

НАГРОМАДЖЕНІ СОЛЬОВІ РОЗЧИНИ КАЛІЙНИХ КОПАЛЕНЬ. ТЕХНОЛОГІЯ ЇХ ПЕРЕРОБЛЕННЯ

¹І.Ю.Костів, ²М.В.Карпець

¹Державний науково-дослідний інститут галургії, 77300, м. Калуш, вул. Фабрична, 5а
тел. (03472) 21298

²Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
76000, м. Івано-Франківськ, тел. (034) 3661404, e-mail: m k a r p e t s @ m a i l . r u

Разработана технология переработки накопленных солевых растворов Домбровского карьера с получением высококачественного калийно-магниевого удобрения и технической соли. Рассчитаны материальные балансы, расходные нормы и себестоимость 1 т калимагнезии. Показано, что новая технология обеспечивает извлечение в удобрение K^+ - 90,0 %, Mg^{2+} - 36,4 % и SO_4^{2-} - 94,4 %.

Technology of processing of the accumulated salt solutions is developed the Dombrovskogo career with the receipt of high-quality potassium-magnesium fertilizer, technical salt. Material balances, expense norms and prime price, are calculated 1 ton kalimagnesia. It is shown, that a new technology provides extraction in the fertilizer K^+ - 90,0 %, Mg^{2+} - 36,4 % i SO_4^{2-} - 94,4 %.

Внаслідок діяльності калійних підприємств, які зараз простоюють, залишилися шахти копалень «Калуш», «Голинь», «Ново-Голинь», Домбровський кар'єр у Калуші, а також копальні № 1 і 2 в Стебнику. Шахти в Калуші ліквідовано, їх пустоти заповнено концентрованими сольовими розчинами, у Стебнику рудник № 1 може відновити свою роботу, а № 2 знаходиться у стадії консервації. Домбровський кар'єр сьогодні заповнюють поверхневі води, які насичуються соляними породами. Розчин Домбровського кар'єру має концентрацію іонів калію 2,4-2,6%, магнію – 1,7-2,0%, натрію – 6,9-7,1% і сульфатів 5,3-5,8%. Загальна насиченість їх становить від 30 до 32% або до 430 г/дм³. Ці розчини можуть бути використані для одержання шеніту і натрію хлориду. Загальний об'єм розчинів у копальнях і хвостосховищах калійного виробництва в Калуші досягає 30 млн. м³ і щорічно збільшується на 1,5-2,0 млн. м³. Після заповнення копальні № 2 в Стебнику соляними розчинами об'єм їх становитиме 15 млн м³. Всі ці розчини в результаті просідання земної поверхні поступово витіснятимуться в водоносний горизонт і становитимуть загрозу для гідросфери Прикарпатського регіону. В результаті діяльності калійних виробництв на земній поверхні нагромаджено десятки мільйонів кубометрів соляних порід і відходів виробництва, що контактують із атмосферними опадами і перетворюють їх у високомінералізовані сольові розчини. Вони просочуються в ґрунтові води і засолюють їх.

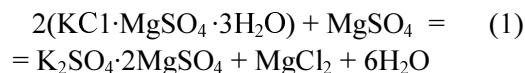
Нагромаджені розчини є полікомпонентними в системі K^+ , Mg^{2+} , Na^+ // Cl^- , SO_4^{2-} – H_2O . Подібного складу розчини будуть утворюватись внаслідок геотехнологічного способу видобування полімінеральних калійно-магнієвих руд і можуть знайти використання при розробленні покладів з несприятливими гідрогеологічними умовами залягання, низькими запасами сировини, низькосортними рудами.

Запропонований спосіб [1] перероблення розчинів калійних виробництв полягає у висоленні солей органічними розчинниками селективної дії з наступною їх регенерацією і повторним використанням. Але використання органічних розчинників ускладнює виробництво і апаратурне оформлення технології, а також збільшує небезпечність і негативний вплив на навколишнє середовище. Розроблена також технологія [2] випарювання розсолів у дві стадії з виділенням на першій технічного натрій хлориду і на другій суміші калійно-магнієвих солей, розчин після відділення яких направляють у процес перероблення полімінеральної калійної руди. Ця технологія енергозатратна і забезпечує випуск низькосортної продукції, що робить її не рентабельною.

Пропонується нова технологія, яка полягає у використанні цих високомінералізованих сольових розчинів з метою одержання безхлоридного калійно-магнієвого добрива конверсією лангбейнітової суспензії в шеніт.

Реакції конверсії протікають у процесі кристалізації шеніту із випареного розчину після виділення натрій хлориду, часткової пере-кристалізації в суспензії компонентів штучного каїніту в лангбейніт і лангбейніту в шеніт. У процесі кристалізації шеніту в насичений розчин із штучним каїнітом вводиться каїнітовий розчин з високою концентрацією магній хлориду, за допомогою якого концентрація магнію в рідкій фазі зростає до 3,2-3,8%, що сприяє кристалізації шеніту. Без каїнітового розчину концентрації магнію у рідкій фазі (менше 2,0%) не достатньо для кристалізації шеніту.

Перебіг реакції конверсії насиченого розчину після розчинення руди із компонентами штучного каїніту описується рівняннями:



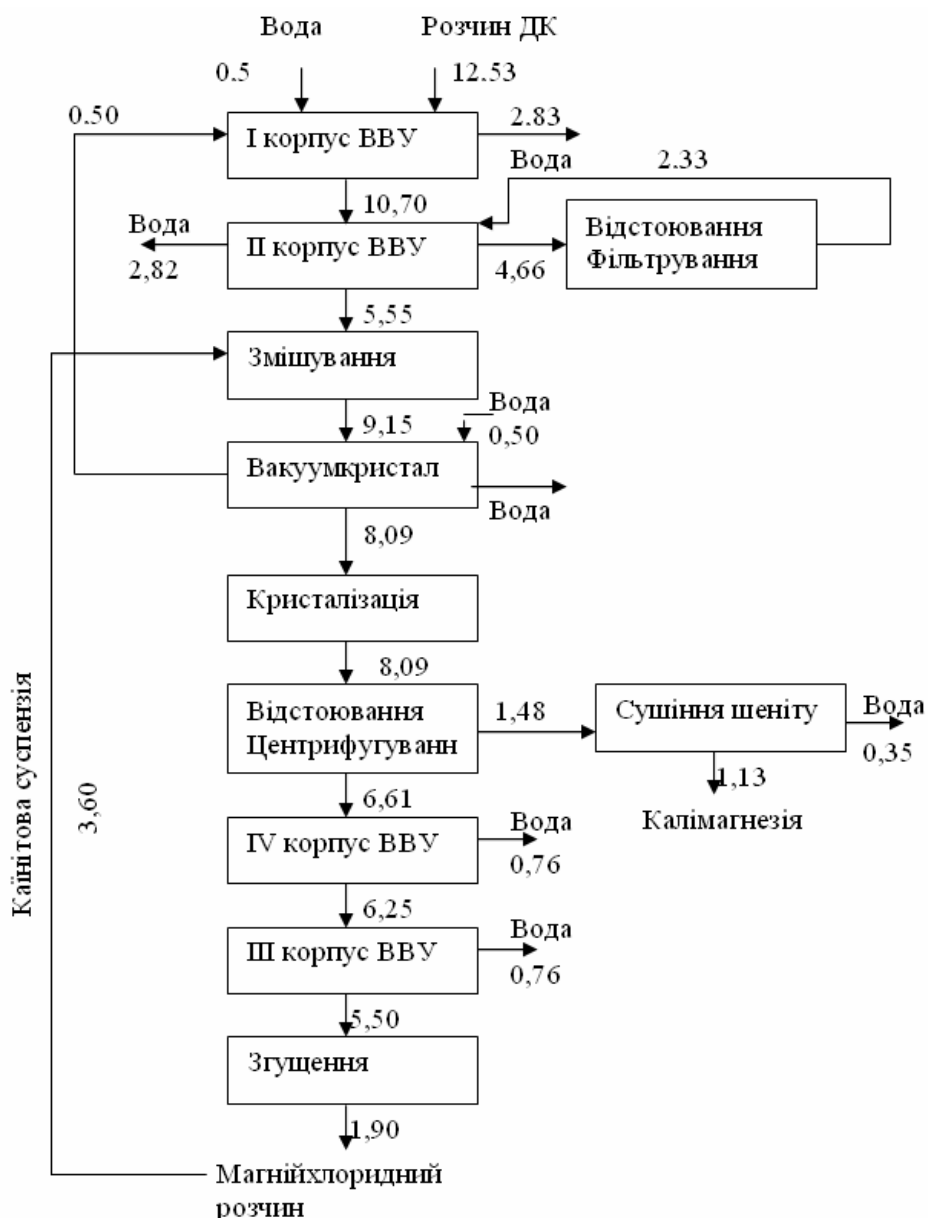
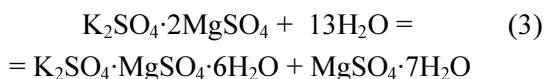
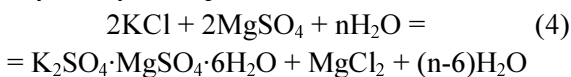


Рисунок 1 — Принципова технологічна схема перероблення нагромаджених розчинів калійного виробництва з матеріальними потоками, т/год

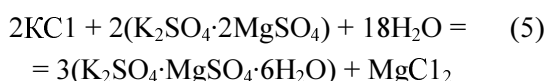
Реакція конверсії лангбейніту в шеніт у суспензії протікає за рівнянням:



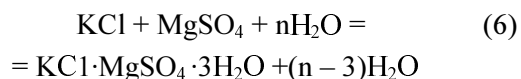
Перебіг реакції кристалізації шеніту із компонентів насиченого розчину та штучного каїніту описується рівнянням:



За наявності в суспензії вільного KCl кристалічний епсоміт не утворюється і не відбувається зростання концентрації магній сульфату в рідкій фазі, тому рівняння реакції конверсії має вигляд:



Реакції конверсії протікають також на стадії випарювання при кристалізації каїніту:



Напрямок реакцій залежить від розміщення фігуративних точок складу розчину на діаграмі стану п'ятикомпонентної системи K^+ , Mg^{2+} , Na^+ // Cl^- , SO_4^{2-} - H_2O .

Розчин Домбровського кар'єру – це полікомпонентний розчин системи K^+ , Mg^{2+} , Na^+ // Cl^- , SO_4^{2-} - H_2O , який є недостатньо насиченим за іонами K^+ , Mg^{2+} і SO_4^{2-} . Тому при випарюванні він буде донасичуватись калійно-магнієвими солями. При цьому кристалізується натрій хлорид, після відділення якого з одержаного розчину шляхом кристалізації можна одержати шеніт.

Штучний каїніт містить кристали каїніту розміром від 0,01 до 0,2 мм та біля 50% кристалів натрій хлориду із розміром від 0,1 до 0,315 мм, які можуть забруднювати продукційний шеніт. Розділення їх методом гідросепарації є не повним. Але при підвищеній температурі компоненти поліфракційного каїніту конвертують з утворенням дрібнодисперсного лангбейніту за рівнянням (1).

В результаті конверсії відбувається також зв'язування в лангбейніт магній сульфату з рідкої фази і збільшення розчинності калій хлориду. Натрій хлорид залишається нерозчинним у суспензії дрібнодисперсного лангбейніту і може бути легко відділений від неї декантуванням або гідросепарацією на стадії вакуум-кристалізації. Суспензію натрію хлориду розділяли фільтруванням і фільтрат продовжували випарювати з метою кристалізації штучного каїніту. Випарювання здійснювали за ізотермічних умов за температури 90°C до концентрації Mg^{2+} в рідкій фазі 6,8-7,2% [3].

Як відомо [4], при перемішуванні каїнітової суспензії поступово протікає конверсія сульфат-іонів розчину і каїніту в лангбейніт і за температури 100°C через 30 хв у твердій фазі залишається 6,2% неконвертованого каїніту. Суспензію лангбейніту охолоджували до температури 50°C і декантували від осаду натрій хлориду. Після цього її перемішували за температури 10-40°C протягом 300 хв і аналізували склад утворених рідких і твердих фаз. Встановлено [5], що найвищий ступінь конверсії лангбейніту в шеніт досягається за температури 20°C.

Кристалізація шеніту із лангбейнітової суспензії супроводжується зв'язуванням води розчину в кристалогідрат, через це із розчину кристалізується натрій хлорид. Для компенсування зв'язування води в кристалогідрат і одержання шеніту з вмістом NaCl менше 0,3% в суспензії після відділення осаду добавляли 7% води. Збільшуючи кількість води до 9 мас. % можна отримати шеніт без домішок NaCl [6].

Таким чином, конверсія солей штучного каїніту з випареним розчином з метою переведення поліфракційних кристалів каїніту і калій хлориду в дрібнодисперсний лангбейніт, наступне охолодження і відділення суспензії дрібнодисперсного лангбейніту від більших кристалів галіту, продовження охолодження до температури 20°C лангбейнітової суспензії і конверсія з добавленням 7-9% води в шенітову суспензію дає можливість одержувати шеніт із вмістом близько 1% хлору і більше 31% K_2O проти 25% хлору за існуючою технологією.

Запропоновану технологію перероблення нагромаджених розчинів калійних виробництв, схему якої з матеріальними потоками на продуктивність 10 м³/год зображено на рисунку 1, може бути реалізовано в чотирикорпусній вакуум-випарній установці з виділенням після другого корпусу натрій хлориду, його фільтруванням з одержанням технічної солі. Одержаний розчин змішують із згущеною суспензією калійно-магнієвих солей, при цьому калій хло-

рид і каїніт частково розчиняються, донасичуючи рідку фазу і висолуючи з неї натрій хлорид, а частково конвертують у лангбейніт. Суспензію дрібнодисперсних солей декантують від крупнокристалічного натрій хлориду і направляють на вакуум-кристалізацію. Після охолодження до температури 45-50°C від неї на гідроциклоні знову відділяють крупнокристалічний натрій хлорид і продовжують охолодження в ВКУ і поверхневому водяному кристалізаторі для кристалізації шеніту. Для компенсації зв'язування води при утворенні кристалогідрату шеніту в суспензію добавляють 7-9% води від маси суспензії. Шеніт відділяють на фільтруючій центрифугі і сушать з одержанням калійно-магнієвого добрива – калімагнезії, а шенітовий розчин подають на повторне випарювання в четвертий корпус ВВУ. Із нього суспензію перекачують у третій корпус ВВУ для кристалізації штучного каїніту. Каїнітову суспензію після третього корпусу згущують і повертають на змішування з розчином після відділення натрій хлориду, а освітлений каїнітовий (магнійхлоридний) розчин виводять із процесу як супутній продукт.

Для розрахунків технології перероблення нагромаджених сольових розчинів Домбровського кар'єру, хвостосховищ і солевідвалів використано розчин, відібраний на Домбровському кар'єрі із глибини більше 40 м. Умови випарювання розчинів вибрали на основі лабораторних досліджень. Хімічний склад матеріалів для розрахунків матеріальних балансів наведено у таблиці 1.

Матеріальні баланси розраховано на ПК. Зведений матеріальний баланс наведено у таблиці 2. На основі матеріальних балансів обчислювали витяг цінних компонентів у основні і супутні продукти, витратні норми сировини, матеріалів і енергоресурсів на 1 т калімагнезії.

Готовими продуктами технології є калімагнезія із вмістом поживних речовин, мас. %: K_2O – 28,79; MgO – 11,73; SO_4^{2-} – 59,29; Cl^- – 1,77 (сума поживних речовин, %: $K_2O + MgO + S = 60,3$), а також технічна сіль вищого сорту і магнійхлоридний розчин із концентрацією $MgCl_2$ не менше 25,0%, який може бути використано для одержання металічного магнію, магnezіальних в'язучих або оксиду магнію високої чистоти.

Розподіл корисних компонентів розчинів у продуктах без урахування втрат наведений у таблиці 3.

Розрахунок собівартості калімагнезії із нагромаджених розчинів калійних виробництв наведено у таблиці 4.

В результаті переробки 1 млн м³ розсолів утворюється:

Калімагнезія, т	113000
Супутні продукти:	
Натрій хлорид технічний, т	233000
Магнійхлоридний (каїнітовий) розчин, т	190000

Таблиця 1 — Хімічний склад потоків для розрахунку матеріальних балансів

Назва	Хімічний склад, мас. %							
	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O	ρ, кг/дм ³
Р-н Домбровського кар'єру, глибина 40 м	2,56	1,77	0,02	7,08	14,16	5,75	68,66	1,257
глибина 45 м	2,30	1,62	0,02	7,08	13,82	5,32	69,84	1,252
глибина 52 м	2,41	1,79	0,02	6,92	13,79	5,82	69,25	1,249
Середнє значення	2,42	1,73	0,02	7,03	13,92	5,63	69,25	1,253
Шеніт	18,24	5,41	0,00	0,00	1,35	45,27	29,73	
Калімагнезія	23,89	7,08	0,00	0,00	1,77	59,26	8,00	
Шенітовий розчин	4,05	5,75	0,00	1,51	19,67	5,14	63,88	
Розчин після 1 стадії	5,40	3,96	0,00	3,42	12,07	12,79	62,36	
Натрію хлорид	0,06	0,03	0,00	37,63	58,11	0,20	3,97	
Каїніт	15,83	5,83	0,00	7,50	28,33	20,00	22,51	
Каїнітовий розчин	1,86	7,21	0,00	0,23	22,33	2,32	66,05	

Таблиця 2 — Зведений матеріальний баланс перероблення розсолів

Назва потоку	Маса, т/год	Хімічний склад, мас. %						
		K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O
Прихід								
Розчин Домбровського кар'єру	12,53	0,30	0,22	0,00	0,88	1,74	0,71	8,68
Вода на промивання	1,40							1,40
Усього прихід	13,93	0,30	0,22	0,00	0,88	1,74	0,71	10,08
Витрати								
Висушена вода шеніту	0,35							0,35
Технічна сіль волога	2,33				0,88	1,36		0,09
Калімагнезія	1,13	0,27	0,08	0,00	0,00	0,02	0,67	0,09
Вода, випарена у ВКУ	1,06							1,06
Вода, випарена у ВВУ	7,16							7,16
Надлишковий каїнітовий розчин	1,90	0,03	0,14	0,00	0,00	0,36	0,04	1,33
Усього витрати:	13,93	0,30	0,22	0,00	0,88	1,74	0,71	10,08

Витяг калію у калімагнезію становить 90,0%, магнію – 36,4% і сульфатів – 94,4%. Тверді відходи виробництва відсутні, утворюється невелика кількість промивних вод, які скидають у кар'єр для донасичення солями і використання як сировини.

Таким чином, запаси високомінералізованих розсолів Домбровського кар'єру і технологія їх перероблення дають змогу організувати виробництво високоякісного безхлоридного калійно-магнієвого добрива і калімагнезії, яка матиме широкий збут на внутрішньому та зовнішньому ринках. Технічний натрій хлорид може застосовуватися у виробництві каустичної соди і хлору або перероблений на харчову сіль.

Література

1 Перекупко Т.В. Інтенсифікація процесу комплексної переробки полімінеральних калійних руд Прикарпаття застосуванням органічних реагентів і розчинників: Автореф. дис... докт. техн. наук.: 05.17.01. / Державний ун-т "Львівська політехніка" – Львів, 1998. – 32 с.

2 Лунькова Ю.Н., Хабєр Н.В. Производство концентрированных калийных удобрений из полиминеральных руд. – К.: Техника, 1980. – 158 с.

3 Карпець М.В. Дослідження процесу випарювання розчинів в системі K⁺, Mg²⁺, Na⁺ // Cl⁻, SO₄²⁻ – H₂O // Тези доповідей VI Всеукраїнської конференції молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії. – Харків, 2008. – С.121.

Таблиця 3 – Розподіл калію, магнію, галіту і сульфатів при переробленні сольового розчину

Матеріали	K ⁺		Mg ²⁺		NaCl		SO ₄ ²⁻	
	т/год	%	т/год	%	т/год	%	т/год	%
Сировина								
Розчин Домбровського кар'єру	0,30	100	0,22	100	0,88	100	0,71	100
Усього прихід	0,30	100	0,22	100	0,88	100	0,71	100
Готова продукція								
Калімагnezія	0,27	90,0	0,08	36,4	0,00		0,67	94,4
Натрій хлорид					0,88	100		
Розчин магній хлориду	0,03	10,0	0,14	63,6			0,04	5,6
Усього витрати	11,88	100	6,42	100	19,10	100	33,32	100

Таблиця 4 - Розрахунок собівартості калімагnezії із нагромаджених розчинів калійного виробництва із урахуванням 5 % втрат

Назва матеріалу, одиниця вимірювання	Кількість, т	Ціна за одиницю	Сума без ПДВ
Розчин Домбровського кар'єру, т	11,1	0,00	0,00
Вода на промивання обладнання, м ³	1,24	4,58	5,679
Енергетичні затрати			
Пара, Гкал	1,44	222,01	319,694
Природний газ, м ³	36,6	1,219488	44,633
Електроенергія, кВтгод	148	0,3707	54,864
Вода оборотна, м ³	66	0,900	59,400
Усього			484,270
Інші витрати			322,847
Усього собівартість			807,117
Супутні продукти			
Натрій хлорид технічний	1,96	115,79	-226,948
Магнійхлоридний розчин, т	1,81	100	-181

4 Карпец М.В., Костів І.Ю. Дослідження процесу конверсії каїнітової суспензії в лангбейнітову // Вісник Черкаського державного технологічного університету. – 2007. - №3-4. – С.204-206.

5 Карпец М.В., Костів І.Ю. Кинетика процесса конверсии лангбейнита в шенит в насыщенном растворе // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т.81. Вып.5. – С.705-708.

6 Карпец М.В., Костів І.Ю. Исследование процесса конверсии лангбейнитовой суспензии в шенит // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т.81. Вып.6. – С.904-907.