

## Лекція 4

**Тема.** Особливості хімічних процесів при отриманні калійних добрив: флотаційним, галургійним, конверсійним способами.

**Мета.** Ознайомитися з особливостями перероблення калійних руд та основними способами.

### План

1. Галургійний спосіб перероблення полімінеральних руд.
2. Флотаційний спосіб перероблення руд.
3. Конверсія лангбейніту.

### Перероблення полімінеральних калійних руд галургійним способом

Виходячи з численних відомостей про промислові варіанти перероблення полімінеральних руд, можна зробити висновок, що найбільш ефективним методом витягу  $K^+$  з калійної руди є галургійний, який широко використовується для отримання  $KCl$  із сильвініту, сульфатних сполук калію із полімінеральних руд, калійних добрив із природних розчинів і розчинів підземного вилуговування. Галургійний метод ґрунтується на переведенні розчинних сполук у розчин з наступним виділенням різними способами окремих солей. Кількість продуктів залежить від складу насиченого розчину, що визначається ефективністю розчинення калійних руд, труднощі зумовлені особливостями мінерального складу і різною швидкістю розчинення калійних мінералів полімінеральної руди.

Пропонується класифікація існуючих методів розчинення залежно від повноти і селективності витягу окремих компонентів руди на чотири групи:

- а) розчинення калійних руд водою і водними розчинами солей;
- б) розчинення калійних руд водою і водними розчинами солей з попередньою їх підготовкою;
- в) розчинення калійних руд у розчинах мінеральних кислот;
- г) селективне вилуговування хлоридних мінералів із полімінеральних калійних руд.

Розчинення водою і водними розчинами солей є найпростіший та найпоширеніший метод перероблення калійних руд. Як згадувалося раніше, полімінеральні калійні руди містять багато мінералів, що відрізняються розчинністю у воді та водних розчинах солей. Так, каїніт добре розчиняється у воді, а в присутності  $MgCl_2$  чи  $MgSO_4$  швидкість розчинення його сповільнюється. З підвищенням температури швидкість розчинення каїніту зростає, але за температури  $70\text{ }^{\circ}C$  із розчину починає кристалізуватися лангбейніт.

Лангбейніт у воді розчиняється повільно, тому насичення розчину ним досягається також повільно. Так, для частинок лангбейніту  $0,5\text{ мм}$  насичення розчину досягається через 4 год, присутність  $MgCl_2$  і  $MgSO_4$  в розчині сповільнює розчинення лангбейніту. Підвищення температури позитивно впливає на швидкість його розчинення і розчинність, та вже за  $60\text{ }^{\circ}C$

швидкість розчинення лангбейніту знижується через його стабілізацію. Пропонується підвищувати інтенсивність розчинення лангбейніту водою, активованою в кавітаційному апараті. Підвищення розчинності лангбейніту в цьому випадку пояснюється утворенням активних радикалів та продуктів їх рекомбінації, внаслідок впливу гідродинамічного кавітаційного поля. Галіт до вмісту в розчині 16 % підвищує швидкість розчинення лангбейніту, за більш високих концентрацій понижує її. Розчинність сильвіну у воді та водних сольових розчинах висока і зростає з підвищенням температури. Полігаліт погано розчинний у воді через утворення гіпсу на поверхні, розчинність його дещо підвищується зі збільшенням температури і за наявності в розчині деяких речовин. На швидкість розчинення майже всіх мінералів негативно впливають домішки глини. При переробленні полімінеральних калійних руд Прикарпаття галургійним методом в розчин переходить 79-98 % каїніту, 92-100 % сильвіну, 22-23 % лангбейніту, при цьому розчинність останнього не підвищується при розведенні розчину. Полігаліт в цих умовах практично не розчиняється. Низька розчинність лангбейніту і полігаліту, а також неповне розчинення каїніту та сильвіну є причиною низького ступеня витягу калію із руди в розчин.

На заводі калійних добрив Калуського концерну “Оріана” була розроблена і освоєна технологія перероблення полімінеральної калійної руди, яка ґрунтувалася на змішаній галургійно-флотаційній схемі. За такою технологією як мінеральне добриво одержували калімагнезію, а як побічні продукти кухонну сіль, бішофіт і хлоридмагнієвий розчин. Та громіздка і енергоємна технологічна схема в процесі експлуатації себе не виправдала. Особливо малоефективною була стадія флотації, при цьому отримували продукт низької якості (вміст  $\text{Cl}^-$  в калімагнезії дорівнював 15-20 %), забруднений флотореагентом і з низьким виходом. Витяг  $\text{K}^+$  в продукт становив 56,3 %,  $\text{Mg}^{2+}$  – 50,0 %, а  $\text{NaCl}$  в сіль – 13,0 %.

Розроблено проект і вихідні дані для схеми повного розчинення руди [41]. За цією технологією руду обробляють оборотними маточними розчинами, в яких розчиняються легкорозчинні калійні мінерали, з нерозчиненого залишку холодною водою розчиняють галіт. Отриманий лангбейніто-полігалітовий концентрат обробляють водою за високої температури. За такою технологією можна отримувати калімагнезію (вміст  $\text{Cl}^-$  до 5 % і 28-30 %  $\text{K}_2\text{O}$ ) та калію сульфат (46 %  $\text{K}_2\text{O}$ , менше 1 %  $\text{Cl}^-$ ). Витяг  $\text{K}^+$  в продукт становить 74,0 %, а  $\text{Mg}^{2+}$  – 71,1 %. Процес повного розчинення полімінеральної калійної руди довгий і складний, вимагає великої кількості води для стадійного розчинення галіту та лангбейніту і наступного випарювання отриманих розчинів, не забезпечує високого витягу із руди цінних компонентів.

Відомо, що лангбейніт в присутності вологи переходить в легкорозчинний шеніт. На цій властивості лангбейніту ґрунтується спосіб перероблення полімінеральної калійної руди з попередньою шенітизацією. Процес описується рівнянням реакції



Дослідженнями автора показано, що ступінь шенітизації лангбейніту не залежить від висоти складування (терикону), але зволожена руда через кілька днів схоплюється і твердіє. Для попередження затвердівання шенітизованої маси її необхідно перші сім діб щодобово перемішувати. В інтервалі температур 258–313 К ступінь шенітизації не залежить від температури. Зі збільшенням кількості води, що подається на зволоження руди, ступінь шенітизації зростає спочатку різко, а потім за 30 % надлишку від стехіометрії, залишається практично постійною. З практичної точки зору важливо отримати нетекучу зволожену масу руди, зручну для складання в терикони, тому потрібно додавати 116 % води від стехіометрії за реакцією. Воду рекомендується подавати в три прийоми через дві доби в співвідношенні 3:3:4. Використання процесу шенітизації вихідної калійної руди дозволяє отримувати конвертовану руду з вмістом 90 %  $\text{K}^+$  в розчинній формі, що при наступному переробленні забезпечує підвищення ступеня витягу калію із сировини. Дослідження розчинення шенітизованої калійної руди показали, що максимально насичений розчин калійно-магнієвими солями можна отримати при співвідношенні Р:Т = 3,5, час розчинення скорочується до 30-35 хв. Для розчинення шенітизованої руди достатньо двох стадій, найсприятливіша температура 333-343 К, за таких умов ступінь витягу  $\text{K}^+$  у насичений розчин становить 83,5 %. Кількість насиченого розчину після двох стадій розчинення становить 224 т на 100 т руди. Випуск безхлоридних калійних добрив при цьому може збільшитися в 1,6 рази. Маса нерозчинного залишку становить 37,6 т на 100 т руди, що в 1,5 рази менше, ніж маса нерозчинного залишку, одержаного під час розчинення негідратованої руди.

Шенітизація полімінеральної калійної руди в териконах дозволяє досягнути високого ступеня переходу лангбейніту в легкорозчинний мінерал, не потребує спеціального технологічного обладнання, але є дуже повільним процесом, триває 25-30 діб, вимагає значних капіталовкладень на будівництво критих складів. Цей спосіб викликає практичний інтерес лише тоді, коли  $\text{NaCl}$  використовується як матеріал для закладання. При більш повному використанні сировини доцільно спочатку розчинити легкорозчинні мінерали, а шенітизації піддавати тільки залишок після розчинення. В цьому випадку шенітизацію необхідно проводити в технологічному обладнанні, а процес прискорювати мокрим подрібненням залишку в “кульових млинах”. Швидкість процесу шенітизації лангбейніту в умовах мокрового подрібнення, порівняно з шенітизацією в териконах, збільшується в 1400-1500 раз, що пояснюється збільшенням поверхні контакту фаз, створенням дефектів кристалічної решітки та ін. У такому випадку потрібний більший вміст води в шенітизованій суміші (125-130 %). Вода, що подається на шенітизацію насичується солями і зв'язується в кристалогідрати. Розчинні солі при гідратації кристалізуються, схоплюючи частинки руди. Це зумовлює необхідність її періодичного перемішування, а тому потрібні додаткові

енергетичні затрати. При розчиненні шенітизованої руди кристалізується вторинний леоніт, через що не досягається високого насичення розчину сульфатними калійно-магнієвими солями. Підвищення дисперсності сировини, яке пропонують при мокрому подрібненні, призводить до збільшення енергетичних затрат. Через перераховані вище недоліки спосіб шенітизації не був впроваджений у виробництво.

Відома технологія перероблення полімінеральної калійної руди, суть якої полягає в гарячому розчиненні з руди хлоридних мінералів у промводі з процесу промивання глинисто-сольового шламу; прожарюванні нерозчиненого залишку з метою переведення важкорозчинних мінералів – полігаліту і лангбейніту, в легкорозчинні; подальшому розчиненні залишку у воді з одержанням насиченого розчину; його випарювання з одержанням NaCl, шеніту, каїніту, KCl і розчину MgCl<sub>2</sub>. Таким способом можна одержувати калію сульфат із вмістом 52 % K<sub>2</sub>O і до 1 % Cl. Витяг K<sup>+</sup> за вищенаведеною технологією становить 82,2 %, а Mg<sup>2+</sup> – 60,8 %. Дослідження показали, що прожарювання мало впливає на швидкість розчинення лангбейніту, але вимагає значних енергетичних затрат. Тому ця технологія не знайшла використання в промислових умовах.

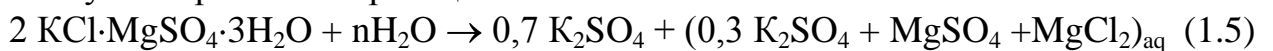
За галургійним методом перероблення полімінеральної калійної руди утворюються хлоридмагнієві розчини, що є відходами виробництва. Відсутність споживача таких відходів створює проблеми їх зберігання та утилізації. У зв'язку з цим запропонований [82-84] спосіб перероблення калійних руд без утворення хлоридмагнієвих відходів, що ґрунтується на процесі конверсії лангбейніту з хлоридмагнієвим розчином у каїніт. За цим способом полімінеральну калійну руду розчиняють, в розчин переходить більша частина легкорозчинних мінералів і глинистих домішок. Цей розчин освітлюють і охолоджують для кристалізації шеніту; надлишковий маточний розчин випарюють і на першій стадії виділяють натрію хлорид харчових сортів. На другій стадії одержують суміш солей: каїніту, карналіту, сильвіну, кізериту, яку подають на конверсію нерозчиненого галіто-лангбейнітового залишку, попередньо відмитого від галіту. Залишок перед конверсією з випареною суспензією подрібнюють. Під час конверсії нерозчиненого залишку відбувається така реакція



У результаті цієї реакції утворюється галіто-каїнітова суміш, яку розділяють на каїнітовий концентрат і натрію хлорид. Одержані результати показали, що найвищий вихід каїніту досягається в інтервалі температур 75 ... 95 °С. При додаванні KCl у стехіометричній кількості та затравки, вихід каїніту підвищується і за 95 °С становить 65,3 %. Вивчення впливу розміру частинок лангбейніту на процес конверсії показує, що найвищий вихід каїніту досягається в розчині з концентрацією MgCl<sub>2</sub> 28,3 % для частинок лангбейніту фракції менше 0,5 мм і за 120 годин становить 90-93 %, а за 240 год – 97-98 %. Отже, нерозчинений залишок руди потрібно подрібнювати до 0,5 мм, а розчин після кристалізації шеніту випарювати до концентрації

$MgCl_2$  25-28,3 % і суспензію калійно-магнієвих солей подавати на конверсію. Ця технологія перероблення калійних руд, порівняно з існуючими, є простіша, передбачає зменшення витрат води на 0,4-0,5 т в перерахунку на 1 т руди, відходами є тільки глинисті домішки і частина  $NaCl$ , які рекомендують направляти на закладку відпрацьованих шахт. Отже, за розглянутою вище технологією можна одержувати калійно-магнієве добриво, основним компонентом якого є каїніт (20-24 %  $K_2O$ , 13-14 %  $MgO$  і 3-5 %  $NaCl$ ).

Каїнітову породу, що складалася переважно з каїніту і галіту, переробляли в Італії. За цією технологією отримували калію сульфат із сульфатних руд Сіцилійського родовища. При переробленні використовували процес кристалізації, розроблений і запатентований фірмою Montekatini, що описується рівнянням реакції:



### 2.1. Флотаційний метод отримання добрив

Сировиною для калійної промисловості країн СНД в даний час служать Сильвінітової руди Верхньокамського і Старобінського родовищ. Мінералогічну основу цих руд складають сильвініт і Галіт, як домішки присутні карналіт, глинистий і нерозчинний у воді залишок, а також бром, йод, рубідій, мідь, цинк та інші.

З усіх відомих методів збагачення у виробництві хлориду калію з сильвінітових руд найпоширенішим у нас і за кордоном є метод флотації (від англ. flotation - спливання). Грунтуючись на зовнішніх ознаках, процес флотації можна було б визначити як спосіб розділення, при якому один мінерал спливає на поверхню пульпи і плаває на цій поверхні, а інший тоне і залишається всередині пульпи. Однак таке визначення виходить тільки з зовнішньої сторони процесу і не відображає суті явищ, що відбуваються при флотації. Крім того, відомі такі флотаційні процеси, при яких ніякого спливання або плавання часток немає. Тим часом вони обумовлені тими ж причинами, що і звичайна флотація. Тому їх абсолютно правильно відносять до групи флотаційних процесів. Оскільки в будь-якому випадку процес пов'язаний з наявністю поверхонь розділу фаз, то найбільш правильним буде таке визначення поняття «флотація»: Флотація - метод збагачення, що полягає в розділенні мінералів подрібненої руди на основі різної їх здатності утримуватися на межі розділу фаз в рідкому середовищі.

Розрізняють три основних види флотації - плівкову, масляну і пінну.

При плівковій флотації, поділ мінералів відбувається на плоскій поверхні розділу фаз вода-повітря. При цьому подрібнена руда, що підлягає поділу, насипається з невеликої висоти на поверхню води. Незмочуванні частинки залишаються на поверхні і виділяються під флотаційний продукт, змочувані переходять у водну фазу. Через низьку продуктивності цей процес не отримав широкого застосування. Однак ефект плівкової флотації використовується при флотогравітаційному способі отримання крупнозернистого хлористого калію.

Масляна флотація полягає у виборчому змочуванні частинок мінералу диспергованого у воді рідким маслом. Утворені при цьому агрегати частинок, укладені в масляні оболонки, спливають на поверхню пульпи. Внаслідок незначної підйомної сили краплі олії можуть нести лише невеликий вантаж частинок, а витрати масла при цьому дуже великі. Тому масляна флотація не отримала промислового поширення.

При пінній флотації пульпа насичується бульбашками газу, зазвичай повітря. Гідрофобні частки закріплюються на бульбашках і виносяться ними на поверхні пульпи, утворюючи шар мінералізованої піни. Гідрофільні частинки залишаються в пульпі. Залежно від здатності насичення пульпи бульбашками газу пінна флотація підрозділяється на звичайну пінну флотацію, вакуум-флотацію, хімічну флотацію, флотацію кип'ятіння та ін.

При звичайній пінній флотації в якості газу використовується повітря, причому аерація пульпи забезпечується або засмоктуванням повітря з атмосфери і диспергуванням його в пульпі спеціальними механічними аераторами, або ж вдмухуванням в пульпу стисненого повітря.

Аерація пульпи при вакуум-флотації здійснюється за рахунок виділення повітря з розчину (відповідно до закону Генрі),

При хімічній або газовій флотації бульбашки газу утворюються в результаті хімічної взаємодії.

У калійній промисловості, як правило, використовується звичайна пінна флотація. Перша особливість флотації полягає в тому, що на відміну від інших методів збагачення, не існує принципових обмежень її використання для поділу будь-яких мінералів. Якщо гравітаційними процесами не можна розділяти мінерали з однаковими або близькими питомими вагами, а магнітною сепарацією не можна збагачувати руди, в яких мінерали мають однакову або близьку магнітну сприйнятливість, то флотація принципово застосовна для збагачення будь-яких корисних копалин. Ця універсальність флотаційного процесу пояснюється двома причинами:

- питома поверхнева енергія мінералів залежить як від їх хімічного складу, так і від будови решітки мінералів. Оскільки різні мінерали обов'язково відрізняються один від іншого або складом, або будовою решітки, то вони повинні відрізнятися і за величиною поверхневої енергії на межах розділу мінерал - газ і мінерал - рідина.

- якщо відмінності в питомих поверхневих енергіях недостатньо для хорошого поділу мінералів, то його можна збільшити нанесенням на поверхню мінералів найтонших покриттів за допомогою реагентів. Наприклад покриття поверхні сульфідних частинок плівкою ксантогенату щільністю 15-30 % від суцільного мономолекулярного шару різко змінює їх поверхневу енергію.

Практика підтверджує принципову можливість застосування флотації для розділення будь-яких мінералів.

Друга особливість флотаційного способу - можливість застосування його тільки для розділення дрібних частинок, у яких потенціальна енергія

значно менше поверхневої. Звичайною пінною флотацією корисні мінерали з щільністю більше  $5 \text{ г/см}^3$  практично не флотуються при розмірах зерен, що перевищує 0,2-0,3 мм. Мінерали з малою щільністю (кам'яне вугілля, сірка) при пінній флотації можуть флотуватися при розмірах до 0,6 мм. У спеціальних флотаційних процесах розміри матеріалу, що піддається флотації, можуть бути значно підвищені. Так, при збагаченні калійних сильвінітових руд розміри частинок концентрату знаходяться в межах від 0,3 до 0,8 мм. Оскільки продукт збагачення сильвінітових руд - хлорид калію є кінцевим продуктом процесу і не піддається подальшим перетворенням, то основною вимогою на стадії подрібнення є рівномірність зерен. Це завдання краще може бути вирішене при подрібненні в стрижневих млинах.

Всяка поверхня двох фаз прагне до мимовільного скорочення і зовні це проявляється так, як ніби на поверхні розділу фаз існує пружна розтягнута плівка, яка прагне скоротитися. Звідси виникли поняття «поверхневий натяг» і «сила поверхневого натягу». Поверхневий натяг водних розчинів  $\text{KCl} - \text{NaCl}$  у присутності флотореагентів зменшується. Причому, чим вища концентрація флотореагентів, тим нижчий поверхневий натяг розчину.

Поверхневий натяг на межі рідина - газ залежить також від складу газу. Закріплення покритих колектором частинок на поверхні бульбашки пояснюється зменшенням поверхневої енергії, так як в цьому випадку поверхня розділу повітря - вода, що володіє великою питомою поверхневою енергією, як би замінюється поверхнею розділу повітря - вуглеводень з низькою поверхневою енергією. Тому елементарний акт флотації розглядається як адсорбція іонних молекул і на нього поширюються закономірності, встановлені для процесу адсорбції. Основні вихідні її передумови, як визнавав і сам автор, не цілком точні. Адсорбційну гіпотезу можна розглядати як окремий випадок гіпотези змочування.

Процес флотації відбувається за участю реагентів, які умовно поділяються на чотири класи:

- а) збирачі;
- б) депресори;
- в) активатори;
- г) регулятори середовища.

Збирачі - це реагенти, які утворюють на поверхні мінералу гідрофобну плівку і роблять поверхню незмочуючу. До збирачів відносяться органічні сполуки - природні жири, олеїнову та інші кислоти, ксантогенат калію або натрію та інші. Для флотації сильвінітових руд застосовують аміни. Деякі мінерали флотуються тільки після того, як на їх поверхні утворилася активна плівка. Цю плівку утворюють реагенти активатори. Активатори також здатні нейтралізувати дію депресорів. Найбільш поширеними є мідний купорос, сірчана кислота і сірчистий натрій.

Для поліпшення факторів, що сприяють флотації, застосовуються реагенти - регулятори процесу. Регулятори вводяться в пульпу, змінюючи середовище, роблячи лужним або кислим, що сприяє ефективнішому впливу активаторів або депресорів на поверхні мінералів.

Розроблена флотаційна технологія перероблення полімінеральних калійних руд з одержанням калійно-магнієвого концентрату (17,5-19,5 %  $K_2O$ , до 20 %  $Cl$ ), була впроваджена на Стебницькому калійному заводі. Та через високий вміст глини в руді не було досягнуто проектних показників виробництва в процесі освоєння технології. Причиною низького витягу цінних компонентів при флотації є значно вищий вміст глини в руді та продуктах флотації, ніж в рудах, які переробляють в інших країнах, де флотаційне збагачення характеризується більш високими показниками. Наприклад, в Італії подрібнену каїнітову руду, в якій вміст глини не перевищував 1,5 %, спеціально перед флотацією знешламлювали, відділяючи близько 70 % глини, тому що остання, внаслідок великої питомої поверхні, адсорбує значну кількість реагентів і погіршує селективність флотації. В 1988 р. флотофабрику Стебницького калійного заводу закрили на реконструкцію. Для реконструкції виробництва була розроблена технологія перероблення руди з попередньою гідратацією і одержанням мінерального добрива “Калімаг- 40” – аналог калімагnezії. За такою технологією витяг  $K^+$  в продукт становив 78,2 %,  $Mg^{2+}$  – 68,8 %. Та реконструкція виробництва за цією технологією не була здійснена через відсутність коштів і значну енергоємність.

Отже, метод флотації є малоефективним, витяг  $K^+$  не перевищує 50 % від тієї кількості, що подається на флотаційне розділення. Крім того, небажане поєднання процесу флотації з галургійним методом через сильне спінювання розчину. Присутність глинистого шламу підвищує витрати реагентів. Застосування жирних кислот при флотації веде до забруднення ними кінцевих продуктів і тому неможливе використання натрію хлориду в харчовій промисловості. Низький витяг сульфатних мінералів із руди є причиною високого вмісту натрію хлориду в кристалах шеніту. Способи збагачення полімінеральних калійних руд Прикарпаття без попереднього їх знешламлення є малоефективні, це в свій час підтвердила і практика.

### **Конверсія лангбейніту у легкорозчинні мінерали**

Одним з основних цінних компонентів руди є лангбейніт ( $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ ) – важкорозчинний мінерал, вміст якого у руді досягає 30 мас. %. Лангбейніт за існуючою технологією розчинявся лише на 22–23 %. Крім лангбейніту, в полімінеральній калійній руді містяться інші важкорозчинні мінерали: полігаліт і кізерит. Це зумовлює надзвичайно низький витяг калію з руди за діючою галургійною технологією, який в останні роки роботи заводу калійних добрив (м. Калуш) не перевищував 38 %.

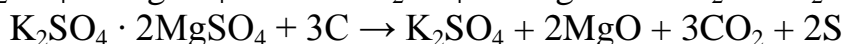
Розробкою способів виробництва сульфатно-калійних добрив з полімінеральних руд Прикарпаття займалися давно. Особливо активно дослідні роботи в цьому напрямку проводилися польськими фахівцями. Спочатку вивчалася можливість застосування в якості сировини для виробництва калійних добрив лангбейнітової породи. Були рекомендовані способи збагачення лангбейнітових руд шляхом відмивання натрію хлориду.



При цьому виходив концентрат, який містить 70-90 % лангбейніту і забруднений хлоридом натрію, кізеритом, сполуками кальцію і глинистим шламом.

Також були запропоновані методи переробки збагаченого лангбейніту на калій сульфат і калімагнезію, що ґрунтувалися на розчиненні лангбейніту водою або оборотним розчином і кристалізацією каліймагнезії та сульфату калію при охолодженні розчинів. З метою прискорення процесу розчинення лангбейніту застосовували попереднє прожарювання його приблизно за 400<sup>0</sup> С. Коефіцієнт використання калію при зазначених способах переробки не перевищував 50 %, тому вони не отримали наступного розвитку.

Був розроблений і перевірений на дослідній установці спосіб термічної переробки лангбейніту на сульфат калію і оксид магнію. За термічним способом відміту від хлориду натрію лангбейнітову руду змішували з вугіллям і прожарювали за 700-900 °С. З обробленої маси водою вимивали калій сульфат. Сумарний процес термічної переробки лангбейніту протікав за реакціями:



Труднощі, з якими дослідники зіткнулися при розробці схем використання лангбейніту, змусили перейти до вивчення можливості переробки каїніто-лангбейнітових руд.

Руди лангбейнітового типу представлені Карлсбадським родовищем в США. Незважаючи на те, що руди Карлсбадського родовища, крім лангбейніту, містять у своєму складі полігаліт, промислове значення в даний час мають тільки лангбейніти. Схеми переробки полігалітових руд не вийшли за стадію лабораторних досліджень. Лангбейнітові руди розвинені на обмежених ділянках по площі та по розрізу і придатні для розробок лише у південній частині родовища.

Сульфат калію фірма ІМК отримує, комбінуючи процес конверсії лангбейнітової руди з хлоридом калію з виробництвом хімічно чистого калію хлориду. На конверсію направляють подрібнену і відміту від галіта лангбейнітову руду та «зворотні солі», отримані шляхом випарювання шенітового маточного розчину в апаратах «зануреного горіння» з подальшим охолодженням до 30 °С в двоступеневій вакуум-кристалізаційній установці. Кінцевий хлоридмагнієвий розчин переробляється на магній оксид і хлоридну кислоту. Крім калію сульфату, в продаж надходить так званий! «Sul-Po-Mag», що є відмитим від натрію хлориду лангбейнітом, подрібненим до певних розмірів. Вміст К<sub>2</sub>О в «Sul-Po-Mag» становить 22 %.

Фірма Duval Corp. отримувала калій сульфат і калімаг також методом конверсії лангбейніту і калію хлориду. Спосіб перероблення лангбейнітової руди на фабриці цієї фірми характеризується тим, що сульфатний розчин, отриманий від розкладання шеніту до калію сульфату, змішують з хлорнатрієвим розчином і за температури нижче 10°С отримують глауберову сіль і концентрований хлоридмагнієвий розчин.

Розчин після конверсії випарюють з метою регенерації калійвмісних солей у вигляді сільвіну, каїніту, лангбеніту і леоніту; при цьому утвориться деяка кількість хлоридмагнієвого розчину і розчин  $KCl+NaCl$ , який використовується в флотаційному циклі.

Здійснення процесу конверсії в одну стадію з отриманням калій сульфату веде до утворення значної кількості сульфатного розчину з високим вмістом калійних солей. Вихід калію в кристалізат не перевищує 55 % від вмісту його у вихідній сировині. Схема ускладнюється через необхідність подальшої переробки сульфатного розчину з метою регенерації калійвмісних солей.

При двохстадійній конверсії з отриманням на першій стадії шеніту і його наступним розкладанням до калій сульфату. У цьому випадку з головного циклу переробки сировини виводиться шенітовий маточний розчин, в якому міститься не більше 30 % від початкової кількості калію. Вихід цільового компоненту в продукт становить 70 %, без урахування регенерації калію з маточного розчину. Цикл регенерації також значно спрощується з огляду на те, що у складі шенітового маточного розчину калійних солей майже вдвічі менше, ніж у сульфатному розчині.

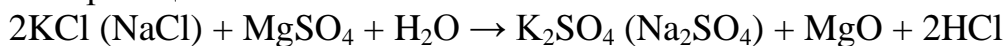
Способи переробки каїніто-лангбейнітових руд розроблялися у Львівському політехнічному інституті під керівництвом Ленгауер в 1937-1940 рр. Було запропоновано два способи переробки сировини. За одним з них порода розчинялася в зворотному розчині, отриманому після кристалізації шеніту, при температурі кипіння розчину ( $107\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) – перше розчинення. При цьому відбувалося утворення вторинного лангбейніта за рахунок розчинення каїніту. Свіжоприготовлений лангбейніт відокремлювали від гарячого розчину і за  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  проводили друге розчинення його в маточному розчині, отриманому після кристалізації суміші  $KCl$  і  $NaCl$  з гарячого розчину першого розчинення. При охолодженні розчину від другого розчинення отримували шеніт, забруднений домішками хлоридів. Ця схема, зв'язана з великими тепловими витратами, складним обладнанням і не дозволяла отримувати чистий шеніт, отже є неперспективною.

Другий спосіб, послужив згодом основою для розроблення досконаліших схем, полягав у розчиненні вихідної сировини в зворотному розчині за  $65-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При цьому в розчин переходили легкорозчинні калійні мінерали – каїніт, шеніт, сільвін, а важкорозчинні – лангбейніт, полігаліт, кізерит і надлишок  $NaCl$  – у вигляді твердого залишку виводилися з апаратів для розчинення і піддавалися додатковій обробці.

Отриманий розчин охолоджували в дві стадії: спочатку до  $35-37\text{ }^{\circ}\text{C}$  з метою відокремлення суміші  $NaCl$  і  $KCl$ , далі до  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  для кристалізації шеніту. Для отримання чистого шеніту, що залишився після відділення  $NaCl$  і  $KCl$ , перед наступним охолодженням додавали розчин, насичений сульфатами, який містить лише незначні домішки  $NaCl$ . Такий розчин отримували при обробленні нерозчинного залишку сировини. Таким чином, за вказаною схемою з каїніто-лангбейнітової руди можна було отримати

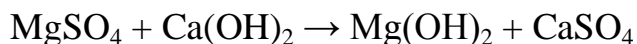
каліймагнезію та суміш хлоридів калію і натрію. Цей спосіб також був розроблений і перевірений тільки в лабораторних умовах.

Гідротермічний метод заснований на конверсії натрію і калію хлоридів у сульфати при прожарюванні руд, що складаються з еквівалентних кількостей магнію сульфату та калію і натрію хлоридів у присутності водяної пари. Взаємодія калію і натрію хлоридів з  $\text{MgSO}_4$  та водяною парою відбувається за реакцією:

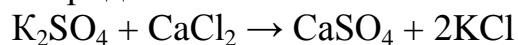


Для перероблення полімінеральних калійних руд родовища Тазлеу (Румунія) були запропоновані нові підходи, які розглянуті нижче. Родовище Тазлеу – єдине із розвіданих родовищ, яке за своїм складом є аналогом родовища полімінеральних калійних руд Прикарпаття.

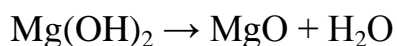
Розробкою технологічних схем одержання калійних добрив на даному родовищі займається науково-дослідний інститут Ічмін (м. Бухарест), який запропонував наступну схему. Вихідна руда полімінерального складу подрібнюється до певного розміру і «змочується» водою до пастоподібного стану. В мішалки вводиться вапняне молоко в кількості, яка достатня для переведення сульфату магнію розчинної частини руди в гідроксид магнію відповідно до реакції:



а також розчин хлориду кальцію для переведення сульфату калію розчинної частини руди в хлорид калію:



Після цього отримана суміш просушується, гранулюється і поступає на випалювання. При цьому магнію гідроксид перетворюється в оксид, виділяючи воду за реакцією:



Очевидна недоцільність такої технологічної схеми. У багатьох країнах (Японія, Франція, Іспанія, Бельгія та ін.), які не мають мінеральної калійно-сульфатної сировини, отримують сульфат калію конверсійними методами, використовуючи хлорид калію як один із вихідних компонентів.

Слід зазначити, що тут закладений досить цікавий технологічний прийом, а саме – можливість виведення магнію і сульфат-йону в початковій стадії переробки руди шляхом переведення його у нерозчинну форму. Тим самим досягається скорочення числа компонентів солевої системи і спрощується процес її наступної переробки. Отримані після прожарювання гранули можна розглядати як сільвініт з вмістом інертних важкорозчинних і нерозчинних домішок:  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgO}$ , прожарених мулів. Нерозчинний залишок переробляється шляхом відмивки водою (100 % від маси залишку) при  $70^\circ\text{C}$  від натрію хлориду з утворенням розсолу  $\text{NaCl}$  і залишку, який складається з  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgO}$  і прожарених мулів та може бути використаний як будівельний матеріал. Дана технологічна схема має лиш кадемічний інтерес.

Запропонована також схема переробки полімінеральних руд на сингеніт ( $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), яка полягає в тому, що до розчину, отриманого при розчиненні полімінеральної руди водою при співвідношенні

$P : T = 1 : 1$ , додають гіпс. Гіпс беруть в кількості 110 % від стехіометрії. Особливу увагу рекомендується приділяти часу визрівання сингеніту. При тривалості визрівання 72 год. вихід досягає 92 – 93 % (мас.), однак якість продукту низька. Вміст  $K_2O$  – 13,1 – 13,2 %; міститься в ньому також  $NaCl$ .

Лангбейнітова руда Карлсбадського родовища залягає у вигляді потужних пластів в суміші з галітом і сильвіном, містить в середньому 15 %  $K_2O$  і є сировиною для виробництва фірмами International Minerals and Chemical Corp (IMCC) і Dubai Corp безхлоридних калійних добрив у вигляді сульфату калію. На першій стадії технологічного процесу здійснюється відмивання важкорозчинного у воді лангбейніту від галіту і хлориду калію. Руду дроблять до розмірів -3,3 мм на молоткових дробарках, які працюють у замкнутому циклі з вібраційним гуркотом, і класифікують по класу 1,6 мм. Великий клас регулюють з холодною водою у обертовому барабані з метою відмивання галіту і зневоднюють у гідроциклоні. Піски гідроциклону об'єднують з класом -1,6 мм і подають у два працюючих послідовно класифікатори. Свіжу воду для розчинення галіту подають у другий класифікатор, куди поступає лангбейніт з першого класифікатора. Злив першого класифікатора, після відділення в гідроциклоні і відстійнику дрібних кристалів, скидають. Відмиту руду, що виходить з другого класифікатора і містить 96—98 % лангбейніту, зневоднюють на центрифугах і сушать у барабанних сушках. Висушений лангбейніт містить 22 %  $K_2O$ , 18%  $MgO$  і не вище 2,5 %  $Cl$ . Після сушіння продукт класифікують за 4 класами крупності: крупнозернистий, стандартний, тонкий (ці 3 класи готове калійно-магнієве добриво) і тонкий нестандартний, що надходить на переробку до сульфату калію. Ступінь вилучення лангбейніту з руди в продукт - 80-85 %.

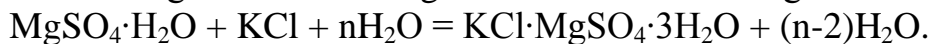
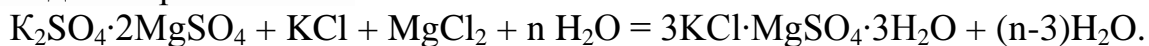
Процес одержання сульфату калію з лангбейнітової руди, використовуючи калій хлорид, відповідає рівнянню реакції:



Хлорид магнію виводять з процесу у вигляді концентрованого розчину разом з невеликими кількостями кухонної солі, яка містилася у вихідному лангбейніті, і хлориду калію. За технологічною схемою подрібнена лангбейнітова руда (-0,1 мм), зворотні змішані солі та розчин калій хлориду у відповідних пропорціях подають в каскад із п'яти взаємозв'язаних реакторів місткістю 60 м<sup>3</sup> кожен. Для підтримки необхідної температури процесу реактори мають зовнішні (водяні) і внутрішні (парові) змійовики. Утворений в реакторах сульфат калію зневоднюють в центрифугах неперервної дії і сушать у барабанних сушарках 5. Сульфатний розчин випарюють в апаратах заглибленого горіння 7 при 80-90 °С. Ступінь упарювання лугу визначається вмістом в ньому натрій хлориду: кількість випареної води повинна бути такою, щоб при наступному охолодженні розчину до 30 °С не відбувалася його кристалізація. Суспензію викристалізованого, при випарюванні сульфатного розчину, лангбейніту і хлорид калію охолоджують до 30 °С у двохступеневому вакуум-кристалізаторі 5. При цьому лангбейніт перекристалізовується в леоніт. Далі суспензію згущують у відстійнику Дорра, фільтрують на барабанному вакуум-фільтрі і подають на стадію

конверсії вихідного лангбейніта. Маточний розчин після відділення зворотних калійно-магнієвих солей скидають з метою виведення з процесу хлориду магнію.

Запропоновані ще нові способи перероблення лангбейніту на калійні добриві, а саме – конверсією лангбейніту і кізериту з карналітом і карналітовим розчином в легкорозчинний каїніт, які описуються відповідними рівняннями:



Проведений комплекс теоретичних і експериментальних досліджень послужив основою для розроблення двох варіантів принципових технологічних схем перероблення полімінеральної калійної руди з отриманням безхлоридного калійного добрива. Суттю обох варіантів запропонованої технології є конверсія важкорозчинних мінералів полімінеральної калійної руди з оборотними карналітом і карналітовим розчином у каїніт. Відмінність їх полягає у тому, що за першою схемою обробляють реагентами всю руду, а за другою – залишок після розчинення легкорозчинних мінералів руди. Реалізація першого варіанту запропонованої технології здійснюється за схемою, показаною на рис. 3.1.

Подрібнену руду подають на змішування з карналітом і карналітовим розчином 1, конвертують 15–20 діб за температури 40...50 °С. Практикою встановлено, що найоптимальніші розміри частинок руди, яка подається на перероблення є 5 мм. Крім того, для ефективного проведення процесу конверсії важливо знати склад вихідної руди, що подається на перероблення і відповідно до цього розраховувати співвідношення руди, карналіту і карналітового розчину. Наприклад, якщо в руді є 16 % лангбейніту, то на конверсію потрібно брати співвідношення руда : карналіт : карналітовий розчин = 1 : 0,12 : 0,053. Отже, у виробничих умовах необхідно передбачити експрес-аналіз вихідної руди, чого не було на діючих виробництвах. Суміш після конверсії подають на розчинення 2 оборотним розчином і промивною водою. Нерозчинний залишок руди відділяють, глинисто-сольовий розчин подають на відстоювання 3. Після відстоювання глинистий мул відділяють від освітленого насиченого розчину і подають на промивання 4 водою. Промивна вода повертається на розчинення. Освітлений насичений розчин подають на стадію кристалізації 5, де утворюється шеніт, який відділяють і сушать 6 з метою одержання калімагnezії. Частину шенітового маточного розчину рекомендується повертати на розчинення руди після конверсії.

Експериментальними дослідженнями доведено негативний вплив домішок легкорозчинних солей (KCl, NaCl, MgSO<sub>4</sub>) та глини на процес конверсії лангбейніту в каїніт. Отже, обробляти карналітом і карналітовим розчином доцільно не всю руду, а тільки нерозчинений залишок з підвищеним вмістом лангбейніту, отриманий після розчинення легкорозчинних мінералів руди і відділення глинисто-сольового розчину. Це дає можливість покращити умови конверсії. Крім того, залишок на конверсію подаватиметься після розчинення, нагрітий до температури 90 °С, отже, нема

потреби нагрівати карналітовий розчин. Нерозчинений залишок можна подрібнювати до розміру частинок менше 0,5 мм, чим зменшується тривалість конверсії.

### Література

1. Грабовенко В.А. Производство безхлорных калийных удобрений. – Л.: Химия, 1980. – 256 с.
2. Лунькова Ю.Н. Производство концентрированных калийных удобрений из полиминеральных руд / Ю.Н. Лунькова, Н.В. Хабер. – К.: Техника, 1980. – 158 с.
4. Костів І.Ю. Полімінеральні калійні руди Прикарпаття. Перероблення з гідратацією лангбейніту і конверсією хлоридних калійних мінералів із мірабілітом у шеніт / І.Ю. Костів, М.І. Артус // Хімічна промисловість України. – 2011. – № 5. – С. 17-25.
5. Хацевич О.М., Костів І.Ю., Хабер М.В. Полімінеральні калійні руди Прикарпаття. Нова технологія переробки // Хімічна промисловість України. – 2005. – № – 4. – С. 3-7.
6. Хацевич О.М., Костів І.Ю. Дослідження процесу конверсії лангбейніту і кізериту з хлоридмагнієвим розчином // Вісник національного університету «Львівська політехніка». “Хімія, технологія речовин та її застосування”. – 2005. – № 536. – С. 155-160.
7. Хацевич О., Костів І. Дослідження процесу конверсії природного лангбейніту в каїніт // Вісник Прикарпатського університету ім. В. Стефаника. Серія “Хімія”. – 2004. – № 4. – С.18-22.
8. Хацевич О.М., Артус М.І., Костів І.Ю. Технологія безхлоридного калійного добрива конверсією мірабіліту з калію хлоридом у хлоридмагнієвому розчині // Хімічна промисловість України. – 2015. – № – 3. – С. 37-41.