

Ерайзер Л.М., Іванченко Л.В.

## Галургійне перероблення полімінеральних калійних руд в метод сульфатного вилуговування оборотними розчинами на основі шеніту

Ерайзер Леонід Миколайович, доктор технічних наук, професор  
Іванченко Лілія Василівна, кандидат технічних наук, старший викладач  
Одеський національний політехнічний університет, м. Одеса, Україна

**Анотація.** Полімінеральні руди (ПМР) Прикарпаття, що містять у своєму складі більше двох десятків мінералів і які належать до системи  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+} || SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $H_2O$ , служать сировиною для виробництва калійних добрив та інших цінних продуктів. За існуючої технології вилуговування калієвмісних мінералів з подрібненої руди ведуть селективно оборотними розчинами, насиченими за натрію хлоридом. Основна маса галіта при цьому залишається у відвалі і виводиться разом з пісково-глинистою фракцією і важкорозчинними калієвмісними мінералами (лангбейніт та ін.) з процесу. Це призводить до втрати цінної сировини і створює екологічні проблеми, пов'язані з утворенням багатотоннажних відходів. У цьому зв'язку важливим і актуальним завданням є розроблення нових технічних рішень для здійснення комплексного безвідходного перероблення ПМР. До них відноситься спосіб вилуговування руди сульфатними розчинами. На відміну від традиційної технології хлоридного вилуговування в ньому здійснюється витяг з руди усіх розчинних мінералів в тому числі і галіту. Одержаний розсіл переробляють на калійні добрива, кухонну сіль і магнезію хлорид за звичайною технологією. Відвальний кек, що залишився, містить пісково-глинисту фракцію і калійні мінерали, які не розчинилися, та служить калійним добривом пролонгованої дії з мікроелементами. Тим самим утилізуються всі компоненти руди. За результатами проведених досліджень на сольовій, водній та натронній проекціях названої системи побудована робоча діаграма процесу, яка відображає специфіку сульфатного вилуговування руди розчинами шеніту і розширює уявлення про метрику фізико-хімічних діаграм. Розроблено технологічну схему модернізації головного реакторного процесу з максимальним використанням наявного обладнання, яка придатна також для перероблення накопичених галіто-лангбейнітових відвалів.

**Ключові слова:** полімінеральні руди, калійні добрива, сульфатне вилуговування, фізико-хімічні діаграми

**Вступ.** Основним технічним рішенням існуючої технології перероблення ПМР є галургійний метод у поєднанні з допоміжним – флотаційним методом за так званою комбінованою схемою [6]. Головний реакторний процес – вилуговування калієвмісних мінералів з попередньо подрібненої сировини – здійснюють вибірково з таким розрахунком, щоб залишити основну масу галіту у відвалі і вивести його разом з пісково-мулистий фракцією з системи в початковій стадії перероблення руди. З цієї метою вилуговування ведуть оборотними розчинами, насиченими натрію хлоридом. Одержаний концентрований луг після освітлення від глинистого шламу піддають селективній кристалізації, чергуючи процеси випаровування-охладження, і одержують товарні продукти – калію сульфат, калімагнезію, харчову та технічну кухонну сіль, розчин магнезію хлориду для електролізу та ін.

Ступінь вилучення корисних компонентів з руди в луги за існуючою технологією невеликий і зазвичай не перевищує 50...60 %. Значна частина калію залишається у вигляді важкорозчинного мінералу лангбейніту і практично нерозчинного полігаліту у відвалі разом з галітом. Флотація відвалу, що передбачена в комбінованому способі [6] і призначена для вилучення з нього калієвмісних компонентів і повернення їх в галургійну частину технологічної схеми, на практиці виявилася неефективною і тому була виведена з експлуатації. Подальше продовження виробництва калімагнезії за галургійною схемою без флотаційної частини призвело до накопичення сотень тисяч тонн галіто-лангбейнітових залишків (ГЛЗ). Це в свою чергу призвело не тільки до втрат цінної сировини, але й потенційно небезпечно з екологічного погляду.

**Мета.** У зв'язку з викладеним, важливим і актуальним завданням є розроблення та впровадження нових технічних рішень, що дають змогу здійснювати безвідходне перероблення руди. До них відноситься спосіб сульфатного вилуговування, вперше запропонований

в роботі [1] та апробований нами раніше [4]. На відміну від традиційної технології хлоридного вилуговування в ньому здійснюється вилучення з руди усіх розчинних мінералів, в тому числі і галіту. Це досягається завдяки принципово іншій організації головного реакторного процесу. Метою цієї роботи є теоретичне обґрунтування і подальший розвиток методу сульфатного вилуговування з урахуванням досвіду експлуатації існуючої технологічної схеми.

**Матеріали та методи.** Процес сульфатного вилуговування (рис. 1) включає дві основні стадії: власне вилуговування руди оборотними сульфатними розчинами і стадію регенерації сульфатного розчину.

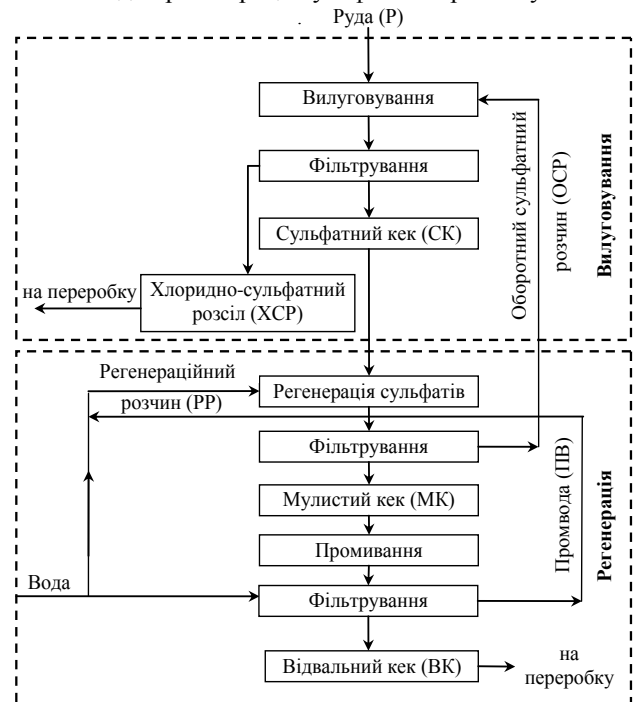
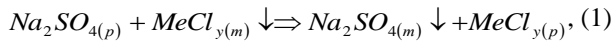


Рис. 1. Принципова схема сульфатного вилуговування

У свою чергу кожна стадія складається з однотипних операцій перероблення відповідних суспензій та їх розділення. У первісних дослідженнях на вилуговування руди подавали насичені розчини натрію сульфату [1, 4]. Під час вилуговування перебігає конверсійний процес – перехід в розчин хлоридів, який супроводжується випаданням в осад натрію сульфату, оскільки в присутності хлор-іону розчинність його пригнічується за будь-якої комбінації іонів натрію, калію, магнію:



де  $Me - Na^+, K^+, Mg^{2+}$ .

Разом з натрію сульфатом осаджуються дрібнодисперсні глинисті та мулисті частинки, які стають центрами кристалізації, що полегшує розділення технологічних суспензій. Відфільтрований чистий розсіл відводять з головного циклу та переробляють в товарні продукти за звичайною технологією. Залишок на фільтрі – сульфатний кек – двічі послідовно обробляють балансовою кількістю води для регенерації оборотного сульфатного розчину і направляють на вилуговування нових порцій руди. Відмитий мулистий кек виводять з процесу у вигляді відвального кека. Останній містить невилучені з руди важкорозчинні калієвмісні мінерали, але не містить галіту, і може служити безхлоридним калійно-магнієвим добривом.

Недоліком первісного способу [1] є необхідність доставляння ззовні натрію сульфату для запускання технологічного процесу. Наступним його розвитком став пошук інших сульфатних розчинів, які можливо було би одержувати на місці з продуктів перероблення руди. З цією метою було проведено аналогічні дослідження сульфатних розчинів на основі шеніту (калімагnezії).

Суть експериментального метода досліджень, детально описаного раніше [3, 4] полягає в тому, що непереривний процес (рис. 1) був заміщений адекватною сукупністю зв'язаних між собою окремих циклів, що слідує один за одним. Така модель дала змогу вивчити особливості процесу і одержати повне уявлення про всі його етапи – від пуску через перехідний період до виходу на стаціонарний безперервний режим.

У дослідженнях використовували розмолоту руду ( $d \leq 3$  мм) такого іонного складу:  $K^+$  – 10,46 %;  $Mg^{2+}$  – 4,40 %;  $Ca^{2+}$  – 0,48 %;  $Na^+$  – 13,91 %;  $SO_4^{2-}$  – 24,61 %;  $Cl^-$  – 26,46 %;  $H_2O$  – 10,04 %; нерозчинний залишок (н.з.) – 9,64 %. Калієвмісні мінерали в ній представлені в основному каїнітом, лангбейнітом та сильвіном. Для пуску процесу в першому циклі на вилуговування подавали насичений розчин шеніту, узятий в нормі 120 % від стехіометричної кількості, розрахованої за рівнянням (1). Тривалість вилуговування в кожному циклі становила 30 хв. за температури 70 °С. На регенерацію сульфатного розчину спочатку подавали також явний надлишок води з розрахунку 1,3 мас. частини на 1 мас. частину руди. Причому, основну частину (60 %) цієї води подавали на стадію екстракції сульфатного кеку, решту (40 %) води використовували для відмивання залишків сульфатів з мулистого кеку перед видаленням відвального кеку.

Після кожного циклу стандартними методами визначали іонний склад і масу хлоридно-сульфатного розсолу і відвального кеку, а також масу всіх фільтратів і залишків на фільтрі. У міру виходу на стаціонарний режим, який настає через 4...5 циклів, склад і маса потоків поступово змінювалися, після чого зберігалися стабільними, що свідчило про вихід на безперервний процес. За результатами аналізів стаціонарного режиму будували робочу діаграму для проведення на ній графоаналітичних розрахунків процесу.

**Результати та їх обговорення.** Для побудови робочої діаграми результати аналізу названих продуктів перераховували в еквівалент-індекси за методикою, прийнятою в існуючій технології перероблення руди [5], а саме – як відношення числа еквівалентів даного компонента до суми чисел еквівалентів калію і магнію:

$$x = \frac{E_{SO_4^{2-}}}{E_{2K^+} + E_{Mg^{2+}}}; \quad (1)$$

$$y = \frac{E_{Mg^{2+}}}{E_{2K^+} + E_{Mg^{2+}}}; \quad (2)$$

$$n = \frac{E_{Na^+}}{E_{2K^+} + E_{Mg^{2+}}}; \quad (3)$$

$$w = \frac{E_{H_2O}}{E_{2K^+} + E_{Mg^{2+}}}. \quad (4)$$

де  $x, y, n$  та  $w$  – еквівалент-індекси іонів  $SO_4^{2-}, Mg^{2+}, Na^+$  та води.

Потім на сольову ( $x - y$ ), водну ( $x - w$ ) та натронну ( $x - n$ ) проекції (рис. 2) діаграми системи  $K^+, Na^+, Mg^{2+} \parallel SO_4^{2-}, Cl^-, H_2O$  завдали фігуративні точки продуктів, які брали участь у процесі (затушовані). Їх позначення розшифровані на принциповій схемі (рис. 1). Попередньо був складений граф, що відображає взаємозв'язок стадій процесу (рис. 3). Дуги графа відповідають матеріальним потокам, кожна вершина – стадіям змішування-розподілу продуктів, які входять до вершин графа і виходять з них. Поєднавши попарно в кожній проекції робочої діаграми (рис. 2) фігуративні точки відповідних вхідних і вихідних потоків (правило з'єднувальної прямої), визначаємо фігуративні точки їх перетинів 1, 2, 3, 4 (незатушовані), які є аналогами вершин графа, що відповідають основним стадіям процесу на схемі (рис. 1).

При цьому необхідно мати на увазі такі особливості цієї робочої діаграми. Як видно з рис. 2, основні побудови робочого процесу на сольовій проекції виходять за межі квадратної діаграми. Це пояснюється тим, що значення еквівалент-індексів розраховано згідно формальному їх визначенню за формулами (1...4), як це прийнято в технології хлоридного вилуговування [2, 5], і відображають специфіку сульфатного вилуговування в умовах надмірного вмісту сульфат-іона практично на всіх стадіях. Проте, для сольової і натронної проекцій залишаються справедливими обидва правила – і правило з'єднувальної прямої і правило важеля.

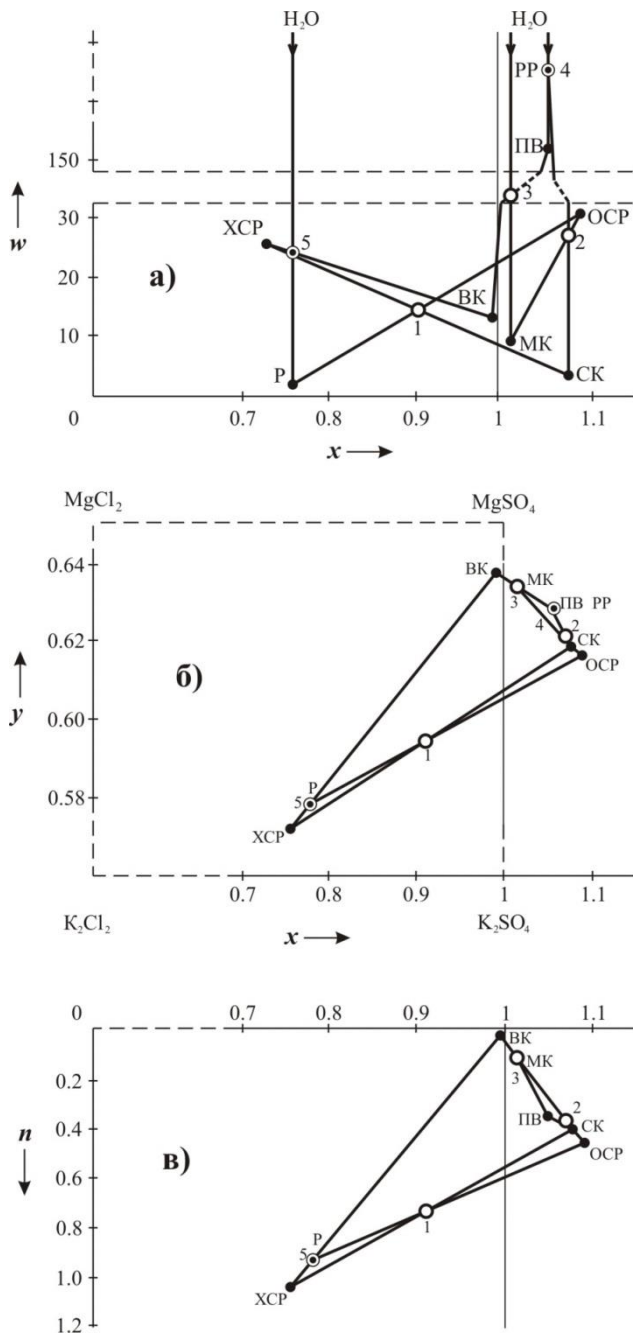


Рис. 2. Робоча діаграма процесу вилуговування руди оборотним розчином на основі шеніту: а – водна проекція; б – сольова проекція; в – натронна проекція

Кажуть, що такі діаграми мають повну баріцентричність [5].

Точка 5 на діаграмі (на графі, рис. 3 відсутня) характеризує сумарний процес вилуговування, що поєднує всі стадії (оконтурені пунктиром). У підсумку він полягає у розчиненні руди балансовою кількістю води, що подається в процес, з утворенням продуктів вилуговування – хлоридно-сульфатного розсолу (ХСР) і відвального кеку (ВК). Знаючи координати кінцевих точок з'єднувальних відрізків і координати

точок перетину, що лежать між ними, можна тепер, користуючись правилом важеля (центру ваги), вирішувати найрізноманітніші технологічні завдання.

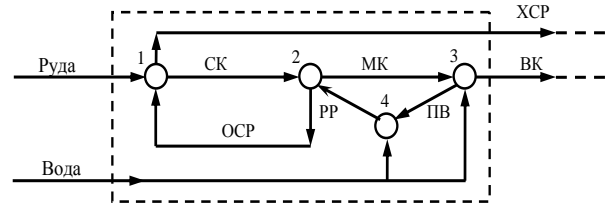


Рис. 3. Повний граф процесу вилуговування руди оборотним розчином на основі шеніту

Ефективність сульфатного вилуговування в цілому, як головного процесу комплексного перероблення руди оцінювали, виходячи з показників хлоридно-сульфатного розсолу і відвального кеку – тих напівпродуктів, які підлягають подальшому переробленню в цільові продукти. Основний показник – коефіцієнт вилучення – розраховували як відношення маси даного компонента в хлоридно-сульфатному розчині до його маси у вихідній руді. Для калію і магнію він становить відповідно 90 і 88 %. Настільки високі значення коефіцієнтів вилучення корисних компонентів порівняно з традиційною технологією хлоридного вилуговування пояснюються, мабуть, більш високою розчинювальною ємністю сульфатного розчину і збільшенням поверхні розділу фаз внаслідок розсипання зерен руди в процесі сульфатного вилуговування на дрібніші кристали окремих мінералів, що спостерігалося експериментально. Коефіцієнти вилучення іонів хлору і натрію в розсіл ще вище і наближаються до 100 %, що підтверджується практично повною їх відсутністю в твердому залишку – відвальному кеку (див. табл. 1). Другий напівпродукт – відвальний кек – містить до 13 %  $K_2O$  від його кількості в руді у вигляді важкорозчинних калійних мінералів і піщовомулистый залишок, який містить мікроелементи.

На водній проекції (рис. 2.а) фігуративна точка води (100 %  $H_2O$ ) видалена в нескінченність. Тому для процесів, пов'язаних з використанням чистої води, таких, як промивання шламу, приготування регенераційного розчину і сумарний процес вилуговування – для цих процесів залишається справедливим тільки правило з'єднувальної прямої (з'єднувальні паралельні осі  $w$ ), правило важеля тут незастосовно. Тобто стосовно трьох названих процесів водна проекція має часткову баріцентричність.

Використовуючи результати експериментальних досліджень і робочу діаграму, був проведений графо-аналітичний розрахунок маси та іонного складу продуктів вилуговування руди оборотним розчином на основі шеніту, який зведено в табл. 1. Розрахунки виконано на 100 т руди.

Таблиця 1. Маса та склад продуктів вилуговування руди оборотним розчином на основі шеніту

Найменування продукту	Маса, т	Склад, $\frac{T}{\%}$							
		K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> O	н.о.
Руда (Р)	100,0	10,46	4,40	0,48	13,91	26,46	24,61	10,04	9,64
		10,46	4,40	0,48	13,91	26,46	24,61	10,04	9,64
Оборотний сульфатний розчин (ОСР)	189,2	7,54	3,72	–	5,35	6,58	26,27	139,74	–
		3,99	1,97	–	2,83	3,48	13,89	73,84	–
Хлоридно-сульфатний розсіл (ХСР)	205,0	9,42	3,84	–	13,88	26,44	19,96	131,46	–
		4,60	1,87	–	6,77	12,90	9,74	64,12	–
Сульфатний кек (СК)	84,2	8,58	4,28	0,48	5,38	6,60	30,92	18,32	9,64
		10,19	5,08	0,57	6,39	7,84	36,72	21,76	11,45
Мулистий кек (МК)	28,6	1,54	0,82	0,48	0,29	0,36	6,39	9,08	9,64
		5,38	2,87	1,68	1,01	1,26	22,34	31,75	33,71
Відвальний кек (ВК)	25,0	1,04	0,56	0,48	0,03	0,02	4,65	8,58	9,64
		4,16	2,24	1,92	0,12	0,08	18,60	34,32	38,56
Промивна вода (ПВ)	53,6	0,50	0,26	–	0,26	0,34	1,74	50,50	–
		0,93	0,49	–	0,49	0,63	3,25	94,21	–

**Висновки.** Результати експериментальних і графоаналітичних досліджень сульфатного методу вилуговування свідчать про можливість організації комплексного безвідходного перероблення полімінеральної руди. Відповідно до розробленої схеми [6] одержаний в процесі вилуговування хлоридно-сульфатний розсіл переробляють в товарні продукти за звичайною галузьною технологією з максимальним використанням існуючого устаткування. Відвальний кек після грану-

лювання і сушіння стає безхлоридним калійним добривом пролонгованої дії з мікроелементами. Ця схема придатна також для утилізації накопичених багатотоннажних галіто-лангбейнітових відвалів.

Впровадження способу сульфатного вилуговування дасть змогу не тільки поліпшити техніко-економічні показники виробництва, але і вирішити екологічні проблеми галузьного перероблення полімінеральної руди.

#### ЛІТЕРАТУРА (REFERENCES TRANSLATED AND TRANSLITERATED)

1. А.с. 608762 СССР, МКЛ С 01 D 5/06. Способ растворения полиминеральной хлоридно-сульфатной калийной руды / О.Д. Лях, Л.В. Писарев, А.П. Рубель. (СССР). – № 2033803/23 – 26; заявл. 17.06.74; опубл. 30.05.78, Бюл. № 20. А.с. 608762 SSSR, MKL S 01 D 5/06. Spособ rastvoreniya polimineralnoy hloridno-sulfatnoy kaliynoy rudy [Method of the dissolution of polymineral chloride-sulphate potash ore] / O.D. Lyah, L.V. Pisarev, A.P. Rubel. (SSSR). – # 2033803/23 – 26; zayavl. 17.06.74; opubl. 30.05.78, Byul. # 20.
2. Грабовенко В.А. Производство бесхлорных калийных удобрений / В.А. Грабовенко – Л.: Химия, 1980. – 256 с. Grabovenko V.A. Proizvodstvo beshlornykh kaliyniykh udobreniy [Production of chlorine-free potash fertilizers] / V.A. Grabovenko – L.: Himiya, 1980. – 256 s.
3. Ерайзер Л.М. Безвідхідна переробка калійних руд Прикарпаття та утилізація відходів / Л.М. Ерайзер, Л.В. Іванченко // Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих технологій: міжнар. наук.-техн. конф.: тези допов. – Харків. – 2010. – С. 282. Erayzer L.M. Bezvidhidna pererobka kaliyniykh rud Prikarpattya ta utilizatsiya vidhodiv [Waste-free processing of potash ores of Carpathians and utilization of waste] / L.M. Erayzer, L.V. Ivanchenko // Suchasni problemi nano-, energo- ta resursozberigayuchih i ekologichno orientovanih tehnologiy: mizhnar. nauk.-tehn. konf.: tezi dopov. – Harkiv. – 2010. – S. 282.
4. Іванченко Л.В. Новый способ выщелачивания полиминеральных руд Прикарпатья насыщенным сульфатным раствором / Л.В. Іванченко, О.Д. Лях, Л.Н. Эрайзер // Труды Одесского политехнического университета. – Одесса. – 1998. – Вып. 1 (5). – С. 261-263. Ivanchenko L.V. Novyyiy sposob vyischelachivaniya polimineralnykh rud Prikarpatyia nasyshchennym sulfatnym rastvorom [New method of leaching of the polymineral ores of Carpathians by the saturated sulphate solution] / L.V. Ivanchenko, O.D. Lyah, L.N. Erayzer // Trudy Odesskogo politehnicheskogo universiteta. – Odessa. – 1998. – Vyip. 1 (5). – S. 261-263.
5. Кашкаров О.Д. Технология калийных удобрений / О.Д. Кашкаров, М.Д. Соколов – Л.: Химия, 1978. – 248 с. Kashkarov O.D. Tehnologiya kaliyniykh udobreniy [Technology of potash fertilizers] / O.D. Kashkarov, M.D. Sokolov – L.: Himiya, 1978. – 248 s.
6. Лунькова Ю.Н. Производство концентрированных калийных удобрений из полиминеральных руд / Ю.Н. Лунькова, Н.В. Хабер. – К.: Техника, 1980. – 158 с. Lunkova Yu.N. Proizvodstvo kontsentrirrovannykh kaliyniykh udobreniy iz polimineralnykh rud [Production of concentrated potash fertilizers from polymineral ores] / Yu.N. Lunkova, N.V. Haber. – K.: Tehnika, 1980. – 158 s.

**Eraizer L.N., Ivanchenko L.V. Halurgical processing of potash polymineral ores by a method of sulfate leaching of circulating solutions based on shenit**

**Abstract.** Polyminerale ores (PMO) of Prikarpatye containing in their composition over twenty minerals belonging to the system K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> || SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O, are the raw material for the production of potash and other valuable products. By the existing technology the leaching of potassium-containing minerals from the crushed ore lead selectively by circulating solutions saturated

in sodium chloride. The bulk of halite, however, remains in a heap and outputs together with gravel - clay fraction and sparingly soluble potassium-containing minerals (langbeinite, etc.) from the process. This leads to loss of valuable raw materials and creates environmental problems associated with the formation of waste tonnage. In this regard, an important and urgent task is to develop new technical solutions for the implementation of an integrated waste-free processing of the PMO. These include the method of ore leaching by a sulfate solutions. Unlike conventional technology of chlorine leaching in this method extraction from the ore of all soluble minerals including halite is carried. The resulting brine is processed to a potash, sodium chloride and magnesium chloride in the usual way. The remaining depleted cake containing gravel-clay fraction and insoluble potash minerals serves as a long-acting potash fertilizer with trace elements. By the same way all the components of the ore are disposed. By the results of studies on the salt, water and soda projections of called system was constructed a flow chart of the process that reflects specificity of sulfate ore leaching by the solutions of shenit and extends the knowledge of the physico-chemical metric charts. The technological scheme of modernization of the main reactor process with the maximum use of existing equipment, which is suitable for processing of the backlog halite-langbeynit dumps was developed.

**Keywords:** *polyminerale ores, potash fertilizers, sulphate leaching, physicochemical charts*

**Эрайзер Л.Н., Иванченко Л.В. Галургическая переработка полиминеральных калийных руд методом сульфатного выщелачивания оборотными растворами на основе шенита**

**Аннотация.** Полиминеральные руды (ПМР) Прикарпатья, содержащие в своем составе более двух десятков минералов, относящихся к системе  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  ||  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $H_2O$ , служат сырьем для производства калийных удобрений и других ценных продуктов. По существующей технологии выщелачивание калийсодержащих минералов из измельченной руды ведут селективно оборотными растворами, насыщенными по хлориду натрия. Основная масса галита при этом остается в отвале и выводится вместе с песково-глинистой фракцией и труднорастворимыми калийсодержащими минералами (лангбейнит и др.) из процесса. Это приводит к потере ценного сырья и создает экологические проблемы, связанные с образованием многотоннажных отходов. В этой связи важной и актуальной задачей является разработка новых технических решений для осуществления комплексной безотходной переработки ПМР. К ним относится способ выщелачивания руды сульфатными растворами. В отличие от традиционной технологии хлоридного выщелачивания в нем осуществляется извлечение из руды всех растворимых минералов, в том числе и галита. Полученный рассол перерабатывают на калийные удобрения, поваренную соль и хлорид магния по обычной технологии. Оставшийся отвальный кек, содержащий песково-глинистую фракцию и нерастворившиеся калийные минералы, служит калийным удобрением пролонгированного действия с микроэлементами. Тем самым утилизируются все компоненты руды. По результатам проведенных исследований на солевой, водной и натронной проекциях названной системы построена рабочая диаграмма процесса, которая отображает специфику сульфатного выщелачивания руды растворами шенита и расширяет представления о метрике физико-химических диаграмм. Разработана технологическая схема модернизации головного реакторного процесса с максимальным использованием имеющегося оборудования, которая пригодна также для переработки накопившихся галито-лангбейнитовых отвалов.

**Ключевые слова:** *полиминеральные руды, калийные удобрения, сульфатное выщелачивание, физико-химические диаграммы*