74). Если к щелоку III после его предварительной упарки добавить KCl, то можно получить  $\text{K}_2\text{SO}_4$  с большим выходом и одновременно маточный щелок  $E_2$  (точка конверсии такого процесса — точка  $Q_2$ ). Если учесть, что во втором варианте конверсии эпсомита с KCl обнаруживается дефицит щелока  $E_2$ , то восполнение этого дефицита, очевидно, можно производить не за счет конверсии эпсомита с сильвином, а за счет конверсии полигалитового щелока с сильвином. Нетрудно убедиться, что вовлечение полигалита в галургическую технологию позволяет увеличить выпуск сульфата калия.

В полиминеральных калийных рудах встречается также каинит. Он относится к легко растворимым калийным солям и при выщелачивании превращается в шенит и образует маточный раствор, богатый  $\text{MgCl}_2$  по реакции:  $2(\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2$ .

Последующая переработка маточного щелока  $E_1$ , получающегося в разных процессах, состоит в его упарке и кристаллизации искусственного каинита. Искусственный каинит направляют на растворение. Маточный щелок после кристаллизации каинита с содержанием 25%  $\text{MgCl}_2$  идет на получение искусственного карналлита или бишофита.

Существует несколько вариантов технологии переработки предкарпатских калийных руд. М. Е. Позиным описана сульфатная схема, характеризующаяся отсутствием реакций обменного разложения. Преимущество сульфатной схемы — ее относительная простота; недостаток — низкий выход сульфата калия и выпуск калимагнезии I и II сорта в соотношениях, определяемых составом руды. Кроме того, полигалит по такой схеме не перерабатывается и является отходом производства. Сульфатная схема может быть усовершенствована, если ее дополнить конверсией щелоков с KCl и перерабатывать полигалит. В этом случае достигается выпуск всей продукции в виде  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , независимо от колебаний состава

руды, хотя схема несколько усложняется, а производство удорожается за счет расхода  $KCl$ , если его приходится завозить со стороны.

Следует указать, что практически все калийные руды содержат галит, наличие которого и участие в реакциях обменного разложения не может быть учтено в рамках фазовых равновесий в системе  $K^+, Mg^{2+}/Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ . Поэтому в точных технологических расчетах необходимо руководствоваться более сложной системой  $Na^+, K^+, Mg^{2+}/Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ , причем в ряде случаев следует учитывать наличие метастабильных равновесий.

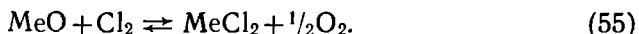
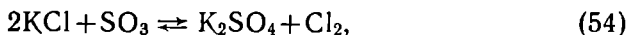
Другие варианты процесса с подробными технологическими расчетами рассмотрены О. Д. Кашкаровым.

**Получение сульфата калия гидротермическим методом.** Сульфат калия может быть получен взаимодействием хлористого калия с сульфатами не только в растворе, но и при нагревании порошкообразной смеси этих веществ. В последнем случае этот процесс следовало бы называть высокотемпературной конверсией хлористого калия и схематично описывать реакцией

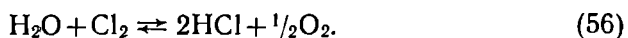


В качестве металла  $Me$  можно, например, взять  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и т. д.

Процесс, описанный реакцией (52), в действительности протекает значительно сложнее и состоит из ряда стадий, среди которых необходимо назвать следующие:



Сдвигая равновесие реакций (53—54) вправо, можно существенно повысить степень конверсии хлористого калия. Но для этого из сферы реакции необходимо выводить хлор, образующийся по реакции (54). В отсутствие восстановителей скорость и полнота реакции (55), по которой происходит связывание хлора, невелики. Поэтому введение водяного пара будет способствовать протеканию реакции (54) в связи с осуществлением процесса:



В этом случае также возможен гидролиз хлористого калия:



так как в присутствии сульфата образующийся  $K_2O$  будет энергично вступать в реакцию:



Установлено, что степень конверсии хлористого калия в токе водяного пара в 2,5—4 раза больше, чем в токе инертного газа.

Взаимодействие хлористого калия с сульфатами в потоке водяного пара называют гидротермической конверсией хлористого калия. Анализ протекающих при этом процессов позволяет заключить, что введение в смесь углерода способствовало бы осуществлению реакции (56), так как в восстановительных условиях происходило бы связывание образующегося кислорода. Однако введение восстановителя благоприятствовало бы и протеканию

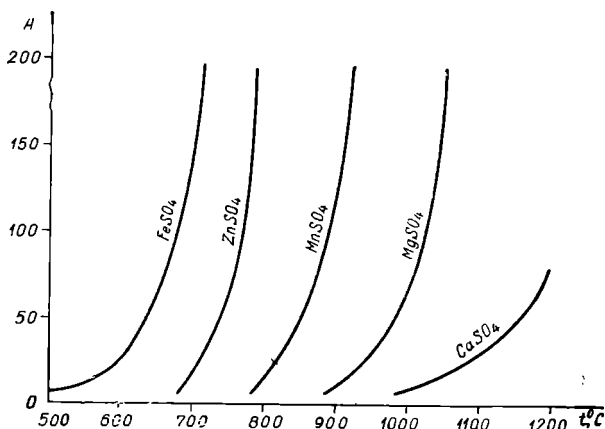


Рис. 77. Зависимость равновесного давления диссоциации сульфатов от температуры:

А — равновесное давление  $\text{SO}_3$  над сульфатом (в мм рт. ст.).

реакций, нежелательных для случая гидротермической конверсии, — восстановлению образующегося по реакции (53) серного ангидрида.

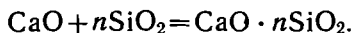
Очевидно, что скорость и полнота высокотемпературной конверсии хлористого калия будут зависеть от скорости и полноты термического разложения сульфатов по реакции (53).

Найдено, что скорость термического разложения сульфатов является функцией многих переменных, в том числе: физико-химических свойств сульфата, температуры, наличия примесей и их свойств, состава дутья, размера частиц сульфата и т. д. Оказалось, что при прочих равных условиях скорость термического разложения сульфатов тем выше, чем выше над ними равновесное давление  $\text{SO}_3$  (рис. 77 и 78).

Из рисунков следует, что термически более стойки сульфат магния и особенно сульфат кальция.

Чтобы увеличить скорость термического разложения сульфатов, можно, в частности, ввести в систему вещество, сдвигающее

равновесие реакции (53) вправо. В случае термического разложения сульфата кальция это может быть, например,  $\text{SiO}_2$ , который будет связывать образующийся по реакции (53)  $\text{CaO}$  в силикаты кальция:



Одним из наиболее важных факторов, интенсифицирующих процесс термического разложения сульфатов и весь процесс гидро-термической конверсии хлористого калия, является температура.

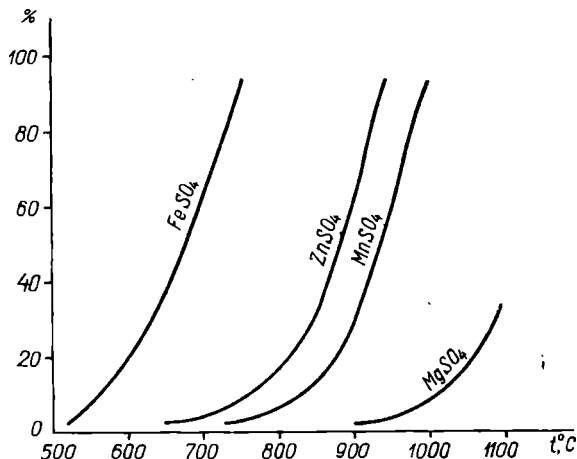


Рис. 78. Зависимость от температуры степени разложения сульфатов в потоке воздуха.

Однако верхний температурный предел лимитируется двумя другими факторами: при температурах выше  $850^\circ$  хлористый калий начинает улетучиваться с заметной скоростью; кроме того, при высоких температурах реакционная масса может превратиться в жидкий плав. Последнее нежелательно, поскольку при образовании плава резко снижается поверхность контакта между твердыми частицами и водяным паром.

Для регулирования в реакционной смеси количества образующейся жидкой фазы в нее рекомендуется вводить тугоплавкие наполнители, например  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  (в виде трепела).

Таким образом, конверсию хлористого калия выгоднее было бы проводить с сульфатами железа, цинка, марганца (см. рис. 77). Однако эти сульфаты дефицитны.

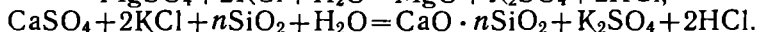
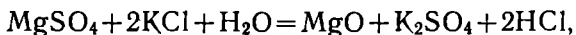
Более доступны сульфаты магния и особенно кальция. Кроме того, в состав каинито-лаигбейнитовых калийных руд Предкарпатья и полигалитовых руд Жиланского месторождения сульфаты также входят в виде сульфатов магния и кальция. По этим

причинам гидротермическую конверсию хлористого калия наиболее целесообразно проводить с названными калийными рудами и сульфатами.

Процесс осуществляют во вращающейся трубчатой печи непрерывного действия при температуре  $800^{\circ}$  (в случае сульфата магния) и  $850\text{--}900^{\circ}$  (в случае сульфата кальция). Для предотвращения образования жидкого плава в шихту добавляют  $20\text{--}25\%$  трепела. В этих условиях реакционная масса остается рыхлой и рассыпчатой, что ускоряет реакцию с водяным паром и облегчает транспортировку шихты.

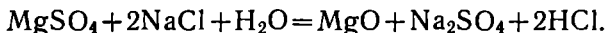
Степень конверсии хлористого калия  $90\text{--}95\%$ .

При использовании чистых сульфатов кальция и магния водорастворимая часть продуктов конверсии представлена сульфатом калия и непрореагировавшим хлористым калием, а нерастворимая — окисью магния, силикатами магния и кальция и другими примесями:



Растворимые соли выщелачивают из продуктов обжига при  $100\text{--}106^{\circ}$  обратными маточными щелоками, разбавленными промывными водами. При охлаждении этих щелоков до  $20^{\circ}$  из них кристаллизуется сульфат калия, который после отделения от маточного раствора и сушки является готовым продуктом.

В случае переработки сырых каинито-ланбейнитовых и полигалитовых калийных руд, содержащих в виде примесей галит, при гидротермической конверсии протекает также следующая побочная реакция:



В этом случае при выщелачивании спека в раствор вместе с сульфатом калия переходит также сульфат натрия.

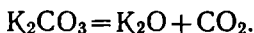
Если такой раствор охлаждать ступенчато в вакуум-кристаллизаторах, при температуре ниже  $30^{\circ}$  кристаллизуется глазерит  $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ , а при температуре ниже  $20^{\circ}$  — мирабилит  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . В качестве готовой продукции по этому методу получают глазерит, содержащий  $40\%$   $\text{K}_2\text{O}$ . Его можно непосредственно использовать в качестве удобрения либо переработать на сульфат калия.

В гидротермическом методе получения сульфата калия количество оборотных щелоков на  $1\text{ т}$   $\text{K}_2\text{SO}_4$  составляет  $12\text{--}14\text{ т}$ . Применение в качестве высаливающего агента метилового спирта могло бы существенно снизить количество оборотных щелоков.

Рассмотренный метод получения сульфата калия относительно прост, но он может оказаться экономичным лишь при использовании выделяющихся газов, содержащих хлористый водород (методы утилизации таких газов изложены в гл. 3). Их количество, образующееся на  $1\text{ т}$   $\text{K}_2\text{O}$ , составляет более  $6\text{ т}$  (в пересчете на  $27\%$   $\text{HCl}$ ).

### Поташ

Карбонат калия  $K_2CO_3$ , называемый обычно поташом,— белое кристаллическое вещество с плотностью 2,43 г/см<sup>3</sup>. Чистый продукт содержит 68,16%  $K_2O$  и плавится при 891°. При более высокой температуре происходит диссоциация поташа в расплаве по уравнению



Поташ — очень гигроскопичное вещество: равновесная относительная влажность над  $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$  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  $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$  кальцинируют, что позволяет получить продукт, содержащий до 99%  $K_2CO_3$ .

Из сульфата калия поташ можно получить форматным методом по реакции

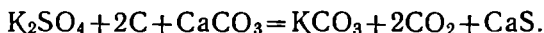


Способ заключается в каустификации известковым молоком раствора сульфата калия в атмосфере окиси углерода. Реакцию каустификации проводят в автоклаве под давлением 32 ата. Полученную пульпу направляют в экспансер, где происходит снижение давления до атмосферного и частичная упарка раствора за счет самоиспарения. Отделенный от сульфата калия 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° во вращающейся трубчатой печи:



Этим методом получают кальцинированный поташ с содержанием 98%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

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:

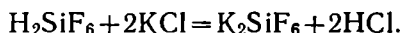


Из спека поташ выщелачивают обратными растворами, а шлам, состоящий в основном из сульфида кальция, выбрасывают в отвал.

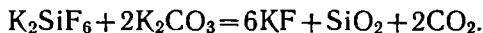
При производстве поташа перечисленными способами в качестве исходного сырья используют сравнительно дорогие соединения калия —  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{KOH}$ , поэтому получаемый из них поташ не может быть дешевым.

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

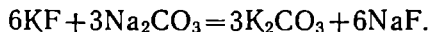
Известны магниальный способ Энгеля—Прехта и поташный способ производства фторида натрия, в которых поташ получают из хлористого калия. В поташном способе производства  $\text{NaF}$  поташ является побочным продуктом. В основе этого способа лежат следующие реакции:



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

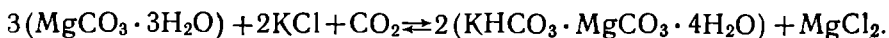


После отделения от раствора фтористого калия геля кремниевой кислоты проводят реакцию:



Раствор поташа отделяют от выпавших кристаллов  $\text{NaF}$ , после чего часть этого раствора возвращают в цикл, а часть перерабатывают на товарный поташ. По этой схеме на 1 т  $\text{NaF}$  получают до 0,5 т  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 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.

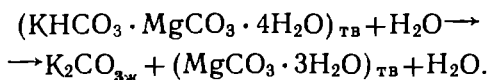
Производство поташа по магниальному методу Энгеля—Прехта основано на реакции



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%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 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  $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . В чистом нефелине содержится 33,2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 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 Со-



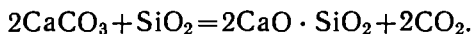
юзе этот метод нашел применение на Волховском алюминиевом заводе.

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

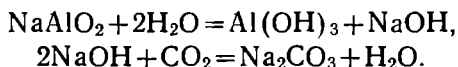


При выщелачивании спека алюминий переходит в раствор в виде алюмината натрия  $\text{NaAlO}_2$ .

При переработке сухим щелочным методом высококремнистых алюминиевых руд в шихту вводят также известняк для связывания  $\text{SiO}_2$  в труднорастворимые силикаты кальция:



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

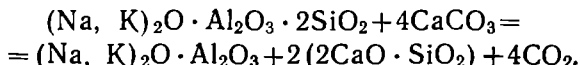


Полученный после прокалики гидроокиси алюминия корунд ( $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ ) является продукцией глиноземного производства.

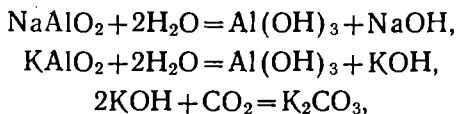
В схеме комплексной переработки нефелинового концентрата методом спекания (рис. 79) в качестве сырья используют нефелиновые хвосты, которые после повторного обогащения дают нефелиновый концентрат, содержащий 90—93% собственно нефелина.

Шихта состоит только из нефелинового концентрата и известняка. Необходимость добавки щелочи в шихту отпадает, так как количество щелочей в нефелине ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) достаточно для связывания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в соответствующие метаалюминаты.

Шихту спекают при температуре 1250—1300°. 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.

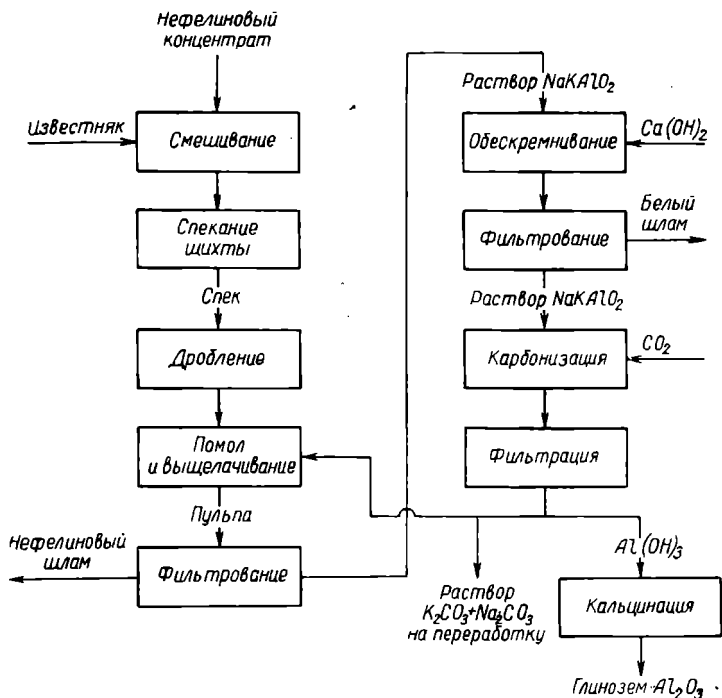
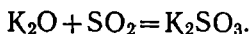


Рис. 79. Схема комплексной переработки нефелинового концентрата с получением глинозема, цемента, соды и поташа.

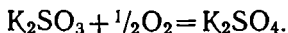
На 1 т глинозема по рассмотренной схеме получают до 1 т содопродуктов и в том числе около 270 кг поташа следующего состава (%): 97,6  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; 0,8  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 0,7  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (включая неокисленные соединения серы).

Средний состав содово-поташных щелоков, получаемых при переработке нефелина, следующий (г/л): 157  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 62  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 16  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (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  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+/\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$

В равновесии с водными растворами существуют следующие кристаллогидраты  $\text{K}_2\text{CO}_3$ : шестиводный — от  $-36,5$  до  $-6,5^\circ\text{C}$  при концентрациях  $\text{K}_2\text{CO}_3$  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 карбоната иона в растворе сказывается упорядочивающим образом, в результате чего в системе  $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  образуется двойная соль  $\text{KNaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при температурах до  $20 - 25^\circ$  и  $\text{KNaCO}_3$  при более высоких температурах. Аналогичное явление наблюдается и в системе  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ , 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  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$  существует двойная соль — беркеит  $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ . В системе  $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  двойных соединений не обнаружено. Поскольку все перечисленные тройные водно-солевые системы входят в рассматриваемую взаимную систему  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+/\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ , 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  $\text{KNaCO}_3$ , 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  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+/\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ$  и  $150^\circ$  изображены на рис. 80 и 81. Особенность поташа — высокая высаливающая способность по отношению к таким солям, как  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Поэтому на фазовой диаграмме поле  $\text{K}_2\text{CO}_3$  вырождается почти в точку, особенно при высоких температурах.

Поташ обладает по отношению к кристаллогидратам дегидратирующим действием. Так, при  $25^\circ$  сода существует в виде десятиводного гидрата при малых концентрациях  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , но при увели-

чении концентрации последнего сода кристаллизуется в виде семиводного гидрата.

Из рис. 80 видно, что при 25° 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 — инконгруэнтно растворимая соль.

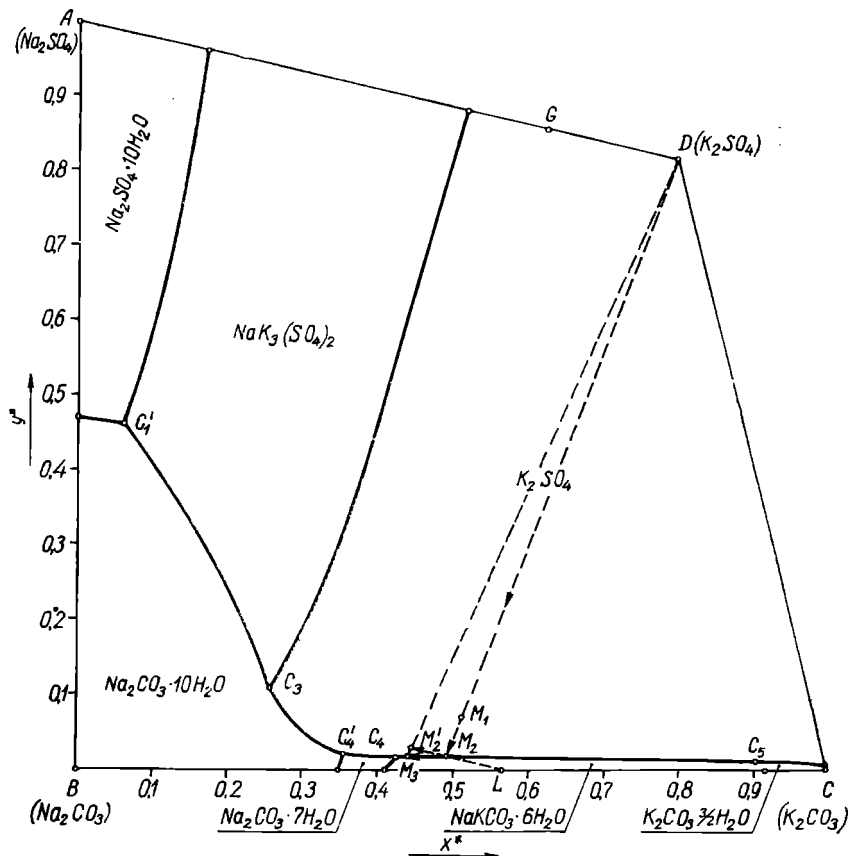


Рис. 80. Изотерма 25° системы  $K^+, Na^+ / CO_3^{2-}, SO_4^{2-} - H_2O$  (диаграмма с весовой барицентричностью).

По мере увеличения температуры поле глазерита расширяется, и он становится конгруэнтно растворимым (см. рис. 81).

Поле  $K_2CO_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$  при 25° 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  $\text{KNaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , что свидетельствует о конгруэнтной растворимости последнего при  $25^\circ$ . При  $35^\circ$  и более высоких температурах соль  $\text{KNaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  неустойчива и превращается в безводную двойную соль  $\text{KNaCO}_3$ , которая инконгруэнтно растворима, что видно на изотерме  $150^\circ$ .

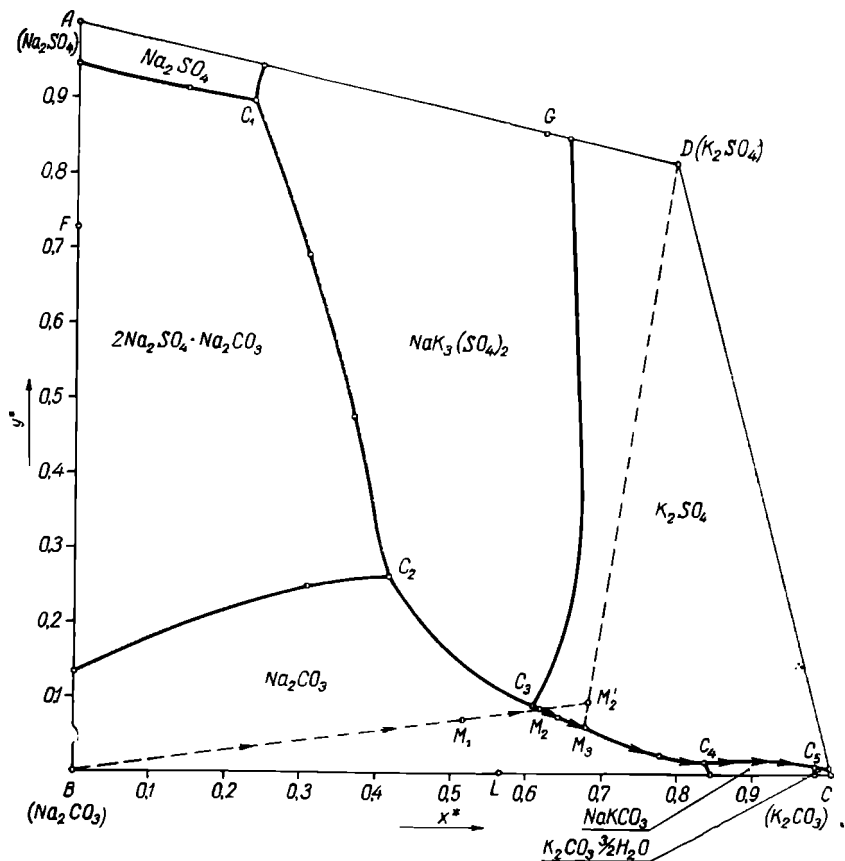


Рис. 81. Изотерма  $150^\circ$  системы  $\text{K}^+, \text{Na}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  (диаграмма с весовой барицентричностью).

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

При  $25^\circ$  сода существует в виде  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,

но при более высоких температурах (около  $35^\circ$ ) появляется одноводный гидрат  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Согласно Л. С. Иткиной и В. Ф. Коховой, при высоких концентрациях  $\text{K}_2\text{CO}_3$  уже при  $100^\circ$  наблюдается кристаллизация безводной соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . На изотерме  $150^\circ$  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 (см. стр. 218).

На рис. 80 и 81 изображена точка  $M_1$  — фигуративная точка исходного щелока. Технология переработки содово-поташного щелока основывается на его упарке, кристаллизации примесей и окончательной упарке раствора поташа или кристаллизацией раствора поташа. Основные примеси в растворах поташа — сода и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Первая нежелательна в поташе, предназначенном для удобрения, тогда как  $\text{K}_2\text{SO}_4$  можно от него и не отделять.

Ход упарки раствора  $M_1$  при  $25^\circ$  и  $150^\circ$  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  $25^\circ$  точка  $M$  находится в поле  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , следовательно, первым будет выпадать арканит. Построив луч кристаллизации  $\text{K}_2\text{SO}_4$  — прямую  $DM_1$  — и продолжив его до границы поля  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , попадаем в точку  $M_2$  на границе полей  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{KNaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Это означает, что по достижении точки  $M_2$  начинается кристаллизация двойной соли (наряду с  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), а состав раствора изменяется вдоль луча  $LM_2M'_2$ , а затем луча  $DM'_2M_3$ . 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 —  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Поташ в этом случае получить не удастся.

По этой причине упарку необходимо осуществлять при высоких температурах. Если вести процесс при  $150^\circ$ , то можно видеть, что вначале кристаллизуется сода, затем  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , затем двойной карбонат и наконец достигаем эвтонического раствора  $C_5$ , в котором содержится поташа 56—67% (имеются в виду температуры 75— $150^\circ$ ), соды — всего 2—1% (при 75— $150^\circ$ ), сульфатов (в пересчете на  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) — 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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{KNaCO}_3$ , т. е. содовых продуктов, которые находят применение в производстве глинозема. При создании крупнотоннажного производства поташа солевые шламы могут перерабатываться галургическим путем с получением соды,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и оборотных щелоков, направляемых на получение поташа.

## ГЛАВА 7

### ПРОИЗВОДСТВО КОМПЛЕКСНЫХ КАЛИЙНЫХ УДОБРЕНИЙ

Минеральные удобрения могут содержать один или несколько разных питательных элементов.

По содержанию в удобрениях трех главных питательных элементов — азота, фосфора и калия они подразделяются на простые (имеющие в своем составе только один из трех питательных элементов) и комплексные (в их состав входят какие-либо два или все три питательных элемента).

По числу главных питательных элементов простые и комплексные минеральные удобрения называются односторонними, двойными или тройными; последние называют также полными.

По методу получения комплексные удобрения разделяют на сложные и смешанные.

Комплексные удобрения, полученные путем химических реакций в заводской аппаратуре, называют сложными. К комплексным сложным удобрениям, содержащим калий, относятся нитрат калия, орто- и метафосфаты калия, а также нитрофоска.

Варьировать соотношением питательных элементов в сложных удобрениях, как правило, можно ограниченно. Однако для различных культур, почв, климатических и других условий требуются комплексные удобрения с различным соотношением азота, фосфора и калия. Таким требованиям в наибольшей степени отвечают смешанные комплексные удобрения, состоящие из механической смеси различных удобрений.

Процесс приготовления смешанных удобрений называют туко-смешением.

По своим агрохимическим качествам смешанные удобрения практически не отличаются от сложных. Преимуществом их производства является возможность выпуска очень широкого ассортимента удобрений с любым соотношением питательных элементов. Удобрения, в которых соотношения питательных элементов соответствуют агротехническим требованиям (для определенной культуры, почвы и т. д.), называют сбалансированными.

Чтобы нейтрализовать избыточную кислотность и улучшить



свойства смешанных удобрений, в процессе получения тукосмесей в их состав можно вводить различные добавки, а также микроэлементы, инсектофунгициды, стимулирующие ростовые вещества.

Смешанные удобрения выпускают как в порошкообразном, так и в гранулированном виде. Гранулированию обычно подвергают готовые порошкообразные смеси путем смачивания их водой, окатывания и сушки полученных гранул.

Деление комплексных удобрений на сложные и смешанные в известной мере условно, так как при получении и хранении смешанные удобрения нередко становятся сложными в результате осуществления реакций между отдельными компонентами смеси.

В последнее время смешивание удобрений довольно часто совмещают с их дополнительной химической обработкой — введением в смеси кислот и нейтрализующих их материалов, а также растворов и плавов взамен воды для грануляции. При этом за счет тепла химических реакций гранулы высыхают. Комплексные удобрения, получаемые таким путем, называют сложно-смешанными.

Относительное содержание главных питательных элементов в комплексных минеральных удобрениях обычно характеризуют весовым отношением  $N : P_2O_5 : K_2O$ , например 1,5 : 1 : 1. Иногда это отношение выражают в весовых процентах, например 16 : 11 : 11. В последнем случае сумма приведенных чисел отвечает общему содержанию питательных веществ в комплексном удобрении.

В настоящее время комплексные удобрения и особенно смешанные составляют более трети в общем балансе производства минеральных удобрений капиталистических стран. Особенно высока доля применения смешанных удобрений в США и Англии. В США около  $\frac{2}{3}$  используемых питательных элементов вносят в почву в виде смешанных удобрений. Причем фосфор и особенно калий вносят в почву в виде смешанных удобрений значительно чаще, чем азот.

Туковая промышленность Советского Союза выпускает пока главным образом простые минеральные удобрения. Налаживается также производство комплексных сложных удобрений. Смешанные удобрения в нашей стране в промышленных масштабах изготавливаются еще в сравнительно небольших количествах.

## 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%.

## Основные свойства нитрата калия

Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,11
Точка плавления, °С	332,8°
Критическая относительная влажность при 30°, %	90,5

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



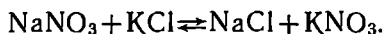
Нитрат калия применяют для технических целей (в производстве дымного пороха, пиротехнике, пищевой и стекольной промышленности), а также в качестве минерального удобрения.

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%  $\text{KNO}_3$ . Продукт, предназначенный для промышленного применения, должен содержать не менее 99,8% и 99,0%  $\text{KNO}_3$  (соответственно I и II сорта).

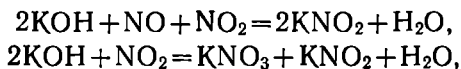
Нитрат калия может быть получен несколькими методами.

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:

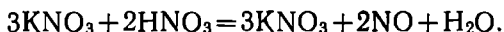


Можно использовать также  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , но в этом случае в качестве побочного продукта получается  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , спрос на который ограничен.

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 получают 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.

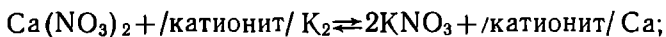
Калийную селитру получают также методом катионного обмена с использованием в качестве исходного сырья нитрата кальция и хлористого калия.

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.

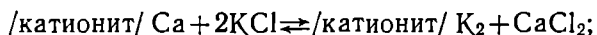
Получение нитрата калия методом катионного обмена состоит из нескольких операций:

1) получение раствора  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ;

2) катионный обмен между ионами  $\text{Ca}^{++}$  на ионы  $\text{K}^+$  с получением кальцийсодержащего катионита:



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



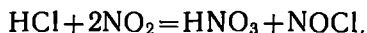
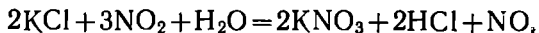
4) упаривание раствора нитрата калия, полученного на стадии катионного обмена, кристаллизация соли, центрифугирование и сушка;

5) утилизация раствора  $\text{CaCl}_2$ , 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).

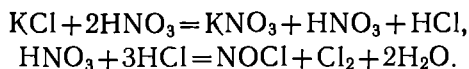
Производство нитрата калия указанным методом — процесс сравнительно энергоемкий, однако простой технологически и связан с применением недефицитного сырья.

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:

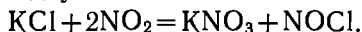


Реакции осуществляют в растворах при 75—85°.

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



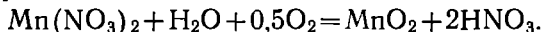
Эта реакция ускоряется в присутствии паров воды и идет с большой скоростью при низкой температуре ( $-10^\circ$ ), причем с жидкой двуокисью азота взаимодействие можно проводить в автоклаве, а с газообразной — в шаровых мельницах.

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  $\text{NO}_2$  и хлора кислородом воздуха или концентрированной азотной кислотой (см. гл. 3), а также кислородом воздуха в присутствии катализаторов ( $\text{MnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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  $\text{MnO}_2$  и  $\text{HNO}_3$ :

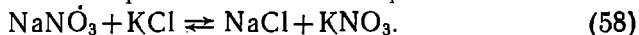


Все эти способы получения  $\text{KNO}_3$  из хлористого калия и азотной кислоты (или окислов азота) не нашли пока промышленного применения из-за трудностей, связанных главным образом со значительной коррозией аппаратуры.

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.

**Производство нитрата калия конверсионным методом.** Физико-химические свойства системы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+/\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  —  $\text{H}_2\text{O}$ . Конверсионный метод производства калийной селитры основан на осуществлении реакции обменного разложения:



Процесс получения  $\text{KNO}_3$  складывается из различных операций, осуществляемых в четырехкомпонентной водно-солевой взаимной системе  $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3\text{—KCl—NaCl—H}_2\text{O}$  или  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+/\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^- \text{—H}_2\text{O}$ . По отношению к системе  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+/\text{Cl}^-/\text{NO}_3^- \text{—H}_2\text{O}$  частными являются следующие водно-солевые системы (безводные не рассматриваются):

1) бинарные системы:  $\text{NaCl—H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCl—H}_2\text{O}$ ,  $\text{KNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ ;

2) тройные системы:  $\text{NaCl—KCl—H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl—NaNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCl—KNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ .

Хлоридные частные системы описаны в гл. 2. Здесь будут рассмотрены лишь нитратные и нитратнохлоридные системы.

Натриевая селитра обладает высокой растворимостью в воде при всех температурах существования растворов (рис. 82). При  $-17,7^\circ$  (криогидрат) ее растворимость составляет 38%, а при  $150^\circ$  достигает 73,7%. По мере приближения к температуре плавления  $\text{NaNO}_3$  ( $309^\circ$ ) растворимость ее приближается к 100%.

Поведение  $\text{KNO}_3$  в водных растворах напоминает поведение натриевой селитры, но есть и различия. Так, при низких температурах растворимость  $\text{KNO}_3$  сравнительно невысока и криогидратная точка в системе  $\text{KNO}_3\text{—H}_2\text{O}$  отвечает содержанию 10%  $\text{KNO}_3$  и температуре  $-2,9^\circ$ . При увеличении температуры растворимость  $\text{KNO}_3$  возрастает и даже быстрее, чем растворимость  $\text{NaNO}_3$ . При температуре около  $85^\circ$  мольное отношение соль — вода в бинарных насыщенных растворах  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{KNO}_3$  становится одинаковым, а при более высоких температурах растворимость  $\text{KNO}_3$  в воде выше (рис. 82, б), чем растворимость  $\text{NaNO}_3$  (в единицах мольного отношения).

Система  $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3\text{—H}_2\text{O}$  содержит те же фазы, что и бинарные системы нитрат — вода, и относится к числу простых. Уже говорилось, что в тройных водно-солевых системах с общим ионом обычно должно наблюдаться взаимное высаливание одной соли другой, и это подтверждалось на примере системы  $\text{KCl—NaCl—H}_2\text{O}$ . Наличие всаливания в системах с  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ( $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—Li}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ ) объяснялось комплексобразованием.

В рассматриваемой системе в интервале температур от  $5^\circ$  и почти до  $100^\circ$  наблюдается всаливание (табл. 30), т. е. присутствие одного нитрата увеличивает растворимость другого (по отношению к постоянному количеству растворителя). Так, в насыщенном растворе  $\text{NaNO}_3$  растворимость  $\text{KNO}_3$  выше, чем в чистой воде, на 7,5% при  $5^\circ$ , на 18,7% — при  $25^\circ$ , на 6% — при  $50^\circ$  и лишь при  $100^\circ$  наблюдается высаливание 11,5%  $\text{KNO}_3$  (все проценты относительные). С другой стороны, в насыщенных растворах  $\text{KNO}_3$  растворимость  $\text{NaNO}_3$  выше по сравнению с растворимостью в воде на 7,6; 9,7; 18 и 32,6% соответственно при 5, 25, 50 и  $100^\circ$ .

Все это свидетельствует о наличии специфического физико-химического взаимодействия между нитратами натрия и калия в вод-

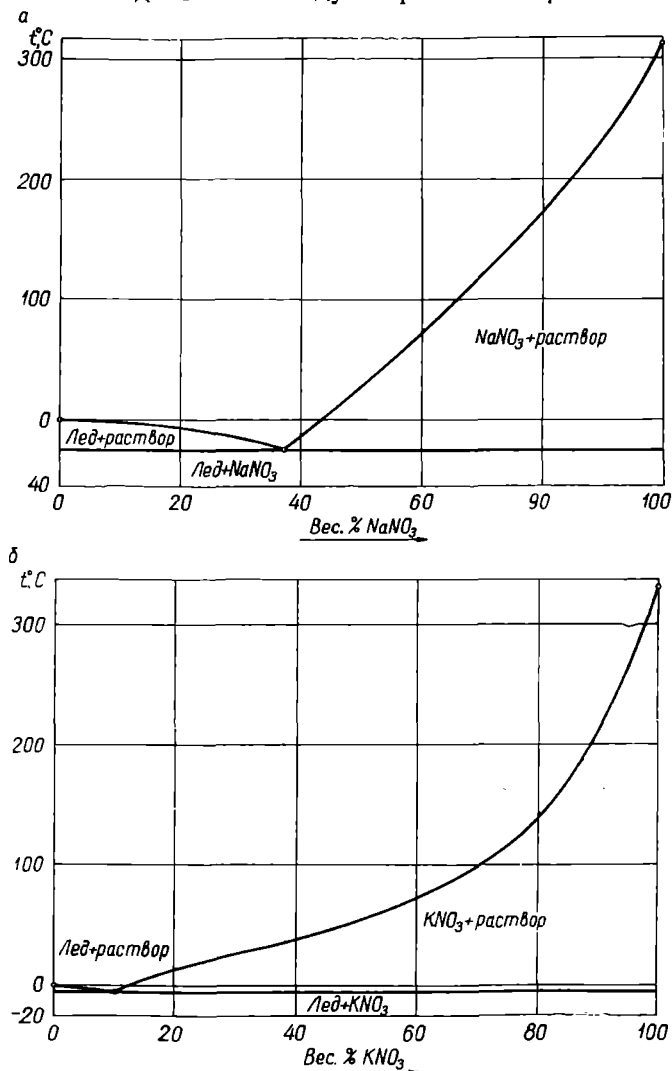


Рис. 82. Системы  $\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  (а) и  $\text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  (б).

ных растворах, которое, вероятно, объясняется электростатическим взаимодействием между распределенными в растворе ионами, что приводит к образованию ионных пар, тройников, квадруплей и т. п. Такие процессы ионной ассоциации формально можно рассматривать как комплексообразование.

Таблица 30

Составы насыщенных растворов в системе  $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$

Концентрация солей, г/100 г воды				Координаты фигура- тивных точек на фа- зовой диаграмме			Равновесные фазы
NaCl	KCl	NaNO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>	$x^*$	$y^*$	$i$	
<i>Температура 5°C</i>							
35,74	—	—	—	0	0	2,800	NaCl
—	29,76	—	—	1	0	3,360	KCl
—	—	76,3	—	0	1	1,310	NaNO <sub>3</sub>
—	—	—	16,83	0,736	0,840	5,94	KNO <sub>3</sub>
27,6	—	41,7	—	0	0,602	1,442	NaCl, NaNO <sub>3</sub>
—	29,87	—	10,14	0,931	0,212	2,495	KCl, KNO <sub>3</sub>
31,50	10,40	—	—	0,248	0	2,385	NaCl, KCl
—	—	82,10	18,1	0,133	0,971	0,998	KNO <sub>3</sub> , NaNO <sub>3</sub>
29,1	—	44,3	14,0	0,118	0,642	1,141	NaCl, NaNO <sub>3</sub> , KNO <sub>3</sub>
38,5	0,64	—	20,7	0,265	0,292	1,660	NaCl, KCl, KNO <sub>3</sub>
<i>Температура 25°C</i>							
36,04	—	—	—	0	0	2,775	NaCl
—	35,98	—	—	1	0	2,780	KCl
—	—	91,86	—	0	1	1,088	NaNO <sub>3</sub>
—	—	—	38,85	0,736	0,840	2,575	KNO <sub>3</sub>
23,62	—	58	—	0	0,711	1,224	NaNO <sub>3</sub> , NaCl
29,62	16,45	—	—	0,357	0	2,168	NaCl, KCl
—	34,92	—	22,79	0,896	0,322	1,732	KCl, KNO <sub>3</sub>
—	—	100,90	46,15	0,231	0,950	0,680	NaNO <sub>3</sub> , KNO <sub>3</sub>
23,8	—	64	41,2	0,235	0,764	0,775	NaCl, NaNO <sub>3</sub> , KNO <sub>3</sub>
41,5	—	—	40,3	0,362	0,414	1,222	NaCl, KCl, KNO <sub>3</sub>
<i>Температура 50°C</i>							
36,72	—	—	—	0	0	2,721	NaCl
—	42,80	—	—	1	0	2,335	KCl
—	—	114,1	—	0	1	0,876	NaNO <sub>3</sub>
—	—	—	85,10	0,736	0,840	1,175	KNO <sub>3</sub>
20,5	—	84,8	—	0	0,805	0,949	NaCl, NaNO <sub>3</sub>
28,35	23,09	—	—	0,450	0	1,945	NaCl, KCl
—	38,75	—	52,54	0,846	0,484	1,095	KCl, KNO <sub>3</sub>
—	—	134,9	90,2	0,296	0,935	0,444	NaNO <sub>3</sub> , KNO <sub>3</sub>
12,2	—	110,7	82,2	0,295	0,976	0,487	NaCl, NaNO <sub>3</sub> , KNO <sub>3</sub>
59,9	—	6,1	100,9	0,382	0,480	0,731	NaCl, KCl, KNO <sub>3</sub>

Продолжение таблицы 30

Температура 100°C							
39,2	—	—	—	0	0	2,550	NaCl
—	56	—	—	1	0	1,785	KCl
—	—	176	—	0	1	0,568	NaNO <sub>3</sub>
—	—	—	246	0,736	0,840	0,406	KNO <sub>3</sub>
19,2	—	158	—	0	0,917	0,564	NaCl, NaNO <sub>3</sub>
27,3	36,2	—	—	0,570	0	1,574	NaCl, KCl
—	41,6	—	199	0,782	0,691	0,415	KCl, KNO <sub>3</sub>
—	—	233,6	218	0,355	0,922	0,221	KNO <sub>3</sub> , NaNO <sub>3</sub>
6,5	—	207,5	194,6	0,351	0,909	0,235	NaCl, NaNO <sub>3</sub> , KNO <sub>3</sub>
35,9	—	47	192,2	0,515	0,760	0,364	NaCl, KCl, KNO <sub>3</sub>

Системы NaCl—NaNO<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O и KCl—KNO<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O являются простыми, причем при низкой температуре хлориды обладают сильным высаливающим действием по отношению к нитратам, тогда как высаливающее действие нитратов по отношению к хлоридам выражено очень слабо. При высокой температуре соотношение обратное.

Система Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>—H<sub>2</sub>O содержит пять равноправных компонентов (4 соли и вода), но благодаря реакции обменного разложения (58) только три соли могут быть названы как независимые компоненты. Следовательно, любая из четырех солей в рассматриваемой системе может быть объявлена «лишним», или зависимым компонентом, и состав ее должен быть выражен через содержания тех солей, которые выбраны в качестве независимых компонентов системы. Практически удобнее KNO<sub>3</sub> считать зависимым компонентом. Записываем уравнение материального баланса для 1 г-эквивалента (1 моля) KNO<sub>3</sub> в соответствии с реакцией (58):



В системе Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>—H<sub>2</sub>O вводим следующие весовые барицентрические координаты:

$$\left. \begin{aligned} x^* &= \frac{m_{KCl}^*}{m_{\Sigma}} \\ y^* &= \frac{m_{NaNO_3}^*}{m_{\Sigma}} \\ z^* &= \frac{m_{NaCl}^*}{m_{\Sigma}} \\ i &= \frac{m_{H_2O}}{m_{\Sigma}} \end{aligned} \right\} \quad (60)$$



где  $m_{\text{KCl}}^*$ ,  $m_{\text{NaNO}_3}^*$ ,  $m_{\text{NaCl}}^*$ ,  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  — формальные весовые количества (массы) соответственно компонентов  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , однозначно представляющие некоторый состав в системе.

Принимаем во внимание:

$$m_{\Sigma} = m_{\text{KCl}} + m_{\text{NaCl}} + m_{\text{NaNO}_3} + m_{\text{KNO}_3}, \quad (61)$$

где  $m_{\text{KCl}}$  и т. д. — массы  $\text{KCl}$  и т. п. компонентов, выражающих аналитический состав системы.

Между массами  $m_{\text{KCl}}$  и  $m_{\text{KCl}}^*$  и т. д. та разница, что последние не всегда могут быть представлены как физически реальные величины и получаются формально из уравнения (58) после замены  $m_{\text{KNO}_3}$  на сумму некоторых масс  $m'_{\text{KCl}}$ ,  $m'_{\text{NaNO}_3}$  и  $m'_{\text{NaCl}}$ , вычисляемых стехиометрически:

$$m_{\text{KNO}_3} = m'_{\text{KCl}} + m'_{\text{NaNO}_3} + m'_{\text{NaCl}}. \quad (62)$$

Полученные величины  $m'_{\text{KCl}}$  и т. д. могут быть и отрицательными (но не все сразу).

В таком случае устанавливаем следующую связь между формальными и аналитическими массами независимых компонентов:

$$\left. \begin{aligned} m_{\text{KCl}}^* &= m_{\text{KCl}} + m'_{\text{KCl}}, \\ m_{\text{NaNO}_3}^* &= m_{\text{NaNO}_3} + m'_{\text{NaNO}_3}, \\ m_{\text{NaCl}}^* &= m_{\text{NaCl}} + m'_{\text{NaCl}}. \end{aligned} \right\} \quad (63)$$

Воспользуемся формулой (60) для вычисления координат фигуративной точки  $\text{KNO}_3$  (точка  $D$  на диаграмме составов, рис. 83). Обращаем внимание, что если сопоставить уравнения (59) и (62), то будем иметь:

$$\left. \begin{aligned} (m'_{\text{KCl}})_D &= M_{\text{KCl}}, \\ (m'_{\text{NaNO}_3})_D &= M_{\text{NaNO}_3}, \\ (m'_{\text{NaCl}})_D &= -M_{\text{NaCl}}. \end{aligned} \right\} \quad (64)$$

Поскольку рассматривается чистая соль  $\text{KNO}_3$ , то аналитические содержания солей в точке  $D$  равны нулю, т. е.:

$$\left. \begin{aligned} (m_{\text{KCl}})_D &= 0, \\ (m_{\text{NaNO}_3})_D &= 0, \\ (m_{\text{NaCl}})_D &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (65)$$

Найденные из уравнений (64) и (65) величины подставляем в (63), а затем в (60—61) и получаем:

$$(m_{\Sigma})_D = (m_{\text{KNO}_3})_D = M_{\text{KNO}_3},$$

$$\left. \begin{aligned} x_D^* &= \frac{M_{\text{KCl}}}{M_{\text{KNO}_3}} = \frac{74,56}{101,1} = 0,736, \\ y_D^* &= \frac{M_{\text{NaNO}_3}}{M_{\text{KNO}_3}} = \frac{85,0}{101,1} = 0,840, \\ z_D^* &= -\frac{M_{\text{NaCl}}}{M_{\text{KNO}_3}} = -\frac{58,45}{101,1} = -0,576. \\ i_D &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (66)$$

Зная координаты точки  $D$ , можно заменить выражение (62) более удобным:

$$\left. \begin{aligned} m'_{\text{KCl}} &= m_{\text{KNO}_3} \cdot x_D^*, \\ m'_{\text{NaNO}_3} &= m_{\text{KNO}_3} \cdot y_D^*, \\ m'_{\text{NaCl}} &= m_{\text{KNO}_3} \cdot z_D^*. \end{aligned} \right\} \quad (67)$$

Используя (67), (63) и (60), можно вычислить барицентрические координаты любых составов в системе  $\text{Na}^+\text{K}^+\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ — $\text{H}_2\text{O}$  и построить фазовую диаграмму аналогично тому, как это делается при рассмотрении системы  $\text{K}^+\text{Mg}^{++}\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$ — $\text{H}_2\text{O}$ .

Проекция диаграммы составов с весовой барицентричностью изображены на рис. 83.

В системе (рис. 83) при температурах выше  $0^\circ$  известны лишь 4 твердые фазы —  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{KNO}_3$  и, следовательно, на фазовой диаграмме имеются 4 поля кристаллизации солей. Если солевые компоненты системы группировать попарно, то можем получить устойчивые или неустойчивые солевые пары. Очевидно, все солевые пары, имеющие общие катионы или анионы, всегда устойчивы, если в системе отсутствует комплексобразование (образование двойных солей). Геометрический признак устойчивости солевых пар — наличие общей границы между полями кристаллизации соответствующих солей. Следовательно, каждая пара перечисленных ниже полей кристаллизации солей с попарно общим ионом должна иметь общую границу на фазовой диаграмме:

$\text{KCl}$ — $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaCl}$ — $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ — $\text{KNO}_3$  и  $\text{KNO}_3$ — $\text{KCl}$ .

В теории солевых равновесий устойчивые сочетания солей называют стабильными, а неустойчивые — нестабильными. При этом считается, что стабильными солевыми парами являются только те, поля кристаллизации которых имеют общую границу (хотя бы точечную).

Наибольшее значение вопрос о существовании стабильных солевых пар приобретает в отношении разноионных солей, например  $\text{NaNO}_3$ — $\text{KCl}$  и  $\text{KNO}_3$ — $\text{NaCl}$ .

В принципе не исключается, что обе возможные в системе разноионные пары стабильны. Это означает, что у четырех полей

кристаллизации может существовать общая точка, т. е. некоторый раствор, насыщенный одновременно четырьмя солями. Производя расчет по правилу фаз Гиббса, находим, что такое равновесие, если оно возможно, является неинвариантным (4 компонента, 6 фаз). Эта точка, если она существует, называется инверсионной.

Очевидно, инверсионная точка возможна лишь при какой-то одной температуре, так как иначе рассматриваемое равновесие не было бы неинвариантным. При всех остальных температурах из двух возможных в четырехкомпонентной водно-солевой взаимной системе разноионных пар лишь одна стабильная (другая — нестабильная).

Возможность предсказания стабильных солевых пар имеет большое практическое значение. В безводных взаимных солевых системах предсказание стабильных солевых пар основывается на термохимическом правиле И. А. Каблукова, которое экспериментально было подтверждено в многочисленных работах советских физико-химиков А. Г. Бергмана, В. П. Радищева и др. и теоретически обосновано в ряде работ Н. К. Воскресенской. Правило И. А. Каблукова состоит в утверждении, что стабильной является такая разноионная солевая пара, образованию которой из компонентов противопоставленной ей солевой пары отвечает экзотермическая реакция при стандартных условиях (т. е. при  $25^{\circ}\text{C}$ ).

Если воспользоваться правилом И. А. Каблукова применительно к системе  $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ , не учитывая воду, то в направлении протекания реакции (58) слева направо получаем следующую величину

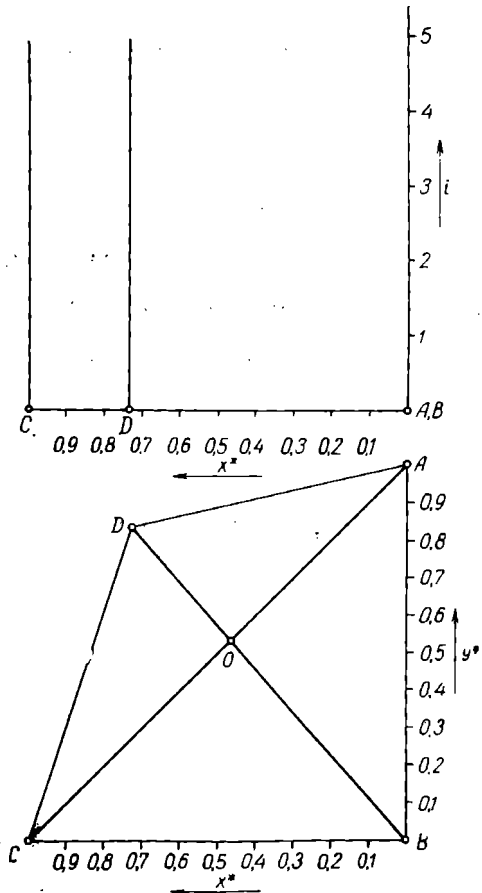


Рис. 83. Диаграмма составов с весовым масштабом барицентричности системы  $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ .

стандартного теплового эффекта:

$$\begin{aligned} \Delta H_0^0 &= \Delta H_{\text{NaCl}}^0 + \Delta H_{\text{KNO}_3}^0 - \Delta H_{\text{KCl}}^0 - \Delta H_{\text{NaNO}_3}^0 = \\ &= (-410,9) + (-492,71) - (-435,85) - (-466,5) = - \\ &= -0,26 \text{ кдж/моль.} \end{aligned}$$

Найденная величина стандартного теплового эффекта ( $-0,26$  кдж/моль) настолько мала, что нельзя поручиться даже за ее знак, поскольку все энтальпии измеряются с погрешностью. Таким образом, применительно к рассматриваемой системе правило И. А. Каблукова воспользоваться не удается.

Другой способ отыскания стабильной солевой пары в водно-солевых взаимных системах предложен Вант-Гоффом и Рейхером и описан в литературе. Он основывается на теории идеальных электролитов. По этой теории протеканию реакции в растворах



должно отвечать неравенство

$$C_{AX}^0 \cdot C_{BY}^0 > C_{AY}^0 \cdot C_{BX}^0, \quad (69)$$

где  $C_{AX}^0$ ,  $C_{BY}^0$ ,  $C_{AY}^0$ ,  $C_{BX}^0$  — молярные растворимости солей  $AX$ ,  $BY$  и т. д. в чистой воде.

Условию (69) можно придать другую форму, если ввести величину  $k$  согласно формуле

$$k = \frac{C_{AX}^0 \cdot C_{BY}^0}{C_{AY}^0 \cdot C_{BX}^0}. \quad (70)$$

Очевидно, неравенство (69) эквивалентно неравенству

$$k > 1. \quad (71)$$

Другими словами, если справедливо неравенство (71), то стабильной парой является  $(AY + BX)$  и нестабильной — пара  $(AX + BY)$ .

Из сравнения произведения растворимостей разноионных пар (табл. 31) следует, что в интервале температур  $5-100^\circ$  соотношение между произведениями растворимостей меняется на противоположное, так как при низких температурах  $k > 1$ , а при  $100^\circ$   $k < 1$ . Значение  $k = 1$  достигается около  $93^\circ$ , что при условии справедливости правила Вант-Гоффа — Рейхера означало бы наличие инверсионной точки в системе  $\text{Na}^+ \cdot \text{K}^+ / \text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  при  $93^\circ$ . При температурах ниже  $93^\circ$  стабильной должна быть пара  $(\text{KNO}_3 + \text{NaCl})$ , а выше  $93^\circ$  — пара  $(\text{KCl} + \text{NaNO}_3)$ . В действительности же при всех исследованных температурах в рассматриваемой системе инверсионная точка отсутствует, и при всех температурах от 0 до  $100^\circ$

Таблица 31

Значение величины молярной растворимости компонентов системы  $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$

Температура, °C	Растворимость, моль/100 молей воды				$C_1 \cdot C_2$	$C_3 \cdot C_4$	$k = \frac{C_1 \cdot C_2}{C_3 \cdot C_4}$
	$C_{\text{NaNO}_3} = C_1$	$C_{\text{KCl}} = C_2$	$C_{\text{NaCl}} = C_3$	$C_{\text{KNO}_3} = C_4$			
5°	16,2	7,15	11,0	3,0	115,6	33,0	3,51
25°	19,4	8,7	11,1	6,7	169,0	74,9	2,26
75°	30,1	12,0	11,7	27,3	362,0	319,0	1,13
90°	34,3	12,9	12,2	36,5	445,0	436,0	1,02
100°	37,4	13,6	12,0	43,4	505,0	526,0	0,96

имеется одна стабильная пара —  $(\text{NaCl} + \text{KNO}_3)$ . Отсюда следует, что правила И. А. Каблукова и Ваит-Гоффа — Рейхера применимы далеко не ко всем водно-солевым взаимным системам, что объясняется невыполнением допущений, положенных в основу указанных правил, например допущения об идеальности растворов. В частности, отсутствие идеальности в системе  $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  наглядно проявляется в наличии всаливания нитратов друг другом, о чем говорилось выше. Таким образом, наиболее достоверную информацию в системе  $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  можно получить лишь на основе экспериментального исследования фазовых равновесий в указанной системе.

Изотермы 5, 25, 50 и 100° системы  $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  на диаграммах с эквимольной барицентричностью приводятся в ряде руководств. На рис. 84 они построены с использованием диаграммы составов с весовой барицентричностью.

Важными элементами фазовых диаграмм взаимных систем являются диагонали. Согласно правилу соединительной прямой, диагонали изображают фазовое состояние системы при постепенном добавлении к одной соли произвольных количеств другой соли с отличными от первой катионом и анионом (разноионная соль). Так, диагональ  $BD$  изображает смеси  $\text{NaCl}$  (точка  $B$ ) с  $\text{KNO}_3$  (точка  $D$ ), а диагональ  $AC$  — смеси  $\text{NaNO}_3$  (точка  $A$ ) с  $\text{KCl}$  (точка  $C$ ). Из рис. 84 видно, что стабильная солевая пара в системе  $\text{NaCl}$  и  $\text{KNO}_3$ , так как на участке  $E_1E_2$  поля кристаллизации  $\text{NaCl}$  и  $\text{KNO}_3$  имеют общую границу. Однако существенно отметить, что диагональ  $BD$  не пересекает границу полей кристаллизации  $\text{NaCl}$  и  $\text{KNO}_3$  при температурах выше 25°. Это означает, что при определенном соотношении между количествами  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  возможна

реакция с образованием  $KCl$  (диагональ  $BD$  при  $50^\circ$  и  $100^\circ$  пересекает участки поля  $KCl$ ) и раствора, т. е. реакция (58) протекает в обратном направлении. Поэтому говорят, что диагональ  $BD$  нестабильна. Очевидно, диагональ  $AC$ , соединяющая фигуративные

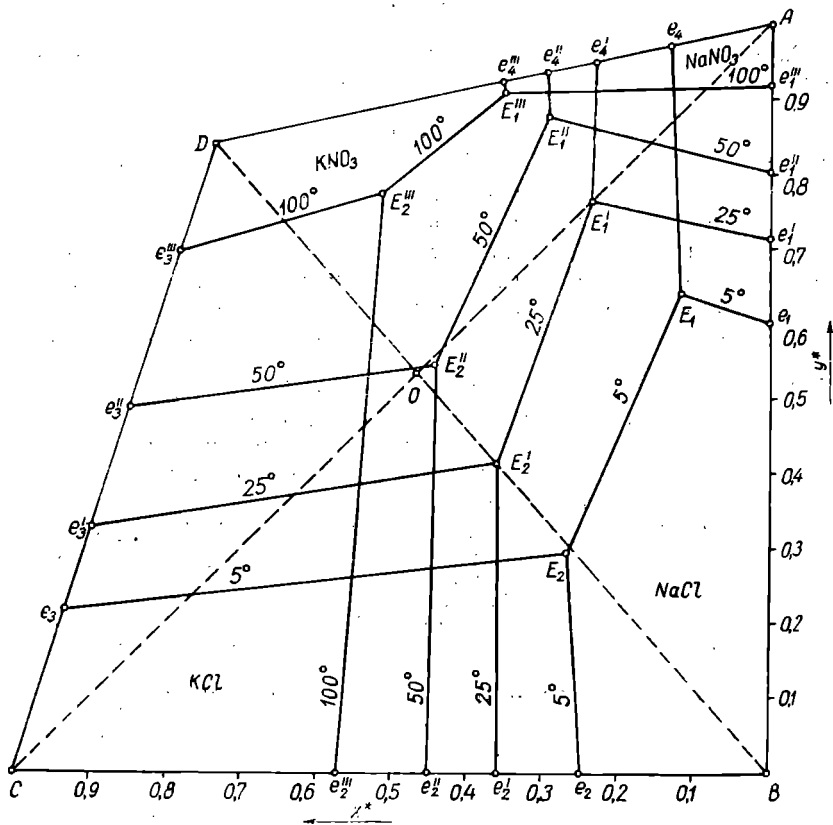


Рис. 84. Изотермы  $5^\circ$ ,  $25^\circ$ ,  $50^\circ$ ,  $100^\circ$  системы  $Na^+, K^+/Cl^-, NO_3^- - H_2O$  на диаграмме с весовой барицентричностью.

точки компонентов нестабильной разноионной пары, в принципе не может быть стабильной, так как поля кристаллизации компонентов нестабильной пары не имеют общей границы, они разделены еще каким-то полем, через которое рассматриваемая диагональ непременно проходит. Последнее будет означать протекание химической реакции.

Таким образом, хотя в системе  $Na^+, K^+/Cl^-, NO_3^- - H_2O$  существует стабильная разноионная пара, стабильные диагонали отсутствуют, что позволяет осуществлять реакцию (58) не только в пря-

мом, но и в обратном направлении. Согласно классификации А. Г. Бергмана, такие системы следует называть «обратимо-взаимными». При температурах ниже  $25^\circ$  система является «необратимо-взаимной», так как в этих условиях диагональ  $BD$  становится стабильной и реакция (58) в обратном направлении протекать не может.

Сравнение изотерм при  $5$  и  $100^\circ$  позволяет констатировать сильное расширение поля  $\text{NaCl}$  при  $100^\circ$  и сужение его при  $5^\circ$ , тогда как поле  $\text{KNO}_3$  расширяется при низких температурах. Следовательно, для кристаллизации  $\text{NaCl}$  облегчаются условия при высокой температуре, а для кристаллизации  $\text{KNO}_3$  — при низкой.

Графические расчеты получения  $\text{KNO}_3$  конверсионным методом. Если смешивать  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{KCl}$  с некоторой добавкой воды, то при  $5^\circ\text{C}$  (см. рис. 84) конверсионная точка  $O$  системы оказывается в глубине поля кристаллизации  $\text{KNO}_3$  ( $De_3E_2E_1e_4$ ), что свидетельствует о возможности получения  $\text{KNO}_3$  путем смешивания  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{KCl}$  при низких температурах. Однако таким путем процесс конверсии не осуществляют из-за того, что опасаются неполного растворения кристалликов  $\text{KCl}$  и  $\text{NaNO}_3$  и в связи с этим сильного загрязнения образующегося  $\text{KNO}_3$  исходными солями, что совершенно недопустимо.

Поэтому более целесообразен процесс, основанный на осуществлении обменного разложения при  $100^\circ$ . На изотерме  $100^\circ$  (рис. 85) большая часть диагонали  $AC$ , в том числе и точка  $O$ , лежит в поле кристаллизации  $\text{NaCl}$   $Be'_1E'_2E'_1e'_1$ . Следовательно, проводя обменное разложение при  $100^\circ$ , имеем возможность получить кристаллический  $\text{NaCl}$ , являющийся отходом производства, к чистоте которого не предъявляется жестких требований. После отделения кристаллов  $\text{NaCl}$  от маточного щелока к последнему добавляют определяемое по расчету количество воды и производят охлаждение его до возможно более низкой температуры, например  $5^\circ$ . При этом фигуративная точка разбавленного маточного раствора (например,  $Q'_1$ ,  $M'_1$  или  $P'_1$  на рис. 85) оказывается внутри поля  $De_3E_2E_1e_4$  — поля кристаллизации  $\text{KNO}_3$ .

Построив горизонтальные проекции лучей кристаллизации  $DQ_1$ ,  $DM_1$  и  $DP_1$  и продолжив их почти до самой границы  $e_3E_2E_1e_4$  поля  $\text{KNO}_3$ , определяем составы возможных маточных растворов  $Q_2$ ,  $M_2$  или  $P_2$ . После отделения  $\text{KNO}_3$  маточные растворы  $Q_2$ ,  $M_2$  или  $P_2$  смешиваются с эквимольной смесью  $O$ , в результате чего получаются соответственно составы  $Q_3$ ,  $M_3$  или  $P_3$ , лежащие на пересечении лучей смещения  $OQ_2$ ,  $OM_2$  или  $OP_2$  с соответствующими лучами кристаллизации  $\text{NaCl}$ — $BQ_1$ ,  $BM_1$  или  $BP_1$ . Следовательно, точки  $Q_3$ ,  $M_3$  и  $P_3$  представляют собой конверсионные точки различных вариантов процесса получения  $\text{KNO}_3$ . После подогрева составов  $Q_3$ ,  $M_3$  и  $P_3$  достигается полное растворение исходных солей  $\text{KCl}$  и  $\text{NaNO}_3$ , так как в системе имеется избыточное количество





ным щелокам замыкается во всех трех вариантах процесса. Путь, проходимый фигуративными точками маточных растворов на горизонтальной проекции диаграммы, изображается треугольниками I, II, III в зависимости от первоначального избытка  $\text{NaNO}_3$  по отношению к  $\text{KCl}$  против стехиометрически необходимого количества. На водной проекции циклы I, II и III изображаются соответственно замкнутыми ломаными  $M_1M'_1M_2M_3M'_3$  или  $P_1P'_1P_2P_3P'_3$ , или  $Q_1Q'_1Q_2Q_3Q'_3$ .

Если избыток  $\text{NaNO}_3$  незначителен, то исходный состав изображается точкой  $q$ , и после оборота маточников получаем цикл III ( $qQ_1Q'_1Q_2Q_3Q'_3$ ). При большем избытке имеем цикл I ( $mM_1M'_1M_2M_3M'_3$ ), а при еще большем избытке — цикл II ( $pP_1P'_1P_2P_3P'_3$ ).

Ниже приводятся результаты количественных расчетов указанных трех вариантов с целью выбора оптимального.

В общем случае для отыскания оптимального технологического режима задается функция производственных затрат:

$$C = C_1 \cdot V + C_2 m + C_3,$$

где  $C_1$  — стоимость упарки 1 т пара из щелоков на 1 т  $\text{KNO}_3$ ;

$C_2$  — стоимость переработки (фильтрации, кристаллизации и т. п.) 1 т щелоков (на 1 т  $\text{KNO}_3$ );

$C_3$  — прочие затраты (на 1 т  $\text{KNO}_3$ );

$V$  — объем упарки (т пара на 1 т  $\text{KNO}_3$ );

$m$  — количество оборотных маточных щелоков (т на 1 т  $\text{KNO}_3$ ).

Оптимальным считается такой технологический режим, который обеспечивает минимум функции затрат  $C$ .

По диаграмме (см. рис. 85) определяем состав производственных растворов при разных вариантах процесса (при разных циклах щелоков), используя и горизонтальную (солевую), и вертикальную (водную) проекции диаграммы с графической интерполяцией поля насыщения  $\text{KNO}_3$  прямыми линиями. Координаты точек, участвующих в технологических расчетах, приведены в табл. 32. Детально выписаны все расчетные формулы лишь для I цикла, но они распространяются и на остальные совершенно автоматически. Для упрощения расчетов потери маточного щелока с влажными кристаллами  $\text{KNO}_3$  и  $\text{NaCl}$  игнорируются. При необходимости они могут быть учтены заменой точек  $B$  и  $D$  в соответствующих формулах точками, изображающими влажные кристаллы  $\text{NaCl}$  и  $\text{KNO}_3$ .

Расчет ведется на 1 т 100%-ного  $\text{KNO}_3$ .

Вес солей в маточном щелоке  $M_2$ :

$$m_{M_2} = m_{\text{KNO}_3} \cdot \frac{DM_1}{M_1M_2} = 1000 \frac{0,736 - 0,515}{0,515 - 0,150} = 605 \text{ кг.}$$

Содержание воды в щелоке  $M_2$ :

$$h_{M_2} = m_{M_2} \cdot i_{M_2} = 605 \cdot 1,350 = 817 \text{ кг.}$$

Таблица 32

Координаты технологических растворов на фазовой диаграмме системы  
K', Na/Cl', NO<sub>3</sub>' — H<sub>2</sub>O

Номер цикла	Номер точки от начала цикла и их координаты												
	1 (M <sub>1</sub> , P <sub>1</sub> , Q <sub>1</sub> )				2 (M <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> , Q <sub>2</sub> )			3 (M <sub>3</sub> , P <sub>3</sub> , Q <sub>3</sub> )				4 (m, p, q)	
	x*	y*	i	i'	x*	y*	i	x*	y*	i	i'	x*	y*
I	0,515	0,760	0,364	0,508	0,150	0,627	1,350	0,380	0,560	0,374	0,268	0,404	0,596
II	0,410	0,852	0,280	0,710	0,152	0,862	1,270	0,327	0,680	0,570	0,225	0,325	0,675
III	0,525	0,658	0,570	0,690	0,236	0,411	1,640	0,395	0,494	0,510	0,420	0,448	0,552

Вес поступающей эквимольной смеси O:

$$m_{O_1} = m_{M_2} \cdot \frac{M_3 M_2}{OM_3} = 605 \frac{0,380 - 0,150}{0,468 - 0,380} = 1578 \text{ кг.}$$

Общий вес солевых компонентов в точке M<sub>3</sub>:

$$m_{M_3} = m_{M_2} + m_{O_1} = 605 + 1578 = 2183 \text{ кг.}$$

Общий вес щелока M<sub>3</sub> (вместе с водой): 2183 (1 + 0,374) = 3021 кг.

При переходе от M<sub>3</sub> к M'<sub>3</sub> необходимо выпарить воды:

$$\Delta h_{M'_3} = m_{M_3} (i_{M_3} - i_{M'_3}) = 2183 (0,374 - 0,268) = 232 \text{ кг.}$$

Остается воды в системе:

$$h_{M'_3} = h_{M_3} - \Delta h_{M'_3} = 817 - 232 = 585 \text{ кг.}$$

Кристаллизуется NaCl:

$$m_{NaCl} = m_{M'_3} \cdot \frac{M_1 M'_3}{M_1 B} = 2183 \frac{0,515 - 0,380}{0,515 - 0} = 573 \text{ кг.}$$

Остается солей в маточном растворе M<sub>1</sub>:

$$m_{M_1} = m_{M'_3} - m_{NaCl} = 2183 - 573 = 1610 \text{ кг.}$$

Необходимо добавить воды перед кристаллизацией KNO<sub>3</sub>:

$$\Delta h_{M_1} = m_{M_1} (i_{M'_1} - i_{M_1}) = 1610 (0,508 - 0,364) = 232 \text{ кг.}$$

Проверка материального баланса по солям:

приход солей  $m_{O_1} = 1578$  кг,

расход солей  $m_{KNO_3} + m_{NaCl} = 1000 + 573 = 1573$  кг,

невязка баланса  $1578 - 1573 = 5$  кг, или 0,32%;

по воде:

приход воды  $\Delta h_{M'_1} = 232$  кг,

расход воды  $\Delta h_{M'_3} = 232$  кг,

невязка баланса  $232 - 232 = 0$  кг.

При расчете других вариантов процесса следует руководствоваться тем, что количество перерабатываемой эквимольной смеси и количество выделяющихся кристаллов  $\text{NaCl}$  в пределах точности графических расчетов должно быть всюду одинаковым.

Цикл II имеет следующие характеристики:

Количество щелока  $P_2$  перед упаркой 4457 кг.

Необходимо выпарить воды 978 кг.

Цикл III:

Количество щелока  $Q_3$  перед упаркой 3500 кг.

Необходимо выпарить воды 208 кг.

Как видно, наименьшим количеством оборотного щелока отличается цикл I (3021 кг), а наименьшим объемом упарки — цикл II (208 кг). В цикле I воды выпаривается лишь небольшим

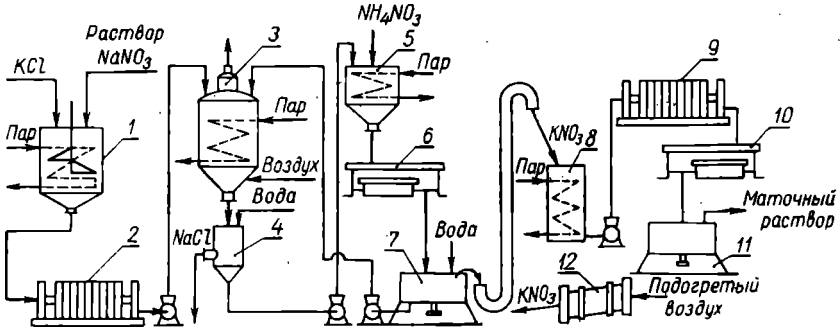


Рис. 86. Схема получения нитрата калия конверсионным методом:

1 — растворитель; 2, 9 — фильтр-пресс; 3 — реактор; 4 — фильтр; 5 — сборник; 6, 10 — кристаллизаторы; 7, 11 — центрифуги; 8 — аппарат для распарки; 12 — сушильный барабан

больше (232 кг), чем в цикле II, и разница в объеме выпариваемой воды всего 24 кг. Разница же в количестве находящихся в обороте щелоков составляет  $3500 - 3021 = 479$  кг, т. е. она в 20 раз больше. Очевидно, стоимость выпарки 24 кг воды меньше, чем переработка дополнительно 479 кг щелока, поэтому вариант I является оптимальным.

Схема получения нитрата калия конверсионным методом. В качестве сырья для получения нитрата калия конверсионным методом обычно применяют нитрит-нитратные щелока, образующиеся при абсорбции выхлопных нитрозных газов раствором соды, а также твердый хлористый калий с содержанием 95—98%  $\text{KCl}$ .

Технологическая схема получения нитрата калия (рис. 86) включает следующие основные операции:

1. Растворение мелкокристаллического хлористого калия в горячем растворе нитрата натрия.

2. Фильтрацию полученного раствора с целью отделения нерастворимых примесей.

3. Обменное разложение между  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{KCl}$  с получением раствора  $\text{KNO}_3$  и осадка поваренной соли:



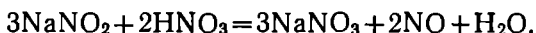
4. Выделение из горячего раствора выпавших кристаллов  $\text{NaCl}$ .

5. Охлаждение полученного раствора с целью кристаллизации нитрата калия (первая кристаллизация).

6. Отделение выпавших кристаллов нитрата калия от маточного раствора и их вторичная перекристаллизация для получения более чистого продукта.

7. Сушку и упаковку полученного нитрата калия.

Нитрит-нитратные щелока, поступающие на обменное разложение, предварительно подвергают инверсии — обработке разбавленной азотной кислотой. При этом происходит превращение (инверсия) нитрита натрия в нитрат по реакции



Средний состав инвертированных растворов нитрата натрия следующий (г/л): 450—500  $\text{NaNO}_3$ ; 4 $\text{NaHCO}_3$  +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 0,2—1  $\text{NaNO}_2$ .

Этот раствор обычно упаривают до содержания 600—700 г/л  $\text{NaNO}_3$  и направляют в растворитель 1 (см. рис. 86), снабженный змеевиком и мешалкой. При температуре раствора 60—70° в растворитель постепенно вводят измельченный хлористый калий. Состав готового раствора следующий (г/л): 300—400  $\text{NaNO}_3$ , 270—300  $\text{KCl}$ . В этом растворе имеется избыток нитрата натрия против стехиометрического количества.

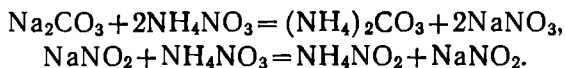
Приготовленный раствор после фильтрации поступает на обменное разложение в стальной реактор 3 периодического действия, снабженный подогревателем.

Процесс конверсии продолжается около 4 часов. По мере упаривания раствора в него добавляют маточные растворы с первой и второй кристаллизации. Поваренная соль, образующаяся при обменном разложении, выделяется из раствора в виде шлама. Для ускорения процесса и предотвращения забивки реактора образующимся осадком поваренной соли в нижнюю часть аппарата подают сжатый воздух. Благодаря интенсивному перемешиванию почти весь осадок поваренной соли находится во взвешенном состоянии. Чтобы уменьшить пенообразование, в реактор добавляют в небольшом количестве минеральное масло.

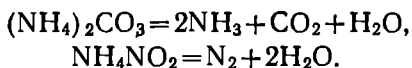
Процесс конверсии заканчивают по достижении плотности раствора в пределах 1,64—1,68 г/см<sup>3</sup>, что отвечает температуре 125—130°. Полученную суспензию фильтруют на центрифуге или тканевом фильтре 4. Осадок поваренной соли промывают на филь-

тре водой, в результате чего содержание нитрата калия в нем снижается до 1—3%. Удаляемый с фильтра осадок поваренной соли можно использовать для технических целей.

Полученный раствор нитрата калия и промывные воды направляют в сборник 5. Чтобы предотвратить кристаллизацию из раствора нитрата калия, температуру в сборнике с помощью парового обогрева поддерживают в пределах 90—105°. Этот раствор содержит до 1000 г/л  $\text{KNO}_3$ , 170 г/л  $\text{NaCl}$  и некоторое количество примесей ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ ). Для удаления примесей в раствор вводят небольшое количество аммиачной селитры; при этом осуществляют следующие реакции:



Нитрит и карбонат аммония — соединения нестойкие и при нагревании легко разлагаются:



Очищенный от примесей горячий раствор нитрата калия поступает на кристаллизацию в кристаллизатор 6, где при охлаждении раствора до 25—30° из него выпадает в осадок  $\text{KNO}_3$  (первая кристаллизация). После отделения маточного раствора и промывки он содержит 94—96%  $\text{KNO}_3$  и до 6%  $\text{NaCl}$ . После сушки такой продукт может быть использован в качестве удобрения.

Чтобы получить более чистый продукт, нитрат калия подвергают перекристаллизации. Маточные щелока, получаемые после первой и повторной кристаллизации, направляют в цикл. Сушку нитрата калия осуществляют в барабанной сушилке 12 горячим воздухом (105—110°).

На получение описанным способом 1 т нитрата калия расходуют 0,93 т  $\text{NaNO}_3$ ; 0,92 т  $\text{KCl}$ ; 0,05 т  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; 11 т пара; 100 м<sup>3</sup> воды; 130 квт · ч электроэнергии.

Нитрат калия может быть получен обменным разложением аммиачной селитры и хлористого калия:

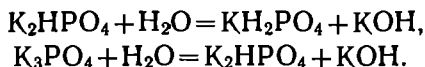


Однако хлористый аммоний — побочный продукт этого метода — как азотное удобрение применяется весьма ограниченно. Кроме того, высокая стоимость исходного сырья ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) повышает себестоимость получаемого таким способом нитрата калия.

### Орто- и метафосфаты калия

Ортофосфаты калия — моно-, ди- и трикалийфосфат — можно получить при нейтрализации ортофосфорной кис-

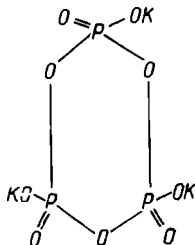
лоты гидроокисью или карбонатом калия. Эти соединения довольно хорошо растворимы в воде. Причем монокалийфосфат растворяется в воде без разложения, а ди- и трикалийфосфаты в водном растворе гидролизуются:



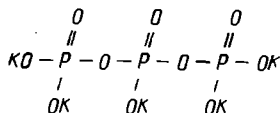
При дегидратации моно- и дикалийфосфатов образуются различные конденсированные (или дегидратированные фосфаты): мета-, полифосфаты и более сложные их комбинации (ячеистые фосфаты).

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.

Согласно этим положениям, структурная формула, например, триметафосфата калия  $\text{K}_3(\text{P}_3\text{O}_9)$  должна иметь следующий вид:



Полифосфаты в принципе могут образовывать бесконечный ряд солей, анионы которых состоят из  $\text{PO}_4$ -тетраэдров, соединенных друг с другом атомами кислорода в неразветвленные 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  $\text{Me}_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ . В соответствии с этим структурная формула, например триполифосфата калия  $\text{K}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})$ , должна иметь следующий вид:



Ячеистые фосфаты содержат значительное число «четвертичных атомов фосфора», которые связаны одинарной связью с дру-

гими атомами фосфора посредством трех атомов кислорода. К ним, например, относятся изополифосфаты, содержащие разветвленные цепные анионы; изометафосфаты, имеющие одно метафосфатное кольцо, связанное с боковыми полифосфатными цепями.

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

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

Термографическими исследованиями было установлено, что дегидратация  $\text{KН}_2\text{PО}_4$  протекает с образованием метафосфата калия при температуре выше  $320^\circ$  по схематическому уравнению



В метафосфате калия, полученном термохимическим разложением монокалийфосфата, часть  $\text{P}_2\text{O}_5$  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 дегидратированного монокалийфосфата получается метафосфат калия, практически нерастворимый 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  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

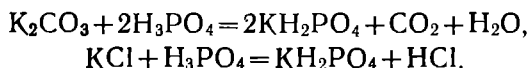
Очевидно, при введении добавок и быстром охлаждении метафосфата калия происходит нарушение степени упорядоченности его структуры, что и приводит к получению водорастворимого продукта. Ортофосфаты и метафосфаты калия пока в качестве удобрений не применяются, так как еще не найдено достаточно экономичного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

Многолетние вегетационные и полевые опыты, проведенные 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 многими сельскохозяйственными культурами. Метафосфат калия представляет предельно концентрированное двойное комплексное удобрение, содержащее 60%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 40%  $\text{K}_2\text{O}$ . Он практически негигроскопичен и не слеживается, 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 KCl и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. В этом методе тонкоизмельченный хлористый калий вдували в реакционную камеру, куда одновременно поступали пары P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с температурой 1000—1050°. Расплавленный метафосфат калия собирали на дне камеры и выпускали в чашу, охлаждаемую водой. Полученный этим методом продукт содержал 58% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 35% K<sub>2</sub>O и 1,8% Cl. Однако исследователи, изучавшие этот метод, встретились с большими трудностями в аппаратурном оформлении процесса.

**Производство метафосфата калия из хлористого калия и фосфорной кислоты.** Проведенные в Советском Союзе под руководством С. И. Вольфовича опыты позволили рекомендовать следующую технологическую схему получения метафосфата калия (рис. 87).

Экстракционная или термическая ортофосфорная кислота с концентрацией 23% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> поступает в смеситель 2, куда через питатель подают хлористый калий. Раствор подогревают до 60—70° и перемешивают; содержание воды в нем 56%. Затем раствор насосом перекачивают в напорный бак, откуда с помощью форсунки б 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°, на выходе из нее — не ниже 350°. Температура на прокалочной тарелке 350—370°. Выходящие из сушилки газы после очистки от пыли охлаждаются в трубчатом теплообменнике 9, где они отдают свое тепло дутью-



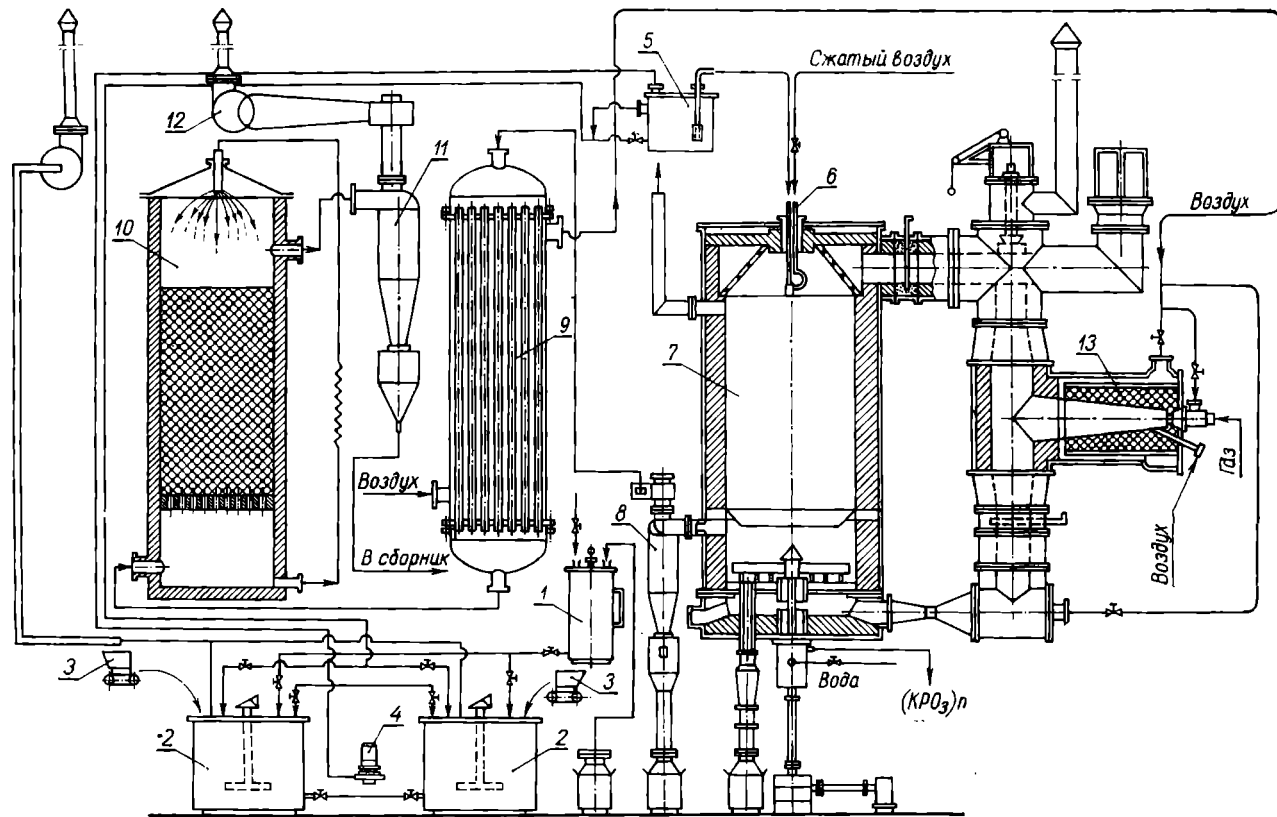


Рис. 87. Схема получения метафосфата калия:

1 — сборник кислоты; 2 — смесители; 3 — бункера; 4 — центробежный насос; 5 — напорный бак; 6 — форсунка; 7 — распылительная сушилка; 8 — циклон; 9 — трубчатый теплообменник; 10 — абсорбер; 11 — мокрый циклон; 12 — вентилятор; 13 — топка.

вому воздуху. После охлаждения из отходящих газов в абсорбере 10 извлекают хлористый водород, затем их выбрасывают в атмосферу. Утилизация хлористого водорода из отходящих газов может быть осуществлена по схемам, описанным в главе III.

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 (табл. 33).

Таблица 33

Основные показатели получения метафосфата калия в распылительной сушилке

Наименование показателей	Значение показателей для видов сырья			
	$K_2CO_3 + H_3PO_4$ (термич.)	$K_2CO_3 + H_3PO_4$ (экстракц.)	$KCl + H_3PO_4$ (термич.)	$KCl + H_3PO_4$ (экстракц.)
Концентрация исходного раствора, %	67	70	56	57
Удельный влагосъем в сушилке, $кг/м^3 \cdot сек$	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Температура газов на входе в сушилку, °C	780	900	850	850
Температура над прокаточной тарелкой, °C	370	390	360	360
Объемный коэффициент теплообмена, $W/м^3 \cdot град$	27,8	39,4	25,5	25,5
Анализ продукта, %:				
$P_2O_5$ общ.	59,7	54,4	59,1	54,3
$P_2O_5$ усв.	59,4	53,1	53,2	47,8
$K_2O$	39,9	39,9	39,5	35,5
$Cl_2$	—	—	0,2	0,3

Из табл. 33 следует, что 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 (рис. 88).

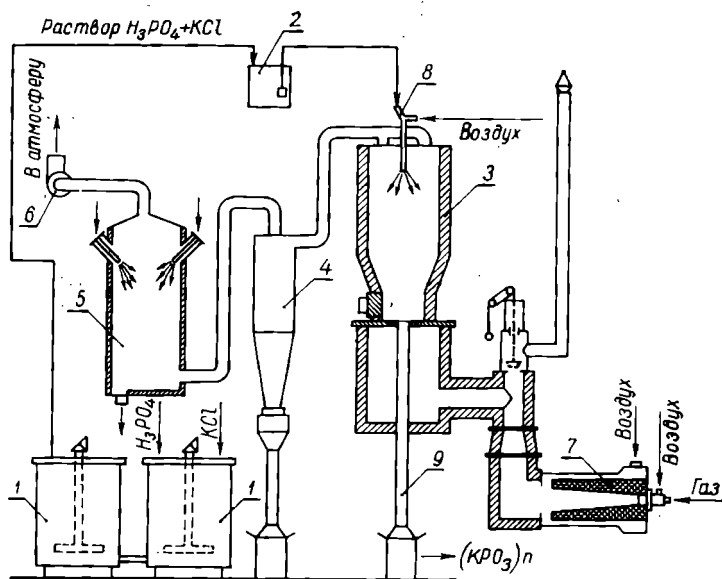


Рис. 88. Схема опытной установки для получения гранулированного метафосфата калия:

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°. 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 плен-

кой раствора, укрупняются и возвращаются снова в слой уже в виде гранул. Готовые гранулы отводятся через течку, находящуюся в центре газораспределительного устройства (табл. 34).

Таблица 34

Основные показатели работы сушилки с кипящим слоем для получения гранулированного метафосфата калия

Наименование показателей	Значение показателей
Удельная производительность по готовому продукту, кг/м <sup>2</sup> ·сек	1,7·10 <sup>-2</sup> —2,0·10 <sup>-2</sup>
Начальная влажность раствора, %	40—70
Температура греющих газов под решеткой, °С	600—750°
Температура в слое, °С	400—550°
Температура отходящих газов, °С	320—360°
Рабочая скорость псевдооживления, м/сек	3,5—4,5
Высота слоя, мм	300—400
Прочность гранул, н/м <sup>2</sup>	225·10 <sup>-4</sup>
Влажность гранул, %	0,2
Анализ продукта, %	
Р <sub>2</sub> O <sub>5</sub> общ.	56—60
K <sub>2</sub> O	38—39
Cl <sub>2</sub>	0,5

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 хлористоводородных 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 (см. главу 6). Использование такого поташа позволит получать достаточно дешевый метафосфат калия.

### Нитрофоска

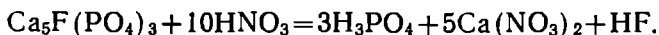
Нитрофоска — комплексное сложное удобрение, содержащее все три главных питательных элемента, соотношение которых зависит от способа получения и может быть различным. Выпускают нитрофоски со следующим соотношением питательных элементов (N : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : K<sub>2</sub>O) : 1 : 0,7 : 1; 1 : 1 : 1; 1 : 1,5 : 1; 1 : 2 : 1; 1 : 1,5 : 1,5.

Фосфор содержится в нитрофоске в виде дикальцийфосфата CaHPO<sub>4</sub> и фосфатов аммония NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, калий — в виде хлорида калия и нитрата калия KNO<sub>3</sub>. Помимо названных соединений азота, в состав нитрофоски входят также хлористый аммоний и NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Общее содержание питательных веществ N + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + K<sub>2</sub>O в нитрофосках 35—50%.

Нитрофоска состоит из кристаллических агрегатов белого цвета, обладает низкой гигроскопичностью и незначительной слеживаемостью. Реакция удобрения нейтральная.

Производство нитрофоски основано на переработке растворов, полученных при азотнокислотной переработке фосфатов.

При взаимодействии природных фосфатов с азотной кислотой получается раствор (вытяжка), содержащий нитрат кальция и свободную фосфорную кислоту:



Производство из этой вытяжки односторонних удобрений (азотных и фосфорных) требует больших эксплуатационных и капитальных затрат. Поэтому азотнокислотную вытяжку обычно перерабатывают в комплексные тройные удобрения.

Соотношение CaO : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в вытяжке зависит от качества фосфатного сырья. Если используется апатитовый концентрат, получают вытяжку с соотношением CaO : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, равным 1,32, а при использовании фосфорита Кара-Таш — с соотношением, равным 1,62. Для получения из этой вытяжки нитрофоски, в которой весь фосфор находился бы в цитратнорастворимой форме (в виде CaHPO<sub>4</sub>), перед нейтрализацией аммиаком соотношение CaO : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в ней должно быть снижено до 0,78, а для получения нитрофоски с содержанием части фосфора в водорастворимой форме это соотношение должно быть снижено еще больше.

Чтобы снизить указанное соотношение, в вытяжку можно ввести фосфорную кислоту, связать избыточный кальций в виде труднорастворимых соединений (например, в виде  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{CaCO}_3$ ) или вывести его из раствора путем вымораживания  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

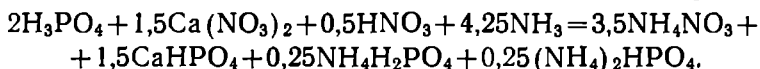
Снизив в азотнокислотной вытяжке соотношение  $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$  до 0,78, полученный раствор нейтрализуют аммиаком, вводят в нейтрализованную пульпу какую-либо соль калия (обычно  $\text{KCl}$ ), гранулируют ее и сушат. Полученное при этом удобрение и называют нитрофоской.

Состав и качество получаемых нитрофосок зависят от методов выделения избыточного кальция из азотнокислотной вытяжки.

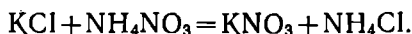
Производство нитрофоски по схеме с вымораживанием избыточного нитрата кальция осуществляется следующим образом.

Раствор, полученный при разложении фосфатов азотной кислотой, охлаждают в кристаллизаторах периодического действия до  $-10^\circ$ . Вымороженные из раствора кристаллы  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  отделяют от маточного раствора на фильтрующих центрифугах. Осадок подвергают дальнейшей переработке с целью получения кальциевой селитры, а маточный раствор нейтрализуют газообразным аммиаком.

Суммарно процесс нейтрализации можно описать уравнением



Полученную пульпу в смесительном шнеке смешивают с хлористым калием, предварительно измельченным до частиц не более 1 мм, откуда она поступает на грануляцию в шнек-гранулятор (рис. 89). Шнек-гранулятор представляет собой металлическое корыто, закрытое сверху крышкой. Внутри корыта со скоростью 30 об/мин вращается вал с лопастями. В шнек-гранулятор добавляют мелкую фракцию нитрофоски (ретур), полученную после рассева готового продукта. Количество добавляемого ретура определяется из расчета снижения влажности гранулируемой пульпы с 14% до 4%, что составляет 10—12 частей ретура на 1 часть готового продукта. Добавленный в пульпу хлористый калий вступает в реакцию обменного разложения:



Образующиеся  $\text{KNO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  также являются компонентами получаемой нитрофоски. Из шнек-гранулятора нитрофоска поступает в барабанную сушилку, где высушивается до содержания влаги 1%. В качестве сушильного агента применяют топочные газы с температурой на входе 250—300°. При более высокой температуре содержащаяся в нитрофоске аммиачная селитра может разлагаться.

Высушенную нитрофоску рассеивают на три фракции. Фракция с размером частиц 1—4 мм представляет готовый продукт. Чтобы уменьшить слеживаемость, его охлаждают воздухом до 30—35° и после упаковки в битумированные мешки отправляют на склад.

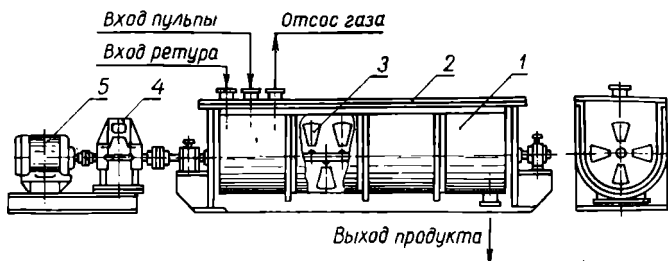


Рис. 89. Шнек-гранулятор:

1 — корпус; 2 — крышка; 3 — вал с лопастями; 4 — редуктор; 5 — электродвигатель.

Мелкую фракцию (менее 1 мм) возвращают в качестве ретура в шнек-гранулятор, а крупную направляют в дробилку.

По описанной схеме можно получать нитрофоски с соотношением  $N : P_2O_5 : K_2O$ , равным 1 : 1 : 1 и 1 : 1,5 : 1,5. При переработке 1 т апатитового концентрата по этой схеме получают 2,5 т нитрофоски, содержащей 48% ( $N + P_2O_5 + K_2O$ ) и 0,94 т  $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ .

При сульфатном способе производства нитрофоски избыточный кальций осаждают из раствора в виде  $CaSO_4$ . Для осаждения кальция можно использовать серную кислоту, сульфаты калия, натрия или аммония. Если с этой целью применять серную кислоту, то технологическая схема производства нитрофоски заключается в следующем. Природный фосфат разлагают азотной кислотой, а затем в пульпу добавляют серную кислоту и подвергают аммонизации. Эти операции осуществляют в нескольких последовательно соединенных реакторах. Из последнего реактора пульпа выходит в виде сметанообразной массы. Ее смешивают с хлористым калием и ретуром и перерабатывают в нитрофоску так же, как было описано выше (табл. 35).

При фосфорнокислотном способе производства нитрофоски в вытяжку, полученную после разложения природных фосфатов азотной кислотой, добавляют фосфорную кислоту — термическую или экстракционную. Изменяя количество вводимой фосфорной кислоты, можно устанавливать любое соотношение  $CaO : P_2O_5$  в растворе. Затем этот раствор нейтрализуют аммиаком и пульпу перерабатывают в нитрофоску рассмотренными выше способами.

Фосфорнокислотным способом можно получить нитрофоску с любым соотношением питательных веществ, причем часть  $P_2O_5$  в этом удобрении находится в водорастворимой форме.

При разложении апатитового концентрата 55%-ной азотной кислотой и добавлении затем в вытяжку 32%-ной фосфорной

Таблица 35

Качество нитрофосок, полученных сульфатным способом

Показатель, %	Соотношение N:P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :K <sub>2</sub> O		
	1:1:1	1:1,5:1,5	1:2:1
Доля растворимой P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	50	50	70
Содержание питательных веществ	35,4	35,6	31,6

Примечание. Сырье — апатит; концентрация кислот: 47% HNO<sub>3</sub>, 92,5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

кислоты получается нитрофоска с отношением N:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:K<sub>2</sub>O=1:1:1 и общим содержанием питательных веществ 49,5%.

Помимо нитрофоски, весьма перспективным комплексным сложным удобрением является нитроаммофоска. Это удобрение получают нейтрализацией аммиаком смеси азотной и фосфорной кислот с последующей грануляцией пульпы после добавки к ней солей калия. Изменяя соотношение азотной и фосфорной кислот в нейтрализуемой смеси, можно получать нитроаммофоски с любым заданным соотношением питательных веществ.

Нитроаммофоски изготовляют также введением в 90%-ный плав аммиачной селитры хлористого калия и фосфатов аммония с последующей грануляцией расплава.

Нитроаммофоски — водорастворимые, безбалластные удобрения; содержание питательных веществ в них превышает 55%.



## ЛИТЕРАТУРА

- Акопов М. Г., Классен В. И., Плаксин И. Н. Обогащение угольной мелочи в гидроксиклонах. М., 1956.
- Александрович Х. М., Павлюченко М. М. Калийные соли Белоруссии, их переработка и использование. Минск, 1966.
- Андреичев А. Н., Нудельман А. Б. Добыча и переработка калийных солей. М., 1960.
- Аносов В. Я., Погодин С. А. Основные начала физико-химического анализа. М., 1947.
- Беляев А. И. Металлургия легких металлов. М., 1954.
- Вайнман Н. М., Арсеньева Л. З. Производство нитрофоски. М., 1954.
- Ван Везер. Фосфор и его соединения. М.—Л., 1962.
- Викторов М. М. Графические расчеты в технологии минеральных веществ. М., 1954.
- Внльянский Я. Е., Банных З. С. Методика расчетов по технологии карналлита. Тр. УНИХИМ. Вып. 2, 1954.
- Вольфович С. И., Логинова А. И. Успехи химии, XVIII, 453 (1949).
- Вольфович С. И. Химия в сельском хозяйстве. М., 1963.
- Вопросы механического обогащения калийных солей. Под ред. А. А. Желнина. М., 1966.
- Вопросы производства калийных удобрений. Под ред. В. В. Вязовой и О. Д. Кашкарова. М., 1964.
- Воскресенская Н. К. Успехи химии, XX, 365 (1951).
- Глембоцкий В. А., Классен В. И., Плаксин И. Н. Флотация. М., 1961.
- Годен А. М. Флотация. М., 1959.
- Деркачев Н. Д. Поташное производство. М., 1932.
- Здановский А. Б., Ляховская Е. И., Шлеймович Э. Э. Справочник по растворимости солевых систем. Т. 1—4. М., 1953—1964.
- Калийные соли и методы их переработки. Под ред. М. М. Павлюченко. Минск, 1963.
- Кашкаров О. Д. Графические расчеты солевых систем. М., 1960.
- Классен В. И., Мокроусов В. А. Введение в теорию флотации. М., 1953.
- Клевке В. А., Поляков Н. Н., Арсеньева Л. З. Технология азотных удобрений. М., 1963.
- Ксензенко В. И., Стасиневич Д. С. Технология брома и иода. М., 1960.
- Лабутин Г. В. Аммиачно-щелочной способ переработки алунита. Сб. трудов ВАМИ, № 42, 1959.
- Лукьянов П. М. История химических промыслов и химических производств России. Т. I, М., 1948.
- Лященко П. В. Гравитационные методы обогащения. М., 1940.
- Марголин И. З. Обогащение углей, неметаллических полезных ископаемых в тяжелых суспензиях. М., 1962.
- Митрофанов С. И. Селективная флотация. М., 1967.
- Музрылев Г. А. Обогащение угля в минеральных суспензиях. М., 1954.
- Набиев М. Н. Азотнокислотная переработка фосфатов. Ташкент, 1957.

- Пестов Н. Е. Физико-химические свойства зернистых и порошкообразных химических продуктов. М., 1947.
- Петров С. С. Обогащение сальвинитовой руды Соликамского месторождения. М., 1938.
- Позин М. Е. Технология минеральных солей. М., 1961.
- Позин М. Е. Технология минеральных удобрений. М., 1965.
- Производство и применение минеральных удобрений. Перевод с англ. под ред. А. В. Петербургского. М., 1965.
- Ребиндер П. А. Физико-химия флотационных процессов. М., 1933.
- Романков П. Г., Рашковская Н. Б. Сушка в кипящем слое. М., 1965.
- Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., 1957.
- Сезерленд К. Л., Уорк И. В. Принципы флотации. М., 1958.
- Справочник по минеральным удобрениям. Под ред. М. В. Катальмова, Л. И. Королева, А. В. Соколова и др. М., 1960.
- Справочник по обогащению полезных ископаемых. Т. 3. М., 1952.
- Стрелец Х. А., Тайц А. Ю., Гуляницкий Б. С. Metallургия магния. М., 1950.
- Сушков А. И., Троицкий И. А., Эйдензон М. А. Metallургия легких металлов. М., 1957.
- Труды совещания по использованию и обогащению калийных солей Белоруссии. Под ред. М. М. Павлюченко. Минск, 1961.
- Химия в сельском хозяйстве. Под ред. Я. В. Пейве и А. В. Петербургского. М., 1964.
- Чириков Ф. В. Агрохимия калия и фосфора. М., 1956.
- Шахпаронов М. И. Введение в молекулярную теорию растворов. М., 1956.
- Эйгелес М. А. Основы флотации несulfидных минералов. М., 1964.
- Эйдензон М. А. Metallургия магния и других легких металлов. М., 1964.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

<b>А</b>	
Абсорбция	
нитрозных газов	226
хлористого водорода	116
Адсорбция селективная	125,131
Азотнокислотное разложение	
фосфатов	253
Активаторы	125
Алунит	10,189
Амниы	
жирные	124,130
Апатитовый концентрат	253

<b>Б</b>	
Барицентрические	
диаграммы	42
координаты	235,238
Беркеит	219
Биотит	8
Бишофит	94
Брикетиrowание	91
Бром	23,108
Бромистое железо	110
Бромкарналлит	92

<b>В</b>	
Вакуум-кристаллизация	60,84
Водное разложение	
карналлита	92
леонита	196
шенита	194
Восстановление селектив-	
ное	186,189
Время индукции	138
Всаливание	
нитратов калия	
и иатрия	229
Высаливание	

метиловым спиртом	188
хлористым магнием	108
Выщелачивание	57

<b>Г</b>	
Газы отходящие	
обезвреживание	116
Галит	22
Галитовые хвосты (от-	
вал)	80,160,164
Галургический метод	
переработки	
кариаллита	92
сильвинита	35
Гидрозакаладка	164
Гидролиз хлоридов	113
Гидросепарация	44,167
Гидротермический метод	210
Гидрохлорирование	120
Гидроциклоны	155
Гигроскопичность	214
Глазерит	10
Глина	19,22
Глинистый шлам	19,143
Графические расчеты	
переработки содово-	
поташных растворов	219
получения хлористо-	
го калия	56
получения сульфата	
калия	190
получения нитрата	
калия	228

<b>Д</b>	
Двойные соли	192
Депрессия глинистых	
шламов	143
Депрессоры	124,139

Диаграммы барицентрические		сульфат	184
с весовым масштабом барицентричности	202,235,238	хлорид	35,123
с «особыми компонентами»	55	Калийные руды	запасы 11
Диаграммы			месторождения 13
Иенеке	236		состав 21
Розебома	42	Калимагнезия	25,185
Схрейнемакерса	55	Карналлит	
Диаграммы		водное разложение	102
растворимости		искусственный	104
(в системах)		месторождения руд	92
NaCl — H <sub>2</sub> O	38	природный	102
KCl — H <sub>2</sub> O	37	свойства	92
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> — H <sub>2</sub> O	191	Катиониты	187
KNO <sub>3</sub> — H <sub>2</sub> O	230	Кизерит	21,192
NaNO <sub>3</sub> — H <sub>2</sub> O	230	Кизеритовый хартзальц	20
KCl — NaCl — H <sub>2</sub> O	42,54	Коагулянт	141
KCl — MgCl <sub>2</sub> — H <sub>2</sub> O	94	Коллекторы	124
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> — MgSO <sub>4</sub> — H <sub>2</sub> O	193	Комплексообразование	229
NaNO <sub>3</sub> — KNO <sub>3</sub> — H <sub>2</sub> O	238	Конверсия	
NaCl — NaNO <sub>3</sub> — H <sub>2</sub> O	238	гидротермическая	211
KCl — KNO <sub>3</sub> — H <sub>2</sub> O	238	нитратов	228
KCl — NaCl — MgCl <sub>2</sub> — H <sub>2</sub> O	97	сульфатов	187
K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> /Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> — H <sub>2</sub> O	198, 199	Конечный щелок	101
K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> /Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> — H <sub>2</sub> O	238	Конгруэнтное растворение	269
K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> /CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> — H <sub>2</sub> O	220, 221	Коннода	43,99
Дробилки	68	Крахмал	139
Дробление селективное	69	Кристаллизация	
Дуговые сита	153	изогидрическая	44
<b>Ж</b>		Крепкий щелок	101
Жидкости		<b>Л</b>	
тяжелые	166	Лаингбейнит	185
<b>И</b>		Лейцит	10
Инверсия	244	Леонит	196
Ингибиторы	118	Луч	
Изогруэнтное растворение	92	кристаллизации	44
Ионный обмен	187	растворения	47
<b>К</b>		<b>М</b>	
Каинит	185	Магнетитовый порошок	111
Калий (я)		Магний хлорид	
карбонат	214	гидролиз	113
кремнефторид	215	дегидратация	113
метафосфат	245	окисление	114
нитрат	225	Магнетитовая суспензия	169,171
ортофосфат	245	Масштаб барицентричности	42
		Микроэлементы	27
		Мицеллообразование	136
		Мельница мокрого помола	154
		Месторождения калийных руд	
		Верхнекамское	14
		Гаурдакское	13,19

Жилинское	19		
Предкарпатское	15		
Старобинское	16		
<b>Н</b>			
Нефелин	10,116		
Нитроаммофоска	256		
Нитрозил хлористый	119,228		
Нитрофоска	253		
<b>О</b>			
Обесшламливание	143		
Обменное разложение солей	228		
Обогащение			
гравитационное	168		
электростатическое	179		
Объемы кристаллизации	99		
Озера соляные	10,12		
Окисление хлоридов	114		
Ортоклаз	7		
Октадециламин	130		
Отстойники	82		
<b>П</b>			
Пенообразователи	124		
Питательные элементы	224		
Пески	148		
Планфильтр	81		
Поваренная соль	160		
Погруженное горение	113		
Полиакриламид	141		
Полигалит	10		
Полиминеральные руды			
каля	185		
Поташ	214		
Полифосфаты	247		
<b>Р</b>			
Растворение сльвина	57		
Растворители шнековые	78		
Расчет			
вакуум-кристаллизаторов	60,85		
многоконусных отстойников	83		
сушилок с кипящим слоем	88		
флотационных машин	153		
шнекового растворителя	79		
<b>С</b>			
Сакинт	192		
Сгустители	71		
Сепараторы			
статические	170		
Сепарация			
гравитационная	168		
электромагнитная	170		
Сильвин	10		
Сильвинит	10		
Система			
двухкомпонентная	191		
многокомпонентная	40		
простая	39		
трехкомпонентная	229		
четырекомпонентная	229		
Сита			
вогнутые	153		
Слеживание солей	90		
Слив	148		
Смачивание	123		
Собиратели			
анионные	124,130		
ионогенные	130		
катионные	124,126		
неионогенные	130		
Содово-поташные щелоча	218		
Солевой шлам	48		
Соляная кислота	116		
Суспензии			
тяжелые	166		
Суспензид	166		
<b>Т</b>			
Температура плавления			
хлоридов калия и натрия	36		
Тилоза	140		
Точка			
гигроскопическая	226		
конверсионная	239		
нонвариантная	234		
эвтоническая	99		
фигуративная	45		
Трепел	212		
Туки	26		
Тукосмешение	224		
<b>У</b>			
Удобрения			
агротехническое значение	6		
антагонизм	27		
ассортимент	24		



## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
От авторов	3
<b>Глава 1. Производство калийных солей и их роль в сельском хозяйстве</b>	<b>5</b>
Агротехническое значение калийных удобрений	6
Сырьевая база калийной промышленности	10
Характеристика важнейших месторождений калийных руд	13
Вещественный состав калийных руд Советского Союза	21
Ассортимент калийных удобрений	24
Развитие производства калийных удобрений	29
<b>Глава 2. Производство хлористого калия галургическим методом из сильвинита</b>	<b>35</b>
Физико-химические основы переработки сильвинитовых руд галургическим методом	36
Использование диаграммы растворимости системы $KCl-NaCl-H_2O$ для решения технологических задач	56
Выщелачивание (растворение) сильвинита	57
Кристаллизация хлористого калия из насыщенного раствора	60
Схема получения хлористого калия из сильвинита	67
Оборудование, применяемое в производстве $KCl$ галургическим методом	76
Защита оборудования от коррозии	89
Слеживаемость хлористого калия	90
<b>Глава 3. Переработка галургическим методом карналлита</b>	<b>92</b>
Физико-химические основы переработки карналлитовых руд	94
Способы переработки природного карналлита	100
Расчеты водного разложения природного карналлита	102
Расчет получения искусственного карналлита	104
Извлечение брома из щелоков, получаемых при переработке карналлита	107
Утилизация хлормagneйных щелоков	111
Утилизация хлористоводородных газов, образующихся при производстве калийных удобрений	116
<b>Глава 4. Производство хлористого калия флотационным методом</b>	<b>123</b>
Развитие флотационного метода обогащения калийных руд	125
Физико-химические основы флотации растворимых солей	127
Действие собирателей при флотационном обогащении калийных руд	128
Образование комплекса пузырек — флотируемая минеральная частица	137
Действие депрессоров и флокулянтов при флотации калийных руд	139
Технологические схемы получения хлористого калия из сильвинита методом флотации	142
Флотация крупнозернистых сильвинитовых руд	150
Оборудование, применяемое при флотации	151

Технико-экономическое сравнение методов производства хлористого калия	156
Утилизация галитовых отходов, получаемых при производстве КСl из сильвинита	160
<b>Глава 5. Производство калийных удобрений гравитационным обогащением и электросепарацией калийных руд</b>	<b>166</b>
Гравитационное обогащение калийных руд	168
Экономическая эффективность гравитационного обогащения калийных руд	176
Электросепарация калийных руд	179
Селективное дробление сильвинитовых руд термическим методом	182
<b>Глава 6. Производство простых бесхлорных калийных удобрений</b>	<b>184</b>
Сульфат калия	184
Физико-химические основы производства сульфата калия галургическим методом	190
Основы переработки полиминеральных калийных руд Предкарпатья	207
Поташ	214
<b>Глава 7. Производство комплексных калийных удобрений</b>	<b>224</b>
Нитрат калия	225
Орто- и метафосфаты калия	245
Нитрофоска	253
Литература	257
Предметный указатель	259

*Печковский Владимир Васильевич,  
Александрович Хасень Мустафович,  
Пинаев Геннадий Федорович*

ТЕХНОЛОГИЯ КАЛИЙНЫХ УДОБРЕНИЙ

Под общ. ред. В. В. Печковского. Минск, «Высшая школа», 1968.

264 стр.

6П7.2

Редактор Т. Литвинская. Обложка В. Юрченко. Худож. редактор Г. Малышев. Техн. редактор М. Кислякова. Корректор Е. Гресик.

АТ 04340. Сдано в набор 15/XI 1967 г. Подписано к печати 24/VII 1968 г. Бумага 60×90 типогр. № 1. Печ. л. 16,5. Уч.-изд. л. 18,27. Изд. № 67—22. Тип. зак. 809. Тираж 4000 экз. Цена, 79 коп.

Издательство «Высшая школа» Государственного комитета Совета Министров БССР по печати. Редакция литературы по естественным наукам. Тем. план 1968 г., № 19. Минск, ул. Кирова, 24.

Полиграфкомбинат им. Я. Коласа Государственного комитета Совета Министров БССР по печати. Минск, Красная, 23.