

661
K72

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. С.М. КИРОВА

На правах рукописи

КОСТИВ Иван Ерьевич

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
АЗОТНОКИСЛОГО КАЛИЯ ИЗ ПОЛМИНЕРАЛЬНЫХ РУД
ПРИКАРПАТЯ

05.17.01 - технологии неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Минск - 1982

Работа выполнена в Калужском филиале Всесоюзного научно-исследовательского и проектного института гальургии и на кафедре химической технологии Львовского ордена Ленина политехнического института имени Ленинского комсомола.

Научный руководитель: доктор технических наук,
профессор В.Т. Яворский.

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор В.И. Гладушко,
кандидат технических наук,
И.И. Ковалишин.

Ведущая организация: производственное объединение
"Хлорвинил", г. Калуж
Ивано-Франковской области.

Защита диссертации состоится "___" _____ 1982 г. в ___ час.
на заседании специализированного совета по защите кандидатских
диссертаций К.056.01.03 в Белорусском технологическом институте
имени С.М. Кирова по адресу: 220630, г. Минск, ул. Свердлова 13а
в аудитории 240.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.
Автореферат разослан "___" _____ 1982 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
к.х.н., с.н.с.

Е.Д. Дзюба

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В решениях XXV и XXVI съездов КПСС, постановлениях пленумов ЦК КПСС и Правительства значительное внимание уделяется повышению благосостояния советского народа, всемерному удовлетворению постоянно растущих его потребностей в продуктах питания, что неразрывно связано с задачами интенсификации сельскохозяйственного производства. Важным фактором решения поставленных задач является повышение выпуска высококачественных минеральных удобрений.

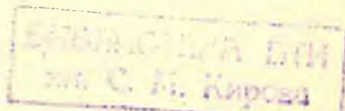
Перспективными планами на XI пятилетку предусмотрено значительное расширение выпуска минеральных удобрений и среди них калийных. Общий объем производства удобрений составит на конец пятилетки 150-155 млн. т. Особое внимание уделяется высококонцентрированным, безбалластным калийным и сложным удобрениям.

62729р.
Ценным сырьем для получения бесхлорных соединений калия являются полиминеральные калийные руды Прикарпатья. Многообразие минералогического состава, высокое содержание труднорастворимых калийно-магниевого минералов, недостаточная изученность и сложность лежащих в основе их переработки солевых систем обуславливают значительные трудности их использования в качестве сырья для производства бесхлорных калийных удобрений. Существующая технология извлечения соединений калия из полиминеральных руд Прикарпатья малоэффективна, позволяющая получать низкосортную, содержащую до 15 % хлора, калимагнезию. Степень использования калия при этом остается низкой и составляет 55-60 %.

Таким образом, все возрастающие потребности в высококонцентрированных калийных удобрениях, низкая эффективность существующих методов переработки полиминеральных руд Прикарпатья, требование рационального использования отечественных сырьевых ресурсов обуславливают особую актуальность проблемы разработки более эффективных технологий переработки калийсодержащего сырья Прикарпатья.

Цель работы. Исследование и разработка процесса переработки полиминеральных руд Прикарпатья в высококонцентрированное сложное удобрение.

Научная новизна. Впервые изучены процессы растворения полиминеральных калийных руд Прикарпатья водно-солевыми растворами соляной, фосфорной и азотной кислот. Получены кинетические зависимости, лежащие в их основе. Исследовано влияние концентрации указанных кислот в растворе на степень извлечения калия из полиминеральных калийных руд, калия, магния и сульфата из отдельных калийно-магневых



минералов: каинита, лангбейнита и полигалита. Показано, что из исследованных кислот наиболее эффективной является азотная. Методом планирования эксперимента получено уравнение регрессии, позволяющее определить степень извлечения калия в зависимости от влияющих факторов: температуры, соотношения твердой и жидкой фаз, интенсивности перемешивания, длительности процесса и концентрации азотной кислоты в исходной растворяющей среде.

Исследованы возможные пути извлечения ценных компонентов из образовавшихся азотнокислотных солевых растворов. Полученные кинетические зависимости составили основу для выбора технологии их переработки и определения оптимального технологического режима.

Практическая ценность. Предложен и разработан новый эффективный метод переработки полиминеральных руд Прикарпатья на нитрат калия.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на: XI Всесоюзной научной междузповской конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений (г. Новочеркасск, 1978 г.), XII Всесоюзной научно-технической конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений (г. Чимкент, 1981 г.), Украинской республиканской конференции по неорганической химии (г. Львов, 1977 г.), отраслевой научно-технической конференции "Совершенствование добычи и переработки калийных руд" (г. Калуш, 1979 г.), а также на научных конференциях Львовского ордена Ленина политехнического института имени Ленинского комсомола (г. Львов, 1975-1979 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 работ и получено положительное решение по заявке на изобретение.

Объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти основных глав, выводов, указателя использованной литературы и приложения, изложена на 287 страницах, содержит 64 таблицы, 41 рисунок и 297 библиографических ссылок.

Автор выражает искреннюю благодарность доценту кафедры химической технологии Львовского ордена Ленина политехнического института, кандидату химических наук Походенко Л.А. за помощь, оказанную при выполнении настоящей работы.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность темы, целесообразность выбранного направления исследований, приведена краткая аннотация и перечень основных, наиболее важных результатов работы.

В первой главе диссертации рассмотрены литературные данные по переработке полиминеральных калийных руд сульфатного типа, содержащих труднорастворимые калийно-магниево минералы, а также по извле-

чению солей из образующихся при этом растворов. Показано, что существующие методы переработки обеспечивают недостаточную степень извлечения ценных компонентов калийного сырья, либо отличаются сложностью, длительностью, высокими энергетическими затратами. Обоснована целесообразность использования интенсифицирующих процесс растворения добавок.

Анализ литературных данных и опыт работы калийных производств показали, что извлечение калийных солей из насыщенных растворов сложного состава методами изо- или политермической кристаллизации, высаливания с помощью неорганических веществ являются малоэффективными процессами. Показана целесообразность применения селективных органических растворителей для выделения ценных соединений калия в твердую фазу. Глава завершается постановкой цели исследования и определением задач, которые необходимо решить в ходе выполнения работы.

Вторая глава посвящена исследованию процесса растворения полиминеральных руд Прикарпатья водно-солевыми растворами с целью изыскания путей его интенсификации и повышения степени извлечения калия в жидкую фазу.

Приводятся характеристики исследуемых руд и минералов, методика эксперимента и анализа, полученные кинетические зависимости, лежащие в основе указанного процесса. Минералогический состав исследуемых руд и минералов определили по химическому составу методом решения уравнений материального баланса на ЭВМ НАИРИ-К по данным качественного иммерсионного и рентгенофазового анализов, выполненных с помощью поляризационного микроскопа МИН-6 и рентгенофазового анализатора ДРОН-1,5.

Исследована зависимость состава образующихся растворов и степени извлечения калия в процессе растворения полиминеральных калийных руд водно-солевыми растворами от длительности процесса в интервале температур 70-100°C. Результаты исследований показали, что повышение температуры благоприятно сказывается на степени извлечения калия в жидкую фазу, однако при достижении определенных концентраций солей в растворе происходит кристаллизация вторичных труднорастворимых калийно-магнєвєх минералов, что приводит к снижению содержания ценных компонентов в растворе и степени извлечения калия. При растворении руд с высоким содержанием лангбейнита указанное явление наблюдается при более низких значениях концентраций солей.

Увеличение удельного расхода растворителя на единицу массы руды приводит к повышению степени растворения, в основном, лишь легко-растворимых калийно-магнєвєх минералов.

Полученные данные показали, что добиться существенного повышения степени извлечения калия водно-солевыми растворами не представляется возможным. Глава завершается выводом о необходимости применения для интенсификации процесса растворения руды более активных растворителей.

В третьей главе приведены результаты исследований процесса растворения полиминеральных руд, содержащих труднорастворимые калийно-магниевого минералы, и отдельных калийно-магниевого минералов (лангбейнита, каинита, полигалита) водно-солевыми растворами соляной, фосфорной и азотной кислот.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что фосфорная кислота на процесс растворения руды существенного влияния не оказывает. С ростом концентрации в растворяющей среде азотной или соляной кислоты повышается содержание в образующемся растворе ионов K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , а также степень извлечения калия из руды и отдельных калийно-магниевого минералов: лангбейнита, каинита и полигалита. При низких концентрациях кислот в исходном растворителе (до 10 %) на степень растворения лангбейнита и каинита в большей степени влияет соляная кислота. При более высоком содержании последней в процессе растворения каинита происходит высаливание KCl в твердую фазу.

Азотная кислота оказывает положительное влияние на процесс растворения как руды, так и отдельных минералов в более широком интервале концентрации без высаливания каких-либо солей (рис. I).

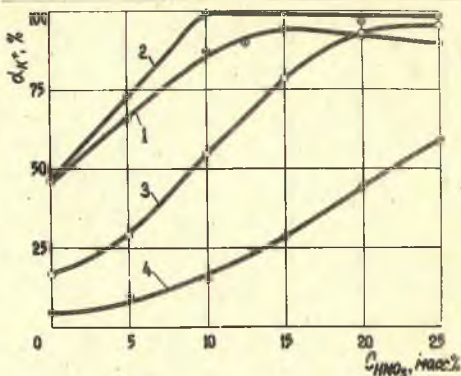


Рис. I. Зависимость степени извлечения калия (α_{K^+}) из руды (I), каинита (2), лангбейнита (3) и полигалита (4) от исходной концентрации азотной кислоты в растворе. (Температура $80^{\circ}C$, время растворения 20 мин, $E:T=2,5$)

Полученные результаты дали основание заключить, что для растворения калийсодержащих руд произвольного минералогического состава наиболее целесообразно применять азотную кислоту. Поэтому дальнейшие исследования были направлены на разработку технологии растворения полиминеральных руд Прикарпатья водно-солевыми растворами в присутствии азотной кислоты. Исследования проводили с целью определения влияния на полноту растворения различных факторов.

Полученные результаты показали, что повышение температуры способствует переходу ценных компонентов руды в жидкую фазу, однако при этом усиливается разложение азотной кислоты. С ростом длительности процесса степень извлечения калия увеличивается более заметно при повышенной температуре, достигая максимального значения в течение 20 мин, затем несколько снижается (рис. 2).

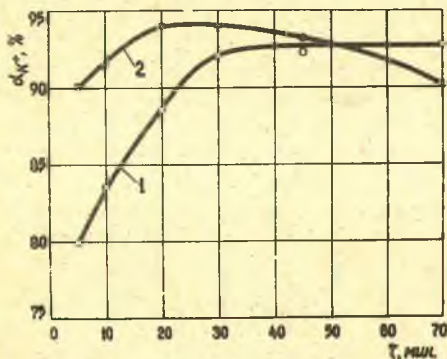


Рис. 2. Зависимость степени извлечения калия (α_{K^+}) из руды от длительности процесса растворения (τ) при 70°C (1) и 100°C (2). (Концентрация HNO_3 12,5 масс. %, Ж:Т=2,5)

Оценку влияния интенсивности перемешивания и массового отношения фаз при растворении осуществили на основе литературных данных и опыта работы действующего производства.

Функциональные связи степени извлечения калия с независимыми параметрами изучены методом планирования эксперимента. По полученным при реализации пятифакторного эксперимента данным составлено уравнение регрессии с кодированными независимыми переменными, которое имеет вид

$$Y = 85,28 - 5,86 X_2 + 9,26 X_5 + 2,42 X_1 X_2 + 1,47 X_1 X_5 + 1,51 X_2 X_5 -$$

$$-2,18X_1^2 - 1,77X_2^2 - 2,07X_3^2 - 1,58X_4^2 - 5,59X_5^2,$$

где X_1 - температура ($76+100^\circ\text{C}$), X_2 - массовое отношение твердой и жидкой фаз (0,25+0,65), X_3 - интенсивность перемешивания ($Re = 3000+15000$), X_4 - длительность процесса (6+30 мин), X_5 - концентрация азотной кислоты (0+28 масс. %).

Приведенное уравнение показывает, что интенсивность перемешивания суспензии, температура и длительность процесса являются малозначимыми факторами. На степень извлечения калия наибольшее влияние оказывает массовое отношение твердой и жидкой фаз и концентрация азотной кислоты.

Решение уравнения регрессии с помощью ЭММ ЕС-1022 и анализ полученных результатов позволили определить оптимальные условия процесса растворения: температура 82°C , массовое отношение твердой и жидкой фаз 0,45, критерий Рейнольдса при перемешивании 9000 (370 об./мин), длительность процесса 12 мин, концентрация азотной кислоты в исходном растворителе 14 масс. %. Достигаемая при этом степень извлечения калия составляет 82,7 %. Специальными дополнительными опытами показано практически полное соответствие экспериментального значения степени извлечения калия в оптимальных условиях с расчетным.

Таким образом, в результате проведенных исследований определены оптимальные условия процесса растворения полиминеральных калийных руд Прикарпатья азотнокислотными солевыми растворами, позволяющие достигать высокой степени извлечения калия.

В четвертой главе приведены результаты исследований, направленных на разработку технологии извлечения соединений калия и образовавшегося при растворении полиминеральной руды азотнокислотного солевого раствора. Изучены зависимости состава кристаллизующихся солей и их выход при политермической кристаллизации, изотермическом испарении растворителя, добавлении селективных органических растворителей. В поисках рациональных путей переработки азотнокислотного солевого раствора исследован процесс предварительной его нейтрализации известковым молоком с последующим извлечением солей из нейтрализованного раствора.

В результате проведенных исследований установлено, что метод политермической кристаллизации не может быть применим для выделения азотнокислого калия, так как в твердую фазу переходит смесь солей, которую необходимо дополнительно разделять.

Изотермическое испарение растворителя при температуре 70°C позволяет выделить до начала кристаллизации соединений калия око-

ло 68 % содержащегося в растворе хлорида натрия. Однако при этом в качестве конденсата образуется слабый раствор соляной кислоты (менее 6 %), который трудно использовать. При более высокой температуре по мере концентрирования раствора наблюдается его выпевивание из-за разложения азотной кислоты в присутствии хлоридов. Охлаждение упаренного раствора приводит к кристаллизации смеси солей, при этом степень перехода ценных компонентов в твердую фазу остается низкой.

Таким образом, применение метода изотермического выпаривания для выделения соединений калия из азотнокислотного солевого раствора не является рациональным.

Проведенными исследованиями показано, что добавление в азотнокислотный солевой раствор селективного органического растворителя приводит к высаливанию смеси солей, в том числе хлорида натрия. Такую смесь необходимо дополнительно разделять, поэтому данный метод для получения соединений калия также не рациональный.

Показано, что нейтрализация азотнокислотного солевого раствора основаниями упрощает процесс дальнейшей его переработки. Наиболее рациональным из них является известковое молоко. В процессе нейтрализации раствора при температуре 90-95°C до pH 6,0-6,5 происходит выделение в твердую фазу хорошо фильтруемого гипса, сопровождаемое обесцвечиванием раствора (рис. 3). При равенстве эквивалентов H^+ и SO_4^{2-} в жидкой фазе достигается минимальная кон-

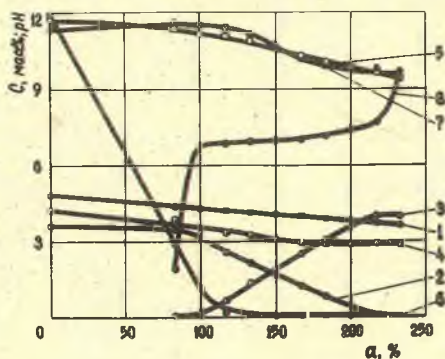


Рис. 3. Зависимость состава жидкой фазы и величины pH от нормы $Ca(OH)_2$ к стехиометрически необходимой для нейтрализации азотнокислотного солевого раствора (α). 1 - K^+ , 2 - Mg^{2+} , 3 - Ca^{2+} , 4 - Na^+ , 5 - Cl^- , 6 - SO_4^{2-} , 7 - NO_3^- , 8 - pH

центрация SO_4^{2-} , определяемая растворимостью $CaSO_4$ в данной системе. Образовавшийся после отделения гипса нейтрализованный раствор содержит ионы K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , NO_3^- и примеси Ca^{2+} и SO_4^{2-} . Выпаривание его при повышенной температуре позволяет выделить $NaCl$ (рис. 4). Выкристаллизовавшийся хлорид натрия легко отмывается водой от пропитывающего раствора. Полученный продукт содержит около 98 % $NaCl$ и 1,4 % $CaSO_4$.

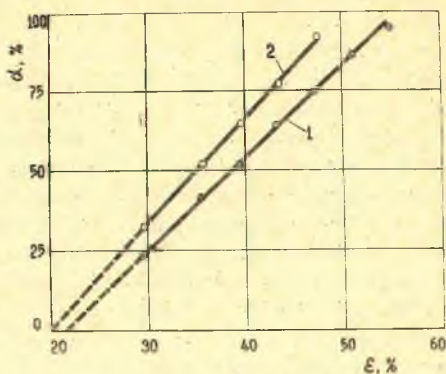


Рис. 4. Зависимость степени извлечения Na^+ (α) из нейтрализованного раствора, полученного по незамкнутой (2) и замкнутой (1) схеме растворения от степени упарки (ϵ)

Раствор после выделения $NaCl$ содержит, в основном, ионы K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , которые целесообразно разделить в виде KNO_3 и $MgCl_2$. Указанные соли обладают высокой растворимостью в воде, поэтому для выделения в твердую фазу нитрата калия применяли селективный органический растворитель — метанол. Степень выделения калия при этом составляет 92,5 %, а нитрата — лишь 51,1 %. Недостаточное выделение последнего обусловлено преобладанием эквивалентного содержания SO_4^{2-} над K^+ в перерабатываемых рудах. По мере выделения ионов SO_4^{2-} с гипсом в процессе нейтрализации и замены их на NO_3^- появляется избыток нитрат-ионов над ионами калия, который связан в виде хорошо растворимого в метаноле нитрата магния. Поэтому исследовали процесс кристаллизации нитрата калия из раствора с выровненным эквивалентным содержанием K^+ и NO_3^- . Установлено, что добавление недостающего до стехиометрического равенства с нитрат-ионами количества ионов калия позволяет достаточно полно выделить в твердую фазу NO_3^- . Глава завершается выводом о целесообразности выделения нитрата калия из нейтрализованного и упаренного раствора с помощью метанола и о необходимости осуществления процесса растворения руды с использо-

ванием воды, так как в процессе не образуются жидкие фазы, которые можно использовать в качестве исходного растворителя.

В пятой главе приведены результаты исследований, целью которых являлось изучение процесса переработки полиминеральной руды на нитрат калия в замкнутом цикле, определение оптимального технологического режима, а также технико-экономический анализ данного метода переработки.

Изучены процессы отмывки гипса водой и водными растворами азотной кислоты, двухступенчатого растворения полиминеральной руды в промывных растворах глинистого остатка и гипса, выпаривания образовавшегося нейтрализованного раствора с выделением хлорида натрия и кристаллизации из упаренного раствора нитрата калия под действием селективных органических растворителей (метанола, этанола). Исходя из недостатка калия для связывания всего NO_3^- , исследован процесс кристаллизации нитрата калия в присутствии раствора KCl с концентрацией 23,2–35 масс. %. Изучено влияние количества органического растворителя и температуры на процесс кристаллизации.

На основании литературных данных предложено раствор, образующийся после выделения нитрата калия и регенерации органического растворителя, выпаривать в присутствии KCl с кристаллизацией карналита, возвращением образовавшегося раствора на стадию выпаривания нейтрализованного раствора и кристаллизации нитрата калия. С целью предотвращения кристаллизации хлорида калия за счет повышения при этом концентрации MgCl_2 в жидкой фазе исследована зависимость растворимости KNO_3 от концентрации MgCl_2 в водно-метанольном растворе и состав кристаллизующихся при этом твердых фаз. Приведены результаты исследований по кристаллизации нитрата калия в присутствии этанола.

В результате проведенных исследований было установлено, что двухступенчатый процесс растворения обеспечивает практически полное извлечение ценных компонентов руды, потери их наблюдаются с глинистым остатком и гипсом. Свежеосажденный гипс содержит примеси, которые водой отмываются недостаточно. Отмывка их происходит более полно в присутствии 5–10 % раствора HNO_3 . Образующиеся при промывке глинистого остатка и гипса растворы далеки от насыщения по компонентам руды, поэтому их рационально использовать вначале для растворения полигалитового остатка, затем – исходной руды.

Нейтрализованный раствор после отделения гипса содержит все, за исключением SO_4^{2-} , компоненты руды. Выпаривание его приводит к кристаллизации NaCl (рис. 4), который промывается водой и выводится из процесса. Упаренный раствор смешивается с метанолом и недостающим

к стехиометрическому равенству между K^+ и NO_3^- количеством калия в виде раствора KCl и охлаждается. Результаты экспериментов приведены на рис. 5. Чистота нитрата калия после промывки метанолом

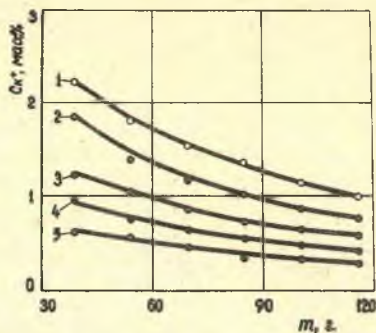


Рис. 5. Зависимость концентрации K^+ (C_K) в жидкой фазе от массы (m) метанола (г/100 г воды раствора). 1 - 20°C, 2 - 10°C, 3 - 0°C, 4 - (-10°C), 5 - (-20°C)

превышает 98 %. Установлено также, что повышение концентрации раствора KCl до 27 % не приводит к загрязнению нитрата калия хлоридами. Метанол из раствора после выделения KNO_3 регенерируется методом ректификации, оставшийся раствор хлорида магния перерабатывается известными методами. Образующийся после выделения соединений магния раствор рационально возвращать в процесс на стадии выпаривания с целью более глубокого выделения $NaCl$ и на стадии кристаллизации нитрата калия. При этом концентрация ионов Mg^{2+} в жидкой фазе, равновесной с нитратом калия, во избежание выделения примесей KCl , не должна превышать 2,50 %.

Были проведены также исследования процесса кристаллизации нитрата калия в присутствии этанола. Результаты экспериментов (рис. 6) показали, что его применение ограничено низкой растворимостью хлорида магния, который оказывает высаливающее действие на хлорид калия, загрязняющий готовый продукт. Указанное обуславливает отставание степени извлечения NO_3^- от K^+ при повышении расхода этанола.

На основании экспериментальных и литературных данных разработана принципиальная технологическая схема получения нитрата калия из полиминеральных руд Прикарпатья, которая приведена на рис. 7.

Измельченная руда растворяется (I) при температуре 75-80°C в обратном растворе промывки гипса и глинистого остатка, смешанным с азотной кислотой до 10-15 масс. % при постоянном перемешивании

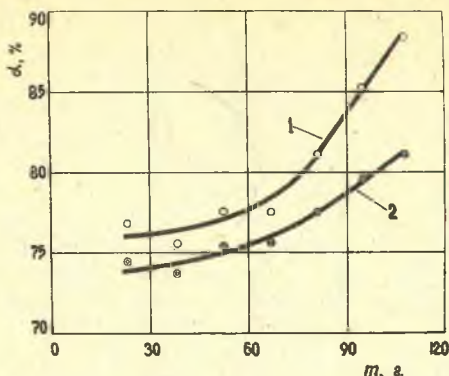


Рис. 6. Зависимость степени извлечения K^+ (1) и NO_3^- (2) от расхода (m) этилового спирта (г/100 г воды раствора) при температуре $20^\circ C$

в течение 10–12 мин. Норма азотной кислоты выбирается стехиометрическая содержанию в руде ионов SO_4^{2-} с 5 % избытком. Образовавшаяся суспензия декантируется (2). Жидкая фаза, содержащая во взвешенном состоянии глинистые частицы, обрабатывается 0,25–0,50 % раствором полиакриламида в количестве 0,8–1,0 кг (в пересчете на 100 %) на 1 т сухого глинистого остатка, перемешивается и фильтруется (3). Глинистый остаток репульвируется водой (14) при температуре $70\text{--}90^\circ C$, фильтруется (15), промывается и выводится из процесса, а промывной раствор используется для растворения полигалитового остатка (13). Для ускорения процесса к нему добавляется азотная кислота до концентрации 10–15 %. Образовавшийся раствор направляется на растворение исходной руды (1).

Азотнокислотный солевой раствор подвергается нейтрализации известковым молоком (4) с концентрацией 28–30 % $Ca(OH)_2$ при температуре $90\text{--}95^\circ C$ до pH 6,0–6,5. Образовавшаяся суспензия фильтруется, осадок гипса репульвируется (21) фильтратом после второй промывки (24). С целью более полной отмывки гипса в суспензию добавляется азотная кислота до концентрации 5–10 %. Суспензия фильтруется (22), осадок репульвируется водой с температурой $90\text{--}95^\circ C$ (23) и фильтруется (24). Фильтрат возвращается на предыдущую репульвацию (21), а промывной осадок гипса выводится из процесса. Полученный после отделения гипса (22) промывной раствор возвращается на растворение исходной руды (1). Нейтрализованный раствор после отделения гипса поступает на выпаривание (6).

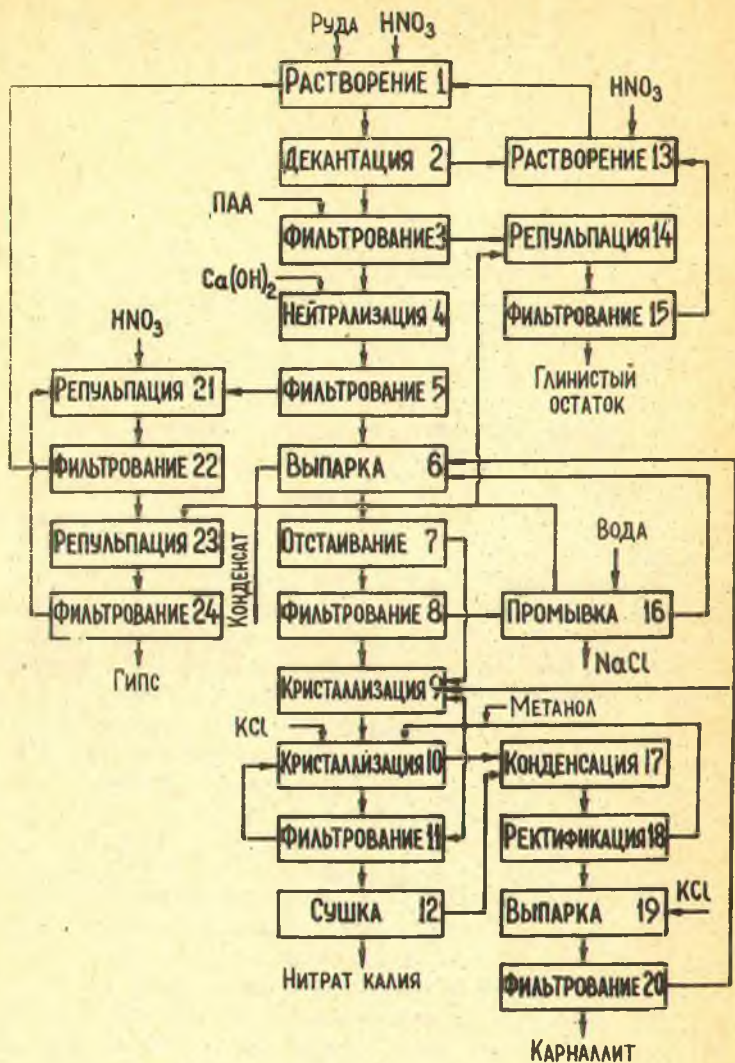


Рис. 7. Принципиальная технологическая схема переработки полиминеральных калийных руд на нитрат калия

Выпаривание осуществляется при температуре 100°C под разрежением. Упаренный раствор отделяется от кристаллов хлорида натрия отстаиванием (7), уплотненная суспензия фильтруется (8), осадок промывается (16) водой, промывной раствор возвращается на выпаривание, а хлорид натрия выводится из процесса.

Осветленный упаренный раствор и фильтрат после отделения хлорида натрия охлаждается до температуры $50-55^{\circ}\text{C}$, смешивается с частью метанола (9) и дальше охлаждается до $20-25^{\circ}\text{C}$. К образовавшейся суспензии добавляется 25-27 % раствор KCl для выравнивания эквивалентного содержания ионов K^+ и NO_3^- и метанол (10) до общего его количества 40 % от массы смеси растворов или 70 % от массы содержащейся в них воды. Суспензия охлаждается до $0-(-10^{\circ}\text{C})$ при перемешивании, осадок нитрата калия фильтруется, промывается метанолом или его водным раствором и сушится (12). Пары метанола улавливаются (17), а высушенный нитрат калия выводится из процесса.

Фильтрат после отделения нитрата калия подается на регенерацию холода на стадии кристаллизации (10), затем на конденсацию паров метанола (17), после чего поступает на ректификацию (18). Метанол возвращается в процесс, а раствор хлорида калия подвергается переработке известными методами, наиболее приемлемым среди которых является выпаривание в присутствии хлорида калия (19) с кристаллизацией карналлита. Оставшийся после отделения карналлита раствор возвращается на стадию выпаривания (6) и кристаллизации нитрата калия (9).

Стадии выпаривания нейтрализованного раствора и кристаллизации нитрата калия в присутствии метанола проверены на pilotной установке. Полученные результаты подтверждают лабораторные данные.

Приведены материальные и тепловые затраты на производство 1 т нитрата калия предложенным способом и составлены технико-экономические расчеты. Себестоимость 1 т нитрата калия составляет 115,63 руб., годовой экономический эффект от внедрения предложенного способа при производительности по нитрату калия 500000 т/год составляет более 47 млн. рублей.

ВЫВОДЫ

1. Существующая технология получения соединений калия из полиминеральных калийных руд Прикарпатья не обеспечивает производство высококонцентрированных удобрений, при этом степень извлечения калия остается низкой (55-60 %).

2. Анализ литературных, патентных и фондовых материалов, а также поисковые исследования показали, что наиболее эффективным путем

переработки полиминеральных руд, содержащих труднорастворимые минералы, является их растворение с применением минеральных кислот.

3. В результате проведенных исследований показано, что для переработки полиминеральных руд Прикарпатья соляная кислота не может найти применение ввиду высаливающего действия на хлорид калия, входящий в состав некоторых их минералов, а фосфорная - в силу низкой ее активности.

4. Лабораторные исследования показали, что наиболее рациональным методом перевода соединений калия из полиминеральных руд с высоким содержанием труднорастворимых калийных минералов в раствор является применение водно-солевых растворов, содержащих 10-20 % азотной кислоты.

5. Проведенными исследованиями показано, что для выделения солей калия из раствора, образующегося при растворении полиминеральных руд, не могут найти применение методы политермической кристаллизации, выпаривания и высаливания селективными органическими растворителями.

6. В результате поиска эффективного метода выделения соединений калия установлено, что путем нейтрализации солевого раствора известковым молоком при температуре 90-95°C и pH менее 6,8 сульфат-ионы связываются в виде гипса, а изотермическим выпариванием можно практически полностью выделить хлорид натрия из образовавшегося нейтрализованного раствора.

7. Анализ результатов исследований по выделению нитрата калия позволяет заключить, что наиболее эффективным путем является применение метанола в количестве 40 % от массы раствора. При этом для достижения высокой степени извлечения нитрата калия необходимо в растворе устанавливать эквивалентное равенство между ионами K^+ и NO_3^- с помощью 25-27 % раствора хлорида калия. Оптимальная температура охлаждения суспензии лежит в области $-10 \pm 0^\circ C$.

8. На основании проведенных исследований и свойств глинистого остатка и гипса показано, что их промывку рационально вести отдельно по противоточной схеме водой в количестве, равном их массе. Образовавшиеся жидкие фазы рационально использовать вначале для растворения полигалитового остатка, затем исходной руды.

9. Предложено раствор после выделения нитрата калия и регенерации метанола, содержащий (масс.%): K^+ - 1,11; Mg^{2+} - 4,12; Ca^{2+} - 0,66; Na^+ - 1,34; Cl^- - 14,81; SO_4^{2-} - 0,02; NO_3^- - 2,56, подвергать выпариванию в присутствии KCl для кристаллизации карналлита.

10. Разработанная на основе проведенных исследований и литературных данных схема получения нитрата калия из полиминеральных

руд Прикарпатья обеспечивает извлечение K^+ и NO_3^- 88-90 %. Чистота образующегося нитрата калия превышает 98 %.

II. Экономический эффект от использования нового способа переработки полиминеральных калийных руд на нитрат калия при мощности производства 500000 т нитрата калия в год составляет, по нашим расчетам, более 47 млн. рублей.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Походенко Л.А., Костив И.Ю., Окрепский И.М. Исследование процесса вторичного солеобразования при растворении полиминеральной калийной руды в оборотных растворах. - В кн.: Химия и хим. технол. Вестник Львов. политехнического ин-та № III. Львов, 1977, с.76-79.

2. Костив И.Ю., Яворский В.Т., Походенко Л.А. Растворение калийно-лангбейнитовой руды в разбавленных растворах азотной кислоты. - В кн.: Калийная промышленность. Реф. сборник. М.: НИИТЭХИМ, 1980, № 3, с. 13-15.

3. Яворский В.Т., Походенко Л.А., Костив И.Ю. Исследование процесса растворения природной калийной руды в кислых растворах с применением метода планирования. - В кн.: Тез. докл. Всесоюзной междуз. конф. по технол. неорган. веществ и минудобрений. Ч. I. Новочеркасск, 1978, с. 186-187.

4. Костив И.Ю. Двухступенчатое растворение труднорастворимых калийных руд в слабых растворах азотной кислоты. - В кн.: Химия и хим. технол. Вып. 2. - Львов, 1980, с. 136-139. Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 26 нояб. 1980, № 1014 XII - Д80.

5. Костив И.Ю. Нейтрализация растворов, полученных при азотно-кислом растворении труднорастворимых калийных руд Прикарпатья. - В кн.: Химия и хим. технол. Вып. 2. - Львов, 1980, с. 76-80. Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 26 нояб. 1980, № 1014 XII - Д80.

6. Костив И.Ю., Яворский В.Т., Походенко Л.А. Растворение полиминеральных калийных руд водно-солевыми растворами соляной кислоты. - В кн.: Материалы XII Всесоюзной научно-технической конференции "Технология неорганических веществ и минеральных удобрений". Тезисы докладов. Т. I. Чимкент, 1981, с. 17-20.

7. Костив И.Ю., Яворский В.Т., Походенко Л.А., Курилко Б.М., Гребенюк Д.В. Решение Госкомитета по делам открытий и изобретений при Совете Министров СССР от 25.02.1981 г. о выдаче авторского свидетельства по заявке № 2776712/23-26 (083976) от 7.06.1979 г. на "Способ переработки полиминеральной калийной руды".

И. Ю. Костив

БГ 03547. Подп. к печати 26.I.1982 г. Зак. 71, тир. 100.
Формат 60x84/16. Печ. л. 1. Бесплатно.

Опытн. э-д ЛИ. ФЛ, ул. Мира, 30.