

ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСІВ РУДОПІДГОТОВКИ В ГАЛУРГІЇ

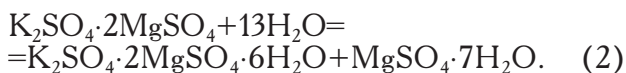
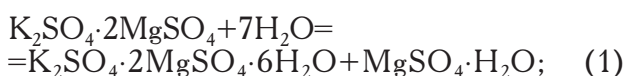
Одеський національний політехнічний університет

За допомогою фазової діаграми «морської» системи Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, SO_4^{2-} , H_2O та її підсистем виконано аналіз фізико-хімічних особливостей процесів підготовки полімінеральної руди до перероблення внаслідок попередньої конверсії важкорозчинних мінералів в розчинні. Реалізація заходів з рудопідготовки дасть змогу збільшити ступінь витягу корисних компонентів і полегшити рішення екологічних проблем.

Полімінеральні руди Прикарпаття (ПМР) є сировиною для виробництва високоякісних калійних добрив та інших цінних продуктів [1]. До складу руди входять більш 20 мінералів, що відносяться до «морської» системи Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, SO_4^{2-} , H_2O . Галургійне перероблення ПМР полягає в поєднанні процесів розчинення (вилуговування) руди та наступній роздільній кристалізації солей внаслідок випаровування та охолодження отриманих лугів.

В процесі вилуговування руди до розчину повністю переходять всі легкокорозчинні калієвмісні мінерали, в тому числі сильвін (KCl), каїніт ($\text{KCl}\cdot\text{MgSO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), карналіт ($\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), шеніт ($\text{K}_2\text{SO}_4\cdot\text{MgSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) та ін. Важкорозчинні мінерали, такі, як: лангбейніт ($\text{K}_2\text{SO}_4\cdot 2\text{MgSO}_4$); кізерит ($\text{MgSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) вилуговуються лише частково. Значна їх частина і весь нерозчинний полігаліт ($\text{K}_2\text{SO}_4\cdot\text{MgSO}_4\cdot 2\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) виводяться з циклу разом з галітом (NaCl) і губляться та утворюють багатотоннажні галітолангбейнітові відвали (ГЛВ). Тому коефіцієнт витягу калію внаслідок перероблення руди за існуючою технологією [1] недостатній та не перевищує 50%. Для збільшення ступені використання корисних компонентів розроблюються нові технічні рішення, що передбачають здійснення комплексу робіт з попереднього підготовлення руди, ціллю яких є конверсія важкорозчинних мінералів в розчинні.

Одним з таких прийомів є шенітизація лангбейніту [2]. Процес заснований на тому, що лангбейніт при змочуванні переходить у легкокорозчинну форму — шеніт за реакціями:



Зволожену руду складають і витримують в териконах протягом 25 — 30 діб. Фізико-хімічні особливості процесів, що при цьому протікають розглянути нами за допомогою діаграми трикомпонентної підсистеми K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$, H_2O , яка входить до складу названої загальної системи.

На рис. 1 наведена ізотерма 35°C системи $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$, відповідна до оптимальної температури процесу шенітизації руди, склад виражений в мас. % На трикутну діаграму нанесено фігуративні точки мінералів і поля кристалізації твердих фаз. Процес шенітизації відображається променем, проведеним із точки лангбейніту La в початок координат. Фігуративні точки, що лежать на відрізку La— H_2O , характеризують стехіометрію і фазовий склад рівноважних систем, що утворюються при різних кількостях води, яка додається. Так, якщо на 1 моль лангбейніту взяти 7, або 13 моль води (точки 1 і 2), то після досягнення рівноважного стану поряд із шенітом повинні утворюватися відповідно кізерит (Ki), або епсоміт (E_{ps} , $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) за реакціями (1) і (2).

Отже, щоб виключити можливість утворення небажаного кізериту необхідно брати деякий надлишок води проти стехіометричної кількості, розрахованої за реакцією (2), точка 3 на промені розчинення.

З рис. 1 видно, що лангбейніт розчиняється у воді інконгруентно. У початковому періоді при великому надлишку води перші його порції розчиняються повністю, утворюючи ненасичені розчини. За мірою збільшення концентрації розчину настає насичення, чому на діаграмі відповідає точка L перетинання променя розчинення з лінією ліквідус на ділянці шеніту $E_1\text{—}E_2$. Подальше розчинення лангбейніту відбувається з його розкладанням — в осад випадає шеніт, а магнію сульфат залишається в розчині. Протягом цього періоду фігуративна точка твердої фази залишається у полюсі кристалізації Sch, а точка рідкої фази переміщується за лінії ліквідусу в область більш високих концент-

рацій магнію сульфату. Коли вона потрапить в евтоніку E_2 , розчин стає насиченим і за епсомітом, який почне виділятися в осад разом із шенітом. Оскільки точка E_2 є конгруентною, сольові маси осаду, що виділяються, і розчину тотожні. Тому склад розчину не змінюється і залишається в евтонічній точці E_2 , а склад осаду почне зміщатися із точки Sch по прямій у напрямку до точки Eps. Процес завершується, коли фігуративна точка системи, рухаючись уздовж променя розчинення лангбейніту, потрапить у розрахункову точку брутто-складу реакційної суміші 3.

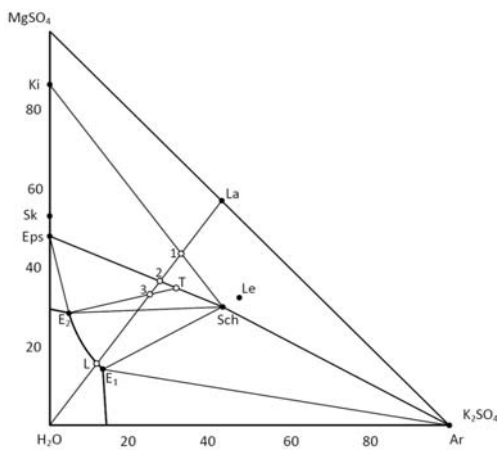


Рис. 1. Шенітизація лангбейніту за температурою 35°C

Як видно з діаграми, продуктом конверсії лангбейніту в цій точці є вологий шеніт з добавкою епсоміту, кількість якого визначається довжиною відрізка Sch – T. Вологість залежить від залишку рідкої фази (евтоніка E_2), кількість якої пропорційне відрізку T – 3. Як видно з рисунка, вологість різко зростає зі збільшенням надлишку води, який подається на конверсію, що надалі затрудняє складування шенітизованої руди в териконах через її плинність. Тому не випадково рекомендований авторами роботи [3] оптимальний надлишок води, знайдений експериментально, не повинен перевищувати 15–16%.

Сутність іншого процесу рудопідготовки полягає в конверсії лангбейніту в легкорозчинний каїніт [3]. Аналіз каїнітизації лангбейніту виконаний нами за допомогою діаграми взаємної чотирикомпонентної підсистеми K^+ , Mg^{2+}/Cl^- , SO_4^{2-} , H_2O . На рис. 2 наведені сольова і водна проекції ізотерми 55°C, яка відповідає температурі процесу, нанесені фігуративні точки мінералів, окреслені поля кристалізації твердих фаз. Склад системи виражений в еквівалент-індексах іонів за загальноприйнятими правилами [4]. Унаслідок обробки експериментальних даних авторів роботи [3] були розраховані еквівалент-індекси вихідних реагентів, проміжних сумішей і кінцевих продуктів, фігуративні точки яких нанесені на сольову і водну проекції діаграми (рис. 2).

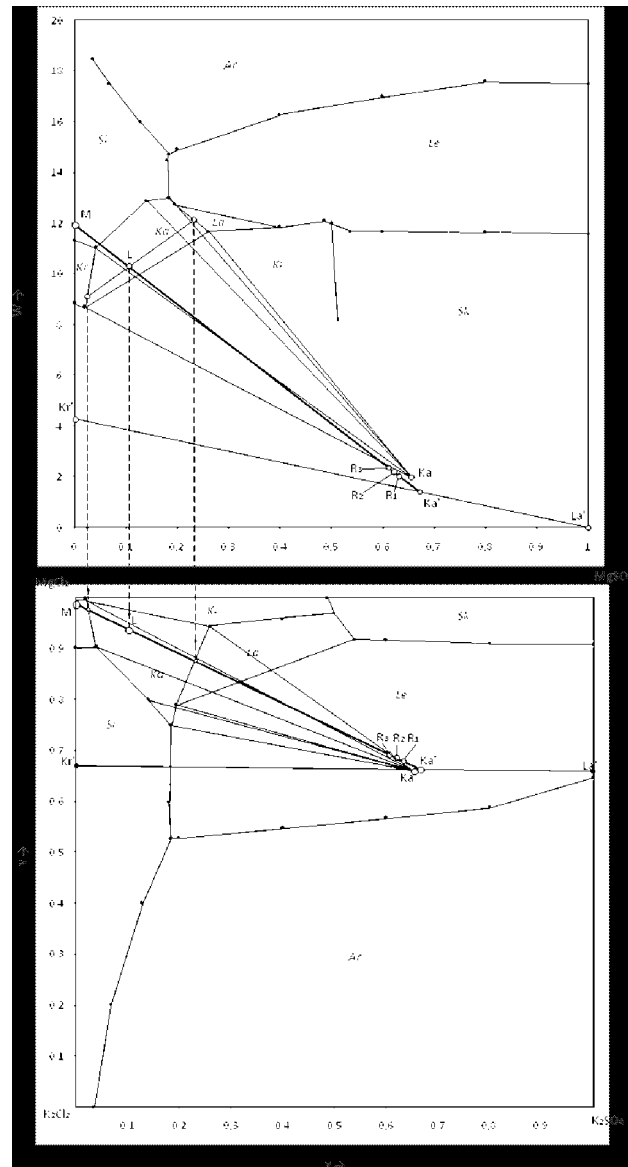


Рис. 2. Каїнітизація лангбейніту за температурою 55°C

У дослідженнях [3] використовувалися практично чисті реагенти – відмитий від домішок легкорозчинних солей і висушений лангбейніт La' ($x=0,996$; $y=0,66$; $w=0,007$); вологий карналіт Kг' ($x=0,004$; $y=0,67$; $w=4,24$; $H_2O_{\text{вильн}}=2,2\%$) і хлормагнієвий карналітовий розчин М ($x=0,0006$; $y=0,9868$; $w=11,91$; $\rho=1,301$ г/см³; $H_2O=68\%$), склад якого відповідає маточнику, що утворюється у процесі перероблення полімінеральної руди на стадії кристалізації карналіту в існуючій технології [1].

Іонний склад і еквівалент-індекси вихідних матеріалів наведено в табл., їх фігуративні точки нанесено на сольову і водну проекції (рис. 2).

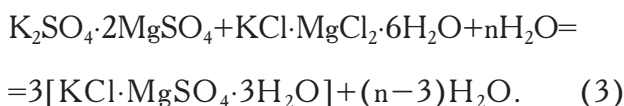
Наявність поля каїніту на поверхні ліквідус ізотерми за 50°C свідчить про можливість його синтезу за даною температурою. Можна показати, що запропонований авторами [3] спосіб каїнітизації лангбейніту протікає в об'ємі кристалізації цієї солі (виділений на проекціях (рис. 2) сполуч-

Склад вихідних речовин

Ф.т.	Іонний склад [3], % мас.						Індекси					
	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O	x	y	n	c	w
Лангбейніт												
La'	19,12	11,44	0,06	0,16	0,12	69,01	0,09	0,996	0,66	0,002	0,007	0,007
Карналіт												
Kr'	13,04	8,15	1,5	0,16	38,28	0,2	38,67	0,004	0,67	0,064	0,009	4,24
Карналітовий розчин												
M	0,33	7,52	0,26	0,45	23,42	0,02	68,0	0,0006	0,9868	0,018	0,052	11,91

ними відрізками, що з'єднують фігуративну точку чистого каїніту Ка із межами його поля на ліквідусі).

Для цього спочатку готували суміш карналіту Kr' (1000 г) і лангбейніту La' (706 г), що практично відповідала стехіометрії реакції:



Знаходимо фігуративну точку Ка' цієї суміші на діаграмі за правилом з'єднувальній прямій і правилом важеля. Для досягнення високого ступеня конверсії (90 %) і інтенсифікації процесу за реакцією 3 сольова суміш лангбейніту і карналіту повинна містити достатню кількість води, джерелом якої слугує карналітовий розчин М. Нами показано, що при поступовому збільшенні добавки карналітового розчину (11, 14 і 17,2% від маси сольової суміші [3]) фігуративні точки брутто-складу зволоженої суміші R₁, R₂, R₃ переміщуються по променю змішання від точки Ка' до точки М у відповідності з розрахованими значеннями їхніх індексів.

Як видно з діаграми, промінь змішання Ка' – М проходить у безпосередній близькості від об'єму кристалізації каїніту. Незначне відхилення його на початковому етапі пояснюється, можливо, недостатньою точністю експериментальних даних, отриманих у роботі [3]. Промінь Ка' – М перетинає поверхню ліквідусу в точці L, що знайдена за правилами нарисної геометрії. Вона відповідає складу рідкої фази і має наступні координати: x=0,105; y=0,936; w=10,26. Після завершення процесу конверсії за реакцією 3 і досягнення рівноважного стану, отриманий каїніт містить деяку кількість рідкої фази такого складу, частка якого (Ка'–R)/(Ка–L) пропорційна добавці хлормagneзиевого розчину М. Автори [3] експериментально показали, що оптимальна добавка карналітового розчину повинна становити 17,2 мас. % стехіомет-

ричної суміші лангбейніту і карналіту – за 20 діб досягається практично повна конверсія лангбейніту. Причому, каїнітизована суміш на відміну від шенітизованої залишається практично сухою.

При переході до ізотерми за 50°C п'ятикомпонентної системи Na⁺, K⁺, Mg²⁺//Cl⁻, SO₄²⁻, H₂O поле каїніту зберігається і при насиченні розчинів хлоридом натрію. Це свідчить про можливість каїнітизації лангбейніту безпосередньо в складі самої руди, що підтверджують результати прямих випробувань цього способу, запропонованого його авторами в роботі [3]. Установлено, наприклад, що якщо зміст лангбейніту в руді рівний 16%, то для конверсії компоненти потрібно подавати в співвідношенні руда:карналіт:карналітовий розчин=1:0,12:0,053.

Попередня підготовка полімінеральної руди до перероблення унаслідок шенітизації або каїнітизації лангбейніту дає змогу збільшити ступінь витягу корисних компонентів до 80% і більше. Каїнітизація є більш переважною, оскільки дозволяє не тільки поліпшити техніко-економічні показники, але і об'легшити рішення екологічних проблем.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Лунькова Ю.Н., Хабер Н.В. Производство концентрированных калийных удобрений из полиминеральных руд. – К.: Техника, 1980. – 158 с.
2. Гребенюк Д.В., Яремчук Б.М. Дослідження процесу розчинення гідратованої лангбейнітової руди // Хімічна промисловість України. – 1997. – № 6. – С.43-47.
3. Хацевич О.М., Костів І.Ю., Хабер М.В. Полімінеральні калійні руди Прикарпаття. Нова технологія переробки // Хімічна промисловість України. – 2005. – № 4. – С.3-7.
4. Галурия. Теория и практика / Высоцкий Е.А., Желнин А.А., Здановский А.Б. и др. – Л.: Химия, 1983. – 368 с.

Надійшла до редакції 27.10.2011