Лекція 4

Тема. Практичні розрахунки при переробленні сольових систем.

Мета. Ознайомитися з практичними розрахунками, які проводять при перероблене полімінеральних руд.

План

1. Розрахунок сольового та мінерального складу твердих і рідких матеріалів у сольових системах.
2. Розрахунок кількості та складу продуктів при переробленні полімінеральних руд.
3. Розрахунок виходу калійного продукту і коефіцієнту вилучення калію.

1. Розрахунок сольового та мінерального складу твердих і рідких матеріалів у сольових системах

Повний хімічний аналіз матеріалу (твердого або рідкого) надає вміст окремих іонів незалежно від того, у вигляді якої сполуки (солі, мінералу) ці іони входять у склад матеріалу. Визначення сольового і мінерального складу, виявлення сполук, у формі яких ці іони входять до складу матеріалу, і визначення їх кількісних співвідношень має два способи розв'язку.

Перший – розрахунковий, при якому беруть дані хімічного аналізу і з допомогою розрахункових коефіцієнтів або грам-еквівалентів розв'язують цю задачу. Розрахунковий спосіб простіший, але він не завжди дає правильну якісну мінеральну характеристику матеріалу.

Другий – визначення мінерального складу крім даних хімічного аналізу враховуються також дані якісного фазового аналізу: термографічний, рентгенографічний або кристало-оптичний (імерсійний). Імерсійний метод застосовується при розрахунках мінерального складу полімінеральних руд і продуктів їх переробки. Він дозволяє визначити попередню якісну мінеральну характеристику матеріалу.

Розрахунок мінерального складу зв'язаний з труднощами, які полягають в тому, що одні і ті ж іони входять до складу цілого ряду мінералів. Так, хлорид калій може бути у вигляді мінералів сильвіну, каїніту або карналіту. Сульфат магнію може знаходитися у складі кізериту, каїніту, лангбейніту та інших мінералів. Тому знання кількісного складу двох-трьох мінералів полегшує наступний розрахунок і збільшує ймовірність розрахунку мінерального складу складного матеріалу. Перерахунок на солі даних хімічного аналізу, вираженого в концентрації іонів, виражається з врахуванням кристалохімічних властивостей елементів.

Кристалохімічні властивості елементів визначають напрям, хід і особливості кристалізації сполук хімічних елементів з природних розплавів та солей. Послідовність кристалізації із дисоційованих дисперсних систем дорівнюють порядку зменшення енергії кристалічної решітки. Та складність природних процесів у ряді випадків порушує цю закономірність.

Енергія кристалічної решітки може бути визначена за формулою:

$$E = 1{,}1868 \cdot \frac{z_1 + z_2}{r_1 + r_2} \text{ кДж/г} \cdot \text{екв},$$

де – z_1, z_2 – валентність іонів,

r_1, r_2 – відповідно радіуси іонів, .

Розрахована за формулою енергія кристалічних решіток солей, що входять до складу полімінеральних руд, рівна кДж/г екв.: $CaSO_4$ – 810,1; $MgSO_4$ – 850,7; K_2SO_4 – 577,7; $MgCl_2$ – 741,0; KCl – 193,0; NaCl -217,2; Na_2SO_4 – 599,6.

При кристалізації солей із природних розсолів і вод морського типу першим осаджується сульфат кальцію у вигляді гіпсу і ангідриту, останнім із сульфатних сполук – сульфат натрію.

Як видно із приведених величин енергії кристалічних решіток по закону Ферсмана, порядок кристалізації солей сульфатної форми повинен бути наступним: $MgSO_4$, $CaSO_4$, Na_2SO_4, K_2SO_4. Однак експериментальними даними за випарюванням розсолів і вод морського типу, а також дослідження природних покладів солей встановлена наступна послідовність кристалізації солей: $CaSO_4$, $MgSO_4$, K_2SO_4, Na_2SO_4. Ймовірно, при кристалізації солей із складних сольових систем основними факторами є спільна розчинність цих солей в багатокомпонентних сольових системах. На основі вище сказаного, розрахунок сольового складу за даними хімічного аналізу починають з розрахунку вмісту сульфату кальцію.

Відомі три варіанта розрахунку залишку сульфат-іона після визначення сульфату кальцію. Залишок менший кількості сульфат-іону, що еквівалентний вмісту іону магнію ($E_{SO_4^{2-}} - E_{Ca^{2+}}$) <$E_{Mg^{2+}}$ – варіант I; більше кількості сульфат-іона, що еквівалентний вмісту магнію, але менше від потрібного для зв'язування всього іону калію в сульфатну форму $E_{Mg^{2+}}$ < ($E_{SO_4^{2-}} - E_{Ca^{2+}}$) >($E_{Mg^{2+}} + E_{K^{2+}}$) – варіант II; більша кількість сульфат-іона, еквівалентного вмісту іона магнію і калію, що знаходиться в матеріалі ($E_{SO_4^{2-}} - E_{Ca^{2+}}$) >($E_{Mg^{2+}} + E_{K^{2+}}$)- варіант III. Щоб визначити в кожному окремому випадку, який варіант обчислення потрібно використовувати вміст Ca^{2+}, SO_4^{2-}, Mg^{2+}, K_2^+ переводять в грам-еквівалентну форму і провести необхідне співвідношення.

Варіант I: Кількість сульфату кальцію розраховують за вмістом іону кальцію:

$$E_{CaSO_4} = E_{Ca^{2+}};\ E_{MgSO_4} = E_{SO_4^{2-}} - E_{CaSO_4};\ E_{MgCl_4} = E_{Mg^{2+}} - E_{MgSO_4};\ E_{K_2Cl_2} = E_{K_2^+};\ \ E_{Na_2Cl_2} = E_{Na_2^+}.$$

Сольовий склад матеріалу: $CaSO_4$, $MgSO_4$, $MgCl_2$; KCl; NaCl. По сольовому складі можна припустити, що мінеральний склад буде наступним: ангідрид; кізерит; карналіт; бішофіт; сильвін; галіт.

Варіант II:

$$E_{CaSO_4} = E_{Ca^{2+}};E_{MgSO_4} = E_{Mg^{2+}};\quad E_{K_2SO_4} = E_{SO_4^{2-}} - \left(E_{CaSO_4} + E_{MgSO_4}\right);$$

$$E_{K_2Cl_2} = E_{K_2^+} - E_{K_2SO_4};\ \ E_{Na_2Cl_2} = E_{Na_2^+}.$$

Розрахований по цьому варіанті сольовий склад – $CaSO_4$, $MgSO_4$, K_2SO_4; KCl; NaCl – характерний для полімінеральних руд. Розрахунок мінерального складу без імерсійного аналізу має труднощі.

Варіант ІІІ:

$$E_{CaSO_4} = E_{Ca^{2+}}\ ;\ E_{MgSO_4} = E_{Mg^{2+}};\ E_{K_2SO_4} = E_{K_2^+};\ E_{Na_2SO_4} = E_{SO_4^{2-}} - \left(E_{CaSO_4} + E_{MgSO_4} + E_{K_2SO_4}\right);\ E_{Na_2Cl_2} = E_{Na_2^+} - E_{Na_2SO_4}.$$

Сольовий склад за цим варіантом - $CaSO_4$; $MgSO_4$; K_2SO_4; Na_2SO_4; NaCl – відрізняється від попереднього вмістом сульфату натрію. Це вказує на те, що в матеріалі є мінерали, в склад яких входить сульфат натрію. В даному випадку для визначення точного мінерального складу необхідний попередній напівкількісний імерсійний аналіз.

Мінеральний склад (руди, твердого тіла) за даними хімічного та імерсійного аналізів розраховується в наступній послідовності: кількість компонента (іона), виражено у відсотках, перераховують у грам-еквівалентах (екв.); визначають сольовий і мінеральний склади.

Грам-еквівалент іона – E_i дорівнює відношенню відсоткового вмісту іону, % до його еквівалентної маси.

Приклад І. Хімічний склад руди, %: K^+ – 7,86; Mg^{2+} – 5,10; Ca^{2+} – 0,71; Na^+ – 13,75; Cl^- – 26,86; SO_4^{2-} = 28,83; Н. О. – 12,06; H_2O загальна – 9,83; H_2O гігроскопічна – 1,08.

Мінеральний склад руди за результатами імерсійного аналізу наступний: галіт; кізерит; каїніт; полігаліт; сильвін; леоніт; ангідрит.

Розрахунок:

1. *Визначення грам-еквівалент:*

$$E_{K_2^+} = \frac{7,86}{78,20} = 0,1005;\ E_{Mg^{2+}} = \frac{5,10}{24,32} = 0,2097;$$

$$E_{Ca^{2+}} = \frac{0,71}{40,08} = 0,0117;\ E_{H_2O} = \frac{9,83-1,08}{18,016} = 0,4857;$$

$$E_{Cl_2^-} = \frac{26,86}{70,91} = 0,3787;\ E_{SO_4^{2-}} = \frac{23,83}{96,07} = 0,2481;$$

$$E_{Na_2^+} = \frac{13,75}{46,00} = 0,2990.$$

2. *Визначення сольового складу:* $E_{CaSO_4} = E_{Ca^{2+}} = 0,0177$ екв.

Залишок сульфат-іону: $E_{SO_4^{2-}} - E_{CaSO_4}$ = 0,2481 – 0,0177 = 0,2304 екв. Цей залишок більший еквіваленту магнію, тому розрахунок вмісту сульфат іону проводиться за еквівалентом магнію: $E_{MgSO_4} = E_{Mg^{2+}} = 0,2097$ екв. Залишок еквівалента сульфат-іона, не зв'язаний з кальцієм і магнієм: $E_{SO_4^{2-}} - (E_{CaSO_4} + E_{MgSO_4})$ = 0,2481 – (0,0177 + 0,2097) = 0,0207 екв. Вміст сульфату калію визначається за цим залишком еквіваленту сульфат-іону: $E_{K_2SO_4} = 0,0207$ екв.

Еквівалент хлористого калію визначається через різницю еквіваленту калію і сульфату калію: $E_{K_2Cl_2} = E_{K_2} - E_{K_2SO_4} = 0,1005 - 0,0207 = 0,0798$ екв. Еквівалент хлористого натрію дорівнює еквіваленту натрію: $E_{Na_2Cl_2} = E_{Na_2^+} = 0,2990$ екв.

Сольовий склад руди, %, визначається множенням значення еквівалента кожної солі на її еквівалентну масу:

$CaSO_4$ – 0,0177 · 136,15 = 2,41;

$MgSO_4$ – 0,2097 · 120,39 = 25,25;

K_2SO_4 – 0,0207 · 174,27 = 3,60;
KCl – 0,0798 149,11 = 11,90;
NaCl – 0,2990 · 116,91 = 34,95.

3. При визначенні мінерального складу руди враховується, що сульфат кальцію знаходиться у руду у вигляді ангідриту і полігаліту.

За допомогою мінерального аналізу встановлено, що 17-20 % іону кальцію зв'язано в ангідрит, а інша кількість знаходиться в мінералі полігаліту.

В розрахунках приймаємо, що 20 % іону кальцію міститься в руді у вигляді ангідриту, еквівалент ангідриту дорівнює 0,2 $E_{CaSO_4} = 0{,}2 \cdot 0{,}0177 =$ 0,0035 екв. Кількість ангідриту, %: 0,0035 · 136,15 = 0,48.

Залишок еквіваленту сульфату кальцію входить у склад полігаліту: 0,0177 – 0,0035 = 0,0142 екв. По цій кількості еквівалента сульфату кальцію знаходиться еквівалент сульфату калію і магнію, в також води, що входять у молекулу полігаліту. Кількість полігаліту, екв.: K_2SO_4 – 0,0071, $MgSO_4$ – 0,0071, $2CaSO_4$ – 0,0142, $2H_2O$ – 0,0142. Кількість полігаліту, %: 0,0071 · 602,94 = 4,28, де 602,94 – відносна молекулярна маса полігаліту. Залишок еквівалента сульфату калію після з'язування його в полігаліт K_2SO_4 – 0,0207 – 0,0071 = 0,0136 екв.

За знайденою кількістю (0,0136 екв.) сульфату калію розраховується вміст леоніту, так як у виявлених імерсійним аналізом мінералах сульфат калію входить тільки в склад полігаліту і леоніту. Кількість леоніту, екв.: K_2SO_4 – 0,0136, $MgSO_4$ – 0,0136, $4H_2O$ – 0,0544 (0,0136 · 4). Кількість леоніту, %: 0,0136 · 366,72 = 4,98, де 366,72 – відносна молекулярна маса леоніту.

За залишком еквіваленту сульфату магнію після з'язування його в полігаліт і леоніт розраховують кізерит і каїніт, при цьому також враховується залишкова кількість кристалізаційної води після розрахунку полігаліту і леоніту.

Відношення еквівалентів в каїніті – KCl : $MgSO_4$: $3H_2O$ = 0,5 : 1 : 3, в кізеріті – $MgSO_4$: H_2O = 1 : 1. Залишок еквіваленту магнію $E_{Mg^{2+}} - (E_{Mg^{2+}_{Po}} + E_{Mg^{2+}_{Le}})$ = 0,2097 – (0,00771 + 0,0136) = 0,1890 екв. Залишок води $E_{H_2O} - (E_{H_2O_{Po}} + E_{H_2O_{Le}})$ = 0,4857 – (0,0142 + 0,0544) = 0,4171 екв.

Приймемо а – вміст еквівалента $MgSO_4$ в каїніті, б – вміст еквівалента $MgSO_4$ в кізериті. Тоді рівняння балансів по $MgSO_4$ а + б = 0,1890, по H_2O

3а + б =0,4171.

Розв'язавши ці рівняння, знайдемо а = 0,1140 екв., б = 0,0750 екв. З цього визначимо кількість каїніту: $MgSO_4$ – 0,1140, екв., KCl – 0,0570 екв., $3H_2O$ – 0,320 екв. 0,1140 · 249,00 = 28,39%, де 138,40 – відносна молекулярна маса кізериту.

Кількість кізериту: $MgSO_4$ – 0,0750 екв, H_2O = 0,0750 екв. 0,0750 · 138,40 = 10,38%, де 138,40 – відносна молекулярна маса кізериту.

Кількість сильвіну, екв., $E_{Sy} = E_{K_2Cl_2} - E_{K_2Cl_2(Ka)} = 0{,}0798 - 0{,}0570 = 0{,}0228$, звідси 0,0228 · 149,11 = 3,40%, де 149,11 – еквівалентна маса K_2Cl_2.

Кількість галіту NaCl визначено в п. 2 і дорівнює 34,95%

Приклад ІІ. Хімічний склад руди, %: K^+ – 10,0, Mg^{2+} – 5,96, Ca^{2+} – 0,85, Na^+ – 8,89, Cl^- – 20,57, SO^{4-} – 28,56, нерозчинний залишок – 13,70, H_2O загальна – 11,47, H_2O гігроскопічна – 0,42.

Мінеральний склад руди (якісний), за даними імерсійного аналізу: галіт, каїніт, кізерит, леоніт, шеніт, епсоміт, ангідрид, сильвін.

Розрахунок:

1. Визначення грам-еквівалентів:

$$E_{K_2^+} = \frac{10,0}{78,20} = 0,1278; \quad E_{Mg^{2+}} = \frac{5,96}{24,32} = 0,2451;$$

$$E_{Ca^{2+}} = \frac{0,85}{40,08} = 0,0212; E_{Cl_2^-} = \frac{20,57}{70,91} = 0,2901;$$

$$E_{SO_4^{2-}} = \frac{28,56}{96,07} = 0,2973; E_{Na_2^+} = \frac{8,89}{46,00} = 0,1931;$$

$$E_{H_2O} = \frac{11,47-0,42}{18,016} = 0,6139.$$

2. *Визначення сольового складу:* $E_{CaSO_4} = E_{Ca^{2+}} = 0,0212$ екв.

Залишок сульфат-іона: $E_{SO_4^{2-}} - E_{CaSO_4} = 0,2973 - 0,0212 = 0,2761$ екв.

Залишок сульфат-іона більший вмісту іона магнію, тому сульфат магнію розраховують за еквівалентом магнію:

$$E_{MgSO_4} = E_{Mg^{2+}} = 0,2451 \text{ екв.}$$

$$E_{K_2SO_4} - \left(E_{CaSO_4} + E_{MgSO_4}\right) = 0,2973 - (0,0212 + 0,2451) = 0,0310 \text{ екв.}$$

$$E_{K_2Cl_2} = E_{K_2^+} - E_{K_2SO_4} = 0,1278 - 0,0310 = 0,0968 \text{ екв.}$$

$$E_{Na_2Cl_2} = E_{Cl_2^+} - E_{K_2Cl_2} = 0,2901 - 0,0968 = 0,1933 \text{ екв.}$$

Сольовий склад руди, %:

$CaSO_4 = 0,0212 \cdot 136,14 = 2,89;$

$MgSO_4 = 0,2451 \cdot 120,37 = 29,51;$

$K_2SO_4 = 0,0310 \cdot 174,27 = 5,40;$

$KCl = 0,0968 \cdot 149,11 = 14,43;$

$NaCl = 0,1933 \cdot 116,88 = 22,60.$

3. Визначення мінерального складу.

Імерсійним аналізом визначено вміст ангідриту в межах 0,5 – 0,7 %, в розрахунках приймаємо 20 % від вмісту $CaSO_4$ · E_{An} = екв. кількість ангідриту, %: 0,00142 · 136,12 = 0,57.

Залишок $CaSO_4$ □ $E_{CaSO_4} - E_{An}$ = 0,0170 екв. За залишком еквівалента $CaSO_4$ визначається кількість полігаліту, екв.: $2CaSO_4$ – 0,0170, K_2SO_4 – 0,0085, $MgSO_4$ – 0,0085, $2H_2O$ – 0,0170. Кількість полігаліту, %: 0,0085 · 602,94 = 5,12. Залишок солі і води після розрахунку полігаліту, екв.: K_2SO_4 = 0,0310 – 0,0085 = 0,0225, $MgSO_4$ = 0,2451 – 0,0085 = 0,2366, H_2O = 0,6139 – 0,0170 = 0,5969, KCl = 0,0968.

Отриману кількість еквівалентів солей і води слід розділити на кількість лангбейніту, каїніту, шеніту, леоніту, епсоміту, кізериту і сильвіну. За імерсійним аналізом орієнтовний вміст сильвіну не перевищує 3 %, шеніту і епсоміту коливається у межах 1 % кожного. В розрахунках приймаємо, що сильвіну в руді 2,5 %, шеніту і епсоміту – 1 % . Тоді кількість сильвіну, екв.: $E_{Sy} = \frac{2,5}{149,11} = 0,0168.$

Залишок K_2Cl_2 : 0,0968 – 0,0168 = 0,0800 екв. За цією кількістю еквівалента K_2Cl_2 розраховується кількість каїніту, екв.: $MgSO_4$ – 0,1600, KCl – 0,0800, $3H_2O$ – 0,4800.

Кількість каїніту, %: 0,01600 · 249,00 = 39,80, де 249,00 – відносна молекулярна маса каїніту. Кількість шеніту, екв.: $E_{Sch} = \frac{1}{402,75} = 0,0025$; H_2O = 0,002 · 6 = 0,0150. Кількість епсоміту, екв.: $E_{Ep} = \frac{0,86}{246,48} = 0,0035$; H_2O = 0,0035 · 7 = 0,245. 402,75; 246,48 – відносна молекулярна маса відповідно шеніту і епсоміту: K_2SO_4 = 0,0225 – 0,0025 = 0,0200, $MgSO_4$ – 0,2366 – (0,1600 + 0,0025 + 0,0035) = 0,706, H_2O = 0,5969 – (0,0150 + 0,0245 + 0,4800) = 0,0774.

Залишкова кількість солі і води, розділяється на три мінерали – лангбейніт, леоніт і кізерит. Для вирішення даної задачі складаються три рівняння з трьома невідомими. 2a, a – еквіваленти $MgSO_4$ і K_2SO_4 в лангбейніті, b – еквівалент $MgSO_4$, K_2SO_4, H_2O в леоніті; c – еквівалент $MgSO_4$, H_2O в кізериті.

Балансові рівняння:

$MgSO_4$ 2a + b + c = 0,706

K_2SO_4 a + b = 0,0200

H_2O 4b + c = 0,0774.

Розв’язавши ці рівняння, знаходимо a = 0,0106 екв., b = 0,0094 екв., c = 0,0400 екв. Тоді вміст (%) лангбейніту дорівнює 0,0106 · 415,15 = 4,41; леоніту – 0,0094 · 366,72 = 3,46; кізериту – 0,0400 · 138,40 = 5,55. Де 415,03; 366,72; 138,40 – відносна молекулярна маса відповідно лангбейніту, леоніту і кізериту. Кількість (%) галіту при $E_{Na_2^+} = 0,1931 : 0,1931 \cdot 116,92 = 22,58$. 116,92 – еквівалентна маса хлористого натрію (Na_2Cl_2).

Приклад III. Визначення мінерального складу продуктів переробки руд. При переробці руд готовий продукт піддається висушуванню, а проміжні продукти або розчиняються (штучний каїніт, штучний карналіт, флотоконцентратах), або збирається в хвостосховище (хвости флотації, глиняно-сольовий шлам).

При визначені істинного сольового або мінерального складу твердого продукту слід виключити з розрахунків сіль та воду, які містяться у вологому продукті. Для вирішення даної задачі необхідно знати хімічний склад вологого продукту, що просочується рідкою фазою, у вологому продукті визначається загальна і гігроскопічна вода. Вміст гігроскопічної води рівний кількості води рідкої фази у вологому продукті.

Знайдемо відношення $\omega_в^г / \omega_р^з$, де $\omega_в^г$ – концентрація H_2O гігроскопічна у вологому продукті, %; $\omega_р^з$ – концентрація H_2O загальна у рідкій фазі, %.

За допомогою коефіцієнта f розраховується кількість кожного компонента в 100 г вологого продукту, що знаходиться в ньому за рахунок рідкої фази. Наприклад, кількість калію $G_р^к / C_р^к f$, де C– концентрація калію в рідкій фазі, %. Аналогічно знаходимо кількість всіх компонентів.

Кількість кожного компоненту, що міститься в твердій частині вологого продукту, знаходиться як різниця кількості цього компонента у вологому продукті і у рідкій фазі на 100 г вологого продукту. Наприклад, кількість калію

$$G_m^к = G_в^к - G_p^к = C_в^к - C_p^к f,$$

де $G_в^к$ – концентрація калію у вологому продукті, %.

Кількість води у твердій частині продукту знаходимо за формулою: $G_m^\omega = \omega_в^з - \omega_в^с$. Кількість твердого матеріалу у продукті рівна сумі знайдений значень або може бути визначено із наступного виразу:

$$\sum_m = 100(1 - f).$$

Визначаємо склад випробуваної твердої фази, % концентрація калію

$$C_m^к = \frac{G_m^к 100}{100(1-f)} = \frac{G_m^к}{1-f}.$$

Аналогічно знаходимо концентрацію всіх компонентів. Після цього, як знайдемо склад твердої фази, %, задача розв'язується аналогічно прикладам I і II. При цьому використовуються результати імерсійного аналізу.

2. Розрахунок кількості та складу продуктів

При переробленні полімінеральної руди всі продукти отримують з її розчинної частини. Розрахунок кількості та складу продуктів починається з визначення розчинної частини руди, враховуючи загальний ступінь розчинення кожного мінералу. Руда при переробленні комбінованим методом розчиняється у дві стадії: у розчинниках основного циклу і при розчиненні флотоконцентрату.

При переробці за схемою повного розчинення руда розчиняється у три стадії: у розчинниках основного циклу; при швидкісному розчиненні галіту; при розчиненні лангбейніто-полігалітового концентрату. Ступінь розчинення руди характеризується ступенем розчинення кожного мінералу, що входить до складу руди. За експериментальними і дослідно-промисловими даними ступінь розчинення основних мінералів характеризується даними наведеними у табл.1.

Таблиця 1

Ступінь розчинення мінералів при переробці руд

Мінерал	Комбінований метод			Повне розчинення			
	Основ-ний цикл	Флота-ційний метод	Всього	Основ-ний цикл	Швидкість розчинення галіту	Розчине-ння концен-трату	Всього
Сильвін	1,0	-	1,0	1,0	-	-	1,0
Каїніт	0,85 -0,90	0,03 -0,05	0,87 -0,92	0,85 -0,90	0,03-0,05	-	0,87 -0,92
Ланбей-ніт	0,20 -0,35	0,30 -0,40	0,65 -0,70	0,20 -0,35	-	0,55 -0,60	0,75 -0,85
Кізерит	0,20	0,25	0,45	0,20	-	0,60	0,80
Галіт	0,17 -0,20	0,03	0,18 -0,20	0,17 -0,20	0,52-0,57	0,01	0,72 -0,76

Якщо відомий мінеральний склад руди у відсотках, то маса розчинної частини руди на 100 т руди буде рівна, т:

при комбінованому методі

$$\sum_p^к = Sy1 + Ka0{,}87 + La0{,}65 + Ki0{,}45 + Ga0{,}20;$$

за схемою повного розчинення

$$\sum_p^n = \text{Sy1} + Ka0{,}87 + La0{,}80 + Ki0{,}80 + Ga0{,}75.$$

Нерозчинна частина руди (відходи), т/100 т руди відповідно:

$O^к = 100 - \sum_p^к$, $O^n = 100 - \sum_p^n$.

Для виявлення кількості і складу продуктів, крім ступеня розчинення, необхідно знати кількість розчинних компонентів – калію, магнію, сульфат-іона і галіту.

Поставлене завдання вирішується в такій послідовності. Дається мінеральний склад руди; враховується розчинність кожного мінералу, т; з розчиненої частини мінералів визначається розчинена кількість кожного компоненту, т; знаходиться сумарна кількість розчинених компонентів у еквівалентах. Потім, згідно вибраної схеми переробки руди, починають розрахунки, переводять всі величини в еквівалентах. В розрахунках враховуємо об'єм хлоридмагнієвої продукції або необхідне відношення калімагнезії і сульфату калію за заданим складом калієвої продукції, яку випускають. Результати розрахунку в еквівалентах перераховують у масу (т).

Приклад І. Мінеральний склад руди, %: каїніт – 24,89; сильвін – 2,44; лангбейніт – 11,87; кізерит – 1,61; полігаліт – 6,0; галіт – 36,84; ангідрит – 1,21; Н. З. – 14,08; гігроскопічна вода – 1,06. Кількість кожного розчинного мінералу (розрахунок наводять за комбінованою схемою) на 100 т руди, т: *Ka* – 24,89 × 0,87 = 21,65; *Sy* – 2,44 · 1,0 = 2,44; *La* = 11,87 · 0,65 = 7,71; *Ki* – 1,61 · 0,45 = 0,72; *Ga* – 36,84 · 0,20 = 7,37. Всього розчинилося солі із 100 т руди: 21,65 + 2,44 + 0,72 + 7,37 = 39,89 т. Кількість відходів, якщо не використовується полігаліт: 100 – 39,89 = 60,11 т.

Кількість кожного розчиненого компонента розраховується, виходячи із складу мінералів, наведених у табл. 1.

З каїніту, т:

$$K_2^+ = 21{,}65 \cdot 15{,}70/100 = 3{,}40;$$
$$Mg^{2+} = 21{,}65 \cdot 9{,}77/100 = 2{,}12;$$
$$SO_4^{2-} = 21{,}65 \cdot 38{,}58/100 = 8{,}35,$$

де 15,70; 9,77; 38,58 – вміст відповідно калію, магнію і сульфат-іона в каїніті, %.

З лангбейніту, т:

$$K_2^+ = 7{,}71 \cdot 18{,}84/100 = 1\ {,}45;$$
$$Mg^{2+} = 7{,}71 \cdot 11{,}72/100 = 0{,}90;$$
$$SO_4^{2-} = 7{,}71 \cdot 69{,}44/100 = 5{,}35,$$

де 18,84; 11,72; 69,44 – вміст відповідно калію, магнію і сульфат-іона в лангбейніті, %.

З сильвіну, т:

$$K_2^+ = 2{,}44 \cdot 52{,}44/100 = 1{,}28;$$

де 52,44 – вміст калію у сильвініті, %.

З кізериту, т:

$$Mg^{2+} = 0{,}72 \cdot 17{,}57/100 = 0{,}13;$$
$$SO_4^{2-} = 0{,}72 \cdot 69{,}41/100 = 0{,}50,$$

де 17,57; 69,41 – вміст відповідно магнію і сульфат-іону в кізериті, %.

Сумарна кількість компонентів розчинної частини руди наступна, т:

$$K_2^+ = 3{,}40 + 1{,}45 + 1{,}28 = 6{,}13;$$
$$Mg^{2+} = 2{,}12 + 0{,}90 + 0{,}13 = 3{,}15;$$
$$SO_4^{2-} = 8{,}35 + 5{,}35 + 0{,}50 = 14{,}20$$
$$\text{NaCl} = 7{,}37.$$

В еквівалентах:

$$K_2^+ = 6{,}13/78{,}2 = 0{,}0784;$$
$$Mg^{2+} = 3{,}15/24{,}32 = 0{,}1295;$$
$$SO_4^{2-} = 14{,}20/96{,}07 = 0{,}1478,$$

де 78,2; 24,32; 96,07 – еквівалентна маса відповідно калію, магнію і сульфат-іона.

В розрахунках приймають, що 50 % калію, який знаходиться у розчинній частині руди, буде вироблятися у вигляді калій сульфату, а залишкова кількість – у вигляді калімагнезії (розрахунок ведеться за заданим складом калійної продукції). Кількість сульфату калію визначається за еквівалентом калію:

$$.E_{K_2SO_4} = E_{K_2^+}/2 = 0{,}0784/2 = 0{,}0392 \text{ екв.}$$

Еквівалент сульфат-іону в сульфаті калію також дорівнює 0,0392. Розрахунок проводиться методом наближення.

Перший розрахунок. Кількість шеніту (калімагнезії) розраховується, виходячи із залишкової кількості калію і сульфат-іону: K_2^+ – 0,782 – 0,0392 = 0,0392 екв, Mg^{2+} = 0,0392 екв, SO_4^{2-} = 0,0782 екв.

Кількість хлоридмагнієвої продукції (карналітовий розчин) розраховується за еквівалентом магнію, що залишився після використання частини на шеніт $E_{MgCl_2} = E_{Mg^{2+}} - E_{Mg_{Sch}^{2+}} = 0{,}1295 - 0{,}0392 = 0{,}090.$ У технологічному процесі частина сульфат-іону виходить у вигляді гіпсу з каїнітового розчину. Весь магній хлорид маточного розчину, що поступає при випарюванні, залишається в каїнітовому розчині. В каїнітовому розчині екв. SO_4^{2-}: екв Mg^{2+} = 0,052 : 0,2055 = 0,253.

Якщо у карналітовий розчин переходить 0,0903 екв. магнію, то в каїнітовому розчині сульфат-іона буде – 0,0903 · 0,253 = 0,0228 екв. Баланс сульфат-іону: 0,0392 + 0,078 + 0,0228 = 0,1404 екв. Всього у розчинній частині 0,1478 екв. Різниця 0,1478 – 0,1404 = 0,0074 екв.

Другий розрахунок. У шеніт повинно перейти 0,1478 – (0,0392 + 0,0288) = 0,0858 екв. сульфат-іону. За цією кількістю розраховується кількість шеніту: K_2^+= 0,0429 екв, Mg^{2+}= 0,0429 екв, SO_4^{2-}= 0,0858 екв.

Баланс калію: 0,0392 + 0,0429 = 0,0821 екв. Всього у розчинній частині руди 0,0784 екв. калію, для зв'язання сульфат-іону в калійну продукцію у руді не вистачає 0,0821 – 0,0784 = 0,0037 екв. калію. Цю кількість калію, що

не вистачає, необхідно буде поповнити сильвіном, у вигляді електроліту або хлористого калію.

Кількість хлоридмагнієвої продукції 0,1295 – 0,0429 = 0,0866 екв. Сульфат-іону в каїнітовому розчині – 0,0866 · 0,0263 = 0, 0219 екв. Баланс сульфат-іону: 0,0392 + 0,0853 + 0,0219 = 0,1469 екв. 0,1478 ≠ 0,1469.

Третій розрахунок. У шеніт повинно перейти 0,1478 – (0,0392 + 0,0219) = 0,0867 екв. сульфат-іону. Кількість шеніту: K_2^+= 0,0433 екв, Mg^{2+}= 0,0433 екв, SO_4^{2-}= 0,0867 екв. Баланс калію: 0,0322 + 0,0433 = 0,0825 екв. У виробництво слід внести 0,0825 – 0,0784 = 0,0041 екв. калій хлориду. Кількість хлоридмагнієвої продукції: 0,1295 – 0,0433 = 0,0862 екв. Сульфат-іону в каїнітовому розчині 0,0862 · 0,253 = 0,0218 екв.

Баланс сульфат-іону: 0,0392 + 0,0867 + 0,0218 = 0,1477 екв. Трьома розрахунками наблизилися до балансу за сульфат-іоном, різниця 0,0001 екв. у наступних розрахунках можна знехтувати. Кількість продуктів, т на 100 т руди, визначається за кількістю знайдених значень еквівалентів. Кількість сульфату калію: 0,0392 · 174,26 = 6,83 т (K_2O – 54 %) або 7,38 т (K_2O – 50 %), де 174,26 – відносна молекулярна маса калій сульфату.

Кількість шеніту: 0,0867 · 402,75 = 34,92 т (K_2O – 23,4 %), де 402,75 - відносна молекулярна маса шеніту. У перерахунку на калімагнезію, з вологістю 6 % (за ТУ), продукту буде:

$$\frac{34,92\cdot(100-26,84)}{100-6} = 27,18 \text{ т},$$

де 26,84 і 6 – вміст води відповідно у шеніті та у калімагнезії, %. [23]

Вміст K_2O в абсолютно сухому продукті:

$$\frac{23,4\cdot 100}{100-26,84} = 32\%.$$

Кількість карналітового розчину: 0,0862 × 95,23 · 100/31 = 26,48 т, де 95,23 – відносна молекулярна маса $MgCl_2$, 31 – концентрація $MgCl_2$ у розчині, %.

Кількість кухонної солі – 7,37 т.

Кількість гіпсу: 0,0218 · 172,18 = 3,75 т, де 172,18 – відносна молекулярна маса гіпсу.

Використання калій хлориду: 0,0041 · 149,11 = 0,61 т (100 % KCl) або 0,64 т (95 % KCl).

Приклад II. Розрахунок кількості і складу продуктів при виробництві готового продукту тільки у вигляді калій сульфату приводиться на склад руди, вказаний у прикладі І. При переробці за комбінованою схемою використаємо розрахунки прикладу І. Розчинна частина руди у еквівалентах: K_2^+= 0,0784, Mg^{2+}= 0,1295, SO_4^{2-}= 0,1478. Кількість сульфау калію визначається за сульфат-іоном і дорівнює 0,1478 екв.

Перший розрахунок. Для переведення всієї кількості сульфат-іону в калію сульфат необхідно 0,1478 екв. У розчинній частині руди міститься 0,0784 екв. калію. Кількість калію, що не вистачає 0,1478 – 0,0784 = 0,0694 екв. повинна бути введена у процес у вигляді калій хлориду.

Кількість хлоридмагнієвої продукції визначається за магнієм і рівна 0,1295 екв. Сульфат-іону у каїнітовому розчині – 0,1295 · 0,253 = 0,0328 екв. Баланс сульфат-іону 0,1478 – 0,0328 = 0,1150 екв.

Другий розрахунок. Кількість калій сульфату визначається за залишковою кількістю сульфат-іону і дорівнює 0,1150 екв. Кількість калію, що не вистачає 0,1150 – 0,0784 = 0,0366 екв. повинна бути введена у процес у вигляді калій хлориду.

Кількість калій сульфату, т на 100 т руди: 0,1150 · 174,26 = 20 т (K_2O – 54 %) або 21,6 т (K_2O – 50 %).

Кількість карналітового розчину 0,1295 × 95,23 · $100/31$ = 39,78 т.

Кількість кухонної солі – 7,37 т.

Кількість гіпсу 0,0328 · 172,18 = 5,65 т.

Витрати калій хлориду 0,0366 · 149,11 = 5,46 т (100 % KCl) або 5,74 т (95 % KCl).

Приклад ІІІ. Розрахунок кількості і складу продукту при заданому об'ємі хлоридмагнієвого розчину. Завдання отримати 20 т хлоридмагнієвого розчину з концентрацією $MgCl_2$ 31 % з 100 т руди. У розрахунках прийнятий склад руди, наведений у прикладі І, прийнято також, що руда переробляється за комбінованим методом, тоді результати розрахунків першого прикладу будуть такими ж, відповідно, склад розчинної частини руди наступний: : K_2^+= 0,0784 екв, Mg^{2+}= 0,1295 екв, SO_4^{2-}= 0,1478 екв. Кількість хлоридмагнієвого продукту, екв.:

$$E_{MgCl_2} = \frac{20 \cdot 31}{95{,}23 \cdot 100} = 0{,}0651,$$

де 20 – кількість хлоридмагнієвого розчину, т;

31 – вміст $MgCl_2$ у розчині, %;

95,23 – відносна молекулярна маса $MgCl_2$.

Кількість сульфат-іону, що переходить в каїнітовий розчин 0,0651 · 0,253 = 0,0164 екв. (визначення коефіцієнту 0,253 див. в першому розрахунку прикладу І).

У калієво-магнієвий продукт переходить: K_2^+= 0,0784 екв, Mg^{2+}= 0,1295 – 0,0651 = 0,0644 екв, SO_4^{2-}= 0,1478 – 0,0164 = 0,1314 екв. Сума еквівалентів калію і магнію 0,1428 екв. більша кількості еквіваленту сульфат-іону на 0,0114 екв.

Ця обставина вказує на те, що при заданому об'ємі хлоридмагнієвої продукції сульфат-іону недостатньо для отримання калієво-магнієвої продукції у сульфатній формі, тому частина її буде у вигляді калій хлориду. Кількість калій хлориду буде відповідати кількості сульфат-іону, що не вистачає, а саме 0,0114 екв.

Кількість шеніту буде визначено із розрахунку залишку еквіваленту магнію: : K_2^+= 0,0644 екв, Mg^{2+}= 0,0644 екв, SO_4^{2-}= 0,1288 екв.

Кількість сульфату калію визначається з балансу еквіваленту калію і сульфат-іону. За калієм: 0,0784 – (0,0644 + 0,0114) = 0,0026 екв., за сульфат-іоном: 0,1314 – 0,1288 = 0,0026 екв.

Кількість калій сульфату, т на 100 т руди: 0,0026 · 174,26 = 0,45 т (K_2O – 54 %) або 0,49 т (K_2O – 50 %), де 402,75 – відносна молекулярна маса шеніту.

Кількість шеніту: 0,0644 · 402,75 = 25,94 т (K_2O – 23,4 %), де 402,75 – відносна молекулярна маса шеніту.

В перерахунках на калімагнезію, з вологістю 6 %, продукт буде:

$$\frac{25{,}94(100-26{,}84)}{100-6} = 20{,}2 \text{ т } (K_2O - 32\ \%),$$

де 26,84 і 6 – вміст води відповідно у шеніті та калімагнезії, %.

Кількість калій хлориду: 0,0114 · 149,11 = 1,7 т (K_2O – 63 %), де 149,11 еквівалентна маса калій хлориду.

Хлоридмагнієвий розчин з вмістом 31 % $MgCl_2$ – 20 т (задано).

З результатів цього розрахунку видно, що при переробці руди даного складу і заданого об'єму виробництва хлоридмагнієвого розчину, необхідно організувати випуск калій хлориду.

Кількість кухонної солі – 7,37 т, кількість гіпсу – 0,0164 · 172,18 = 2,8 т, де 172,18 – відносна молекулярна маса гіпсу. [25]

3. Розрахунок виходу калійного продукту і коефіцієнту вилучення калію

Розрахунок без врахування флотаційного збагачення галіто-лангбейнітового залишку. Розчинність каїніту у розчиннику – 92, лангбейніту – 30, сильвіну – 100 %. Кількість калію, який розчинився, в перерахунку на оксид калію в розчинниках, т на 100 т руди,

$$K_1 = \frac{C_K 0{,}92 \cdot C_K^k + C_L \cdot 0{,}3 \cdot C_L^k + C_S \cdot C_S^k}{100}, \quad (1)$$

де C_K, C_L, C_S – вміст у руді відповідно каїніту, лангбейніту, сильвініту, %;

C_K, C_L, C_S – вміст K_2O відповідно в каїніті (18,91%), лангбейніті (22,69%), сильвіні (63,17%).

При підставлянні відомих величин, вираз (1) буде мати наступний вигляд:

$$K_1 = C_K 0{,}173 + C_L 0{,}067 + C_S 0{,}631.$$

Кількість готового продукту, т, без врахування втрат визначається за рівнянням:

$G_1 = K_1 100 / C_{\text{п}}^{\text{к}}$, де $C_{\text{п}}^{\text{к}}$ – вміст K_2O в продукті, %.

Розрахунок з врахування використаного флотоконцентрату. В цьому випадку враховується збільшення розчинності мінералів за рахунок розчинення флотоконцентрату. За умовою флотування, каїніт флотується на 60, лангбейніт – на 70 %. Розчинність каїніту із флотоконцентрату – 100, лангбейніту – 80 %. Тоді загальна розчинність становить: каїніт – 92 + 8 · 0,6 = 96,8 %, лангбейніт – 30 + 70 · 0,7 · 0,8 = 69,2 %.

Кількість розчинного калію в перерахунку на оксид калію, т на 100 т руди:

$$K_2 = \frac{C_K 0{,}968 C_K^k + C_L 0{,}692 C_L^k + C_S C_S^k}{100}. \quad (2)$$

При підставлянні відомих величин вираз (2) буде мати вигляд:

$$K_2 = C_K 0{,}183 + C_L 0{,}157 + C_S 0{,}631.$$

Кількість готового продукту, т, без врахування втрат визначається виразом $G_2 = K_2 100 / C_{\text{п}}^{\text{к}}$. Коефіцієнт вилучення K_2O із руди в продукт визначається наступним виразом:

$$\eta = \frac{GC_{\text{п}}^{\text{к}}}{C_{\text{р}}^{\text{к}} 100} \text{ (в масових відсотках) або } \frac{GC_{\text{п}}^{\text{к}}}{C_{\text{р}}^{\text{к}}} \%,$$

де $C_{\text{п}}^{\text{к}}$ – вміст K_2O в руді, %.

Приклад. $C_K = 23{,}58\%,\ C_L = 13{,}45\%, C_S = 3{,}1\%;\ C_{\text{р}}^{\text{к}} = 10{,}25\%; C_{\text{п}}^{\text{к}} = 30\%$ тоді:

$$K_1 = 23{,}58 \cdot 0{,}173 + 13{,}45 \cdot 0{,}067 + 3{,}1 \cdot 0{,}631 = 6{,}94 \text{ т},$$

$$G_1 = \frac{6{,}94 \cdot 100}{30} = 23{,}13 \text{ т},$$

$$\eta_1 = \frac{23{,}13 \cdot 30}{10{,}26 \cdot 100} = 0{,}677 \text{ (без врахування втрат)}.$$

$$K_2 = 23{,}58 \cdot 0{,}183 + 13{,}45 \cdot 0{,}157 + 3{,}1 \cdot 0{,}631 = 8{,}39 \text{ т},$$

$$G_2 = \frac{8{,}39 \cdot 100}{30} = 27{,}97 \text{ т},$$

$$\eta_2 = \frac{27{,}97 \cdot 30}{10{,}25 \cdot 100} = 0{,}818 \text{ (без врахування втрат)}.$$

Література

1. Загальна хімічна технологія: Підручник / В.Т. Яворський, Т.В. Перекупко, З.О. Знак, Л.В. Савчук. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2005. – 552 с.
2. Загальна хімічна технологія: промислові хіміко-технологічні процеси: навч. посіб. / С.В. Іванов, Н.М. Манчук, П.С. Борсук. — К.: Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ-друк», 2010. — 280 с.
3. Галургия. Теория и практика. Под ред. И.Д. Соколова. - Л.: Химия, 1983.- 342 с.

   Грабовенко В.А. Производство безхлорных калийных удобрений. – Л.: Химия, 1980. – 256 с.
4. Лунькова Ю.Н. Производство концентрированных калийных удобрений из полиминеральных руд / Ю.Н. Лунькова, Н.В. Хабер. – К.: Техника, 1980. – 158 с.