

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ КОНВЕРСІЇ ПРИРОДНОГО ЛАНГБЕЙНІТУ В КАЇНІТ

Галургійна технологія переробки полімінеральних руд Прикарпаття на безхлоридні калійні добрива, яка застосовується на практиці, забезпечує ступінь витягу калію в добриво не більше 55-60 %. Вміст хлору у готовому продукті складає біля 25 %, крім того ця технологія є енергоємною [1].

У полімінеральній калійній руді найбільш цінним компонентом є важкорозчинний сульфатний мінерал лангбейніт, вміст якого досягає до 30 %, а переводиться в розчин на стадії розчинення за вищезгадуваною технологією лише на 22-23 %, решта залишається в галіто-лангбейнітовому залишку [2]. Це і є основною причиною низького витягу калію в добрива за діючою технологією. Тому актуальним на сьогодні є вивчення умов більш повного переведення компонентів лангбейніту в товарний продукт. Подібні до полімінеральних руд Прикарпаття руди переробляють у США і ФРН. Лангбейнітові руди в США переробляють методом відмивання водою легкорозчинних солей з одержанням концентрату, який реалізується під торговою маркою сульфо-Маг (містить 18% MgO, 22% K₂O і не вище 2,5 % Cl). Такий спосіб переробки руди не підходить для полімінеральних руд Прикарпаття через високий вміст легкорозчинних калійно-магнієвих солей. При відмиванні їх будуть втрачатися калій і магній і утворюватиметься велика кількість високомінералізованих розчинів, які потрібно утилізувати, що веде за собою додаткові витрати. У ФРН полімінеральні руди переробляють методом електростатичної сепарації, але і цей метод не придатний для переробки полімінеральної калійної руди Прикарпаття через високий вміст - до 20-30 % глиняних домішок, а в рудах ФРН їх менше 1% [3]. Переробка полімінеральної калійної руди Прикарпаття повинна здійснюватись з високим виходом конкурентноздатного безхлоридного калійного добрива.

Раніше в технології переробки руд був розроблений метод переведення важкорозчинного лангбейніту за допомогою води в шеніт, який схематично можна зобразити рівнянням:



Витяг компонентів з полімінеральної руди в добриво становить 80-82 %. При цьому не досягається ступінь конверсії лангбейніту 100 %, тому що процес шенітизації є рівноважним і зростання концентрації MgSO₄ як продукту реакції веде до стабілізації процесу в області кристалізації лангбейніту. Крім цього, для конверсії лангбейніту в шеніт потрібна велика кількість води і реакційна суміш стає текучою. В процесі конверсії вода переходить у кристалогідрати, розчинена сіль викристалізовується і зчеплює між собою частинки руди. Крім того, при розчиненні шенітизованої руди не досягається високого насичення

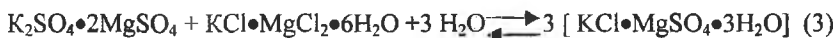
розчину сульфатними калійно-магнієвими солями через кристалізацію вторинного леоніту. Тому при його охолодженні кристалізується сульфатне добриво з підвищеним вмістом хлоридів.

Розроблений також метод конверсії лангбейніту з магнійхлоридним розчином у каїніт, при цьому використовується велика кількість рідкої фази і утворюється рідка суспензія. Цей процес схематично описується рівнянням реакції:



В реакції взаємодії магній хлориду і лангбейніту MgCl_2 до кінця не реагує, процес зупиняється при концентрації 16 % MgCl_2 . При концентрації менше 16 % MgCl_2 фігуративна точка системи переміщається в поле кристалізації лангбейніту і припиняється реакція конверсії [4].

Вказаних недоліків позбавлений метод конверсії лангбейніту в каїніт за допомогою карналіту. Такий спосіб не має недоліків, які є при шенітизації. Цим методом можна досягнути ступеня конверсії лангбейніту в каїніт рівного 100 %. За рахунок цього підвищується ступінь витягу калію з руди в добриво, а вміст хлору знижується до 3 %, спрощується процес і знижуються енергозатрати. Процес конверсії лангбейніту з карналітом у каїніт зображається схематично рівнянням реакції :



Як видно з рівняння (3), при конверсії лангбейніту цим способом вводиться менше води. У ній розчиняється MgCl_2 карналіту, вода витрачається на реакцію конверсії, реакційна маса в кінці процесу стає майже сухою. В ній не залишається нещорасованого MgCl_2 . Тому на стадії розчинення руди швидкість розчинення калійно-магнієвих мінералів не сповільнюється.

У лабораторних умовах вивчали залежність ступеня конверсії лангбейніту від температури, тривалості процесу і кількості розчину карналіту. Лангбейніт для досліджень відбирали з діючого калійного рудника, подрібнювали його до розміру менше 3 мм, відмивали від домішок легкорозчинних солей великою кількістю холодної води при перемішуванні і фільтрували. Залишкову міжкристалічну вологу відмивали ацетоном, промитий лангбейніт сушили при 50° С протягом 1 доби і за допомогою сит відсівали фракцію 1-3 мм. Отримали відмитий лангбейніт такого складу (мас.%) : 17,33- K^+ ; 10,53- Mg^{2+} ; 0,21- Ca^{2+} ; 0,26- Na^+ ; 0,27- Cl^- ; 63,58 - SO_4^{2-} .

Карналіт готували із хлоридмагнієвих розчинів переробки полімінеральних калійних руд методом синтезу з кристалічним калій хлоридом. З реакції (3) видно, що для конверсії лангбейніту у каїніт на 1 моль лангбейніту потрібні 3 молі води. Її брали в вигляді карналітового розчину після кристалізації карналіту, в якому є магній хлорид, що потрібен для конверсії. Витрачений MgCl_2 з рідкої фази поповнюється магній хлоридом твердої фази карналіту.

Підготовлені наважки лангбейніту, карналіту і карналітового розчину в ексикаторах закладали в повітряні термостати і витримували одну добу для нагрівання компонентів до температури досліду. Через одну добу їх змішували для проходження процесу конверсії.

Ексикатори з реакційними сумішами витримували в повітряних термостатах при постійній температурі з точністю $\pm 0,5^0$ С. Процес проводили в межах $30-70^0$ С 10^0 С протягом 480 год., періодично перемішуючи і відбираючи проби масою по 100 г.

У лангбейніті, як і в карналітовому розчині, можуть бути присутні розчинні сульфатні солі до початку конверсії, що призведе у розрахунках до завищеного ступеня конверсії. Щоб цього уникнути проводили холостий дослід, тобто відбирали пробу зразу після змішування всіх компонентів, коли ще не почалась конверсія. Реакційні суміші витримували в ексикаторах Відібрані проби розчиняли при постійному перемішуванні в 400 г дистильованої води протягом 10 хв., при температурі $20\pm 0,5^0$ С в термостатованому реакторі. Після цього одержану суспензію фільтрували на лійці Бюхнера під розрідженням, фільтрат збирали в попередньо зважену колбочку, зважували і аналізували на вміст K^+ , Na^+ -полуменевофотометричним, Mg^{2+} , Ca^{2+} - комплексометричним, Cl^- - меркуриметричним і SO_4^{2-} - гравіметричним методами [5].

Розрахунок ступеня конверсії лангбейніту здійснювали за кількістю сульфат-йонів яка при конверсії лангбейніту перейшла в каїніт за формулою:

$$\alpha = \frac{m_1(SO_4^{2-})_{p-ny} - m_0(SO_4^{2-})}{m(SO_4^{2-})_n - m_0(SO_4^{2-})} \quad (4)$$

де $m_1(SO_4^{2-})_{p-ny}$ – кількість сульфат-йону у розчині з відібраної пробі,
 $m_0(SO_4^{2-})$ – кількість сульфат-йону у розчині з проби холостого досліду,
 $m(SO_4^{2-})_n$ – кількість сульфат-йону в відібраній пробі лангбейніту.

Вивчали залежність впливу кількості розчину карналіту на ступінь конверсії лангбейніту в каїніт при 50^0 С. Результати досліджень зображені на рис.1.

З рис. 1 видно, що без додавання карналітового розчину ступінь конверсії лангбейніту через 20 діб досягає 36,4 %. Для конверсії витрачається кристалізаційна вода з карналіту. При додаванні 11 % розчину карналіту від загальної маси суміші ступінь конверсії зростає і через 20 діб досягає 67,6 %. Додавання 14 % розчину карналіту призводить до зростання ступеня переходу лангбейніту в каїніт і він досягає 72,7 %. Введення 17 % карналітового розчину сприяє збільшенню ступеня конверсії лангбейніту до 88,0 % на двадцять добу. Отже прослідковується тенденція зростання ступеня конверсії лангбейніту з карналітом в каїніт при збільшенні кількості карналітового розчину в реакційній суміші. Додавання великої кількості розчину карналіту (більше 17%) не доцільне. Через 20 днів витримування в ексикаторі реакційна маса залишається ще вологою, отже конверсія може продовжитися при збільшенні часу, 100 %-го ступеня конверсії лангбейніту вдалося досягнути

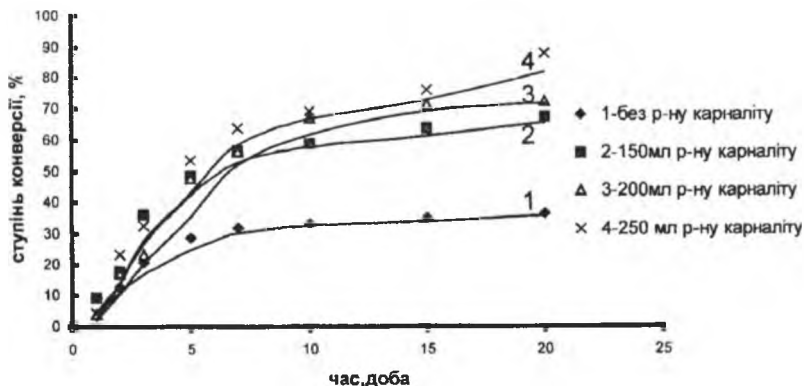
витримуванням цієї суміші протягом 30 діб. Тому вивчали вплив інших факторів на процес конверсії, при додаванні 17 % карналітового розчину від загальної маси реакційної суміші.

Наступним етапом досліджень було вивчення впливу температури на ступінь конверсії лангбейніту. Експерименти проводили при 30, 40, 50, 60, і 70⁰ С. Результати досліджень зображені на рис. 2, з якого видно, що максимальний ступінь конверсії лангбейніту в каїніт у присутності 17 % карналітового розчину досягається при 50⁰ С і за 20 діб досягає 88,0 %.

Отже, отримані результати досліджень показують, що оптимальними умовами конверсії лангбейніту з карналітом у каїніт є додавання 17 % карналітового розчину від маси суміші лангбейніту і карналіту, тривалість процесу конверсії 20-30 діб і температура 40-50⁰ С, при цьому ступінь конверсії лангбейніту в каїніт досягає 88 %.

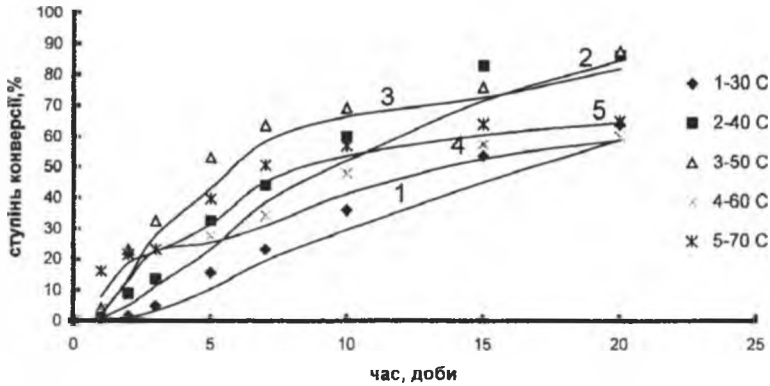
Полімінеральні калійні руди містять до 20-30 % важкорозчинного лангбейніту. Для конверсії лангбейніту в каїніт на 1 т полімінеральної руди витрачається 114-171 кг карналіту і 65,05-97,58 кг карналітового розчину. При цьому треба зауважити, що карналіт і карналітовий розчин утворюються в циклі регенерації солей із надлишкових розчинів переробки полімінеральної калійної руди. Вихідна реакційна суміш буде мати вологість 3,8-5,3 %, її легко насипати в терикони і витримувати на складі для переходу важкорозчинного лангбейніту в легкорозчинний каїніт. Руда після конверсії містить легкорозчинні калійно-магнієві мінерали, що забезпечить високу якість і

Рис. 1 Залежність ступеня конверсії лангбейніту з карналітом у каїніт від тривалості процесу і кількості рідкої фази



високий вихід калійних добрив.

Рис.2 Залежність ступеня конверсії лангбейніту з карналітом і карналітовим розчином у кайніт від тривалості процесу і температури



1. Лунькова Ю.Н., Хабер Н.В. Производство концентрированных калийных удобрений из полиминеральных руд. - К.: Техника, 1980. - 158с.
2. Позин М.Е. Технология минеральных солей: в 2 т. -Т.1 - Л.: Химия, 1979.-792 с.
3. Кашкаров О.Д., Соколов И.Д. Технология калийных удобрений.- Л.: Химия, 1978.-248с.
4. Яворский В.Т., Блаживский М.И.,Костив И.Ю. Исследование процессов растворения лангбейнита в присутствии различных солей // ЖПХ.- 1988. -Т.61.- № 61.-С.1368-1370.
5. Морачевский Ю.В., Петрова Е.М. Методы анализа рассолов и солей. - М.: Химия, 1965.- 403 с.

Hatsevych O., Kostiv I. The research of process of conversion of nature langbeinite to kainite. This article contains the review of different technologies of processing of langbeinite ores. The influence of dampness, temperature and time on process of conversion of langbeinite to kainite is studied. It is shown, that optimal conditions of conversion of langbeinite are keeping up it with karnalit and solution of karnalit with concentration 17% during 20-30 days and temperature 40-50°C. Fig.2, Litr.5.