

# АНАЛІТИЧНА ТА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

УДК 661.832(088.8)

К.І. Блажівський, І.Є. Максимович, Г.О. Брик  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

## ПЕРЕРОБЛЕННЯ ПОЛІМІНЕРАЛЬНОЇ КАЛІЙНОЇ РУДИ НА АЗОТНО-КАЛІЙНЕ ДОБРИВО

@ Блажівський К.І., Максимович І.Є., Брик Г.О., 2008

Досліджено двостадійне розчинення полімінеральної калійної руди у воді та 20 % – у розчині  $\text{HNO}_3$  за звичайних температур, що дає змогу досягти 96 % витягу  $\text{K}^+$  і 72 %-го  $\text{Mg}^{2+}$ . Нейтралізацією кислотно-сольового розчину аміаком і подальшим зневодненням можна отримати добриво, яке містить (%): N 17...18;  $\text{K}_2\text{O}$  6...8; MgO 10...12.

Two stage dissolving of polymineral potassium ore have been investigated. For this object the water and water solutions of nitrate acid with content  $\text{HNO}_3$  20 % were used. Degree of solvent from  $\text{K}^+$  was 96 % and  $\text{Mg}^{2+}$  - 72 % relativer. The neutralization of acid solution by gas ammonia give possible to obtaine fertilizer with content ( %): N 17...18;  $\text{K}_2\text{O}$  6...8; MgO 10...12.

**Постановка проблеми.** Україна, маючи потужне прикарпатське родовище полімінеральних калійних руд, розвідані запаси яких становлять понад 7,7 млрд. тонн, за останні роки перетворилася із виробника на експортера калійних та калієвмісних добрив. Закриття калійних виробництв зумовлено тим, що існуючі технології перероблення зазначених руд, які ґрунтуються на флотаційному, флотаційно-галургійному та галургійному методах, є малоефективними, складними, енерговитратними, обтяженими багатотоннажними відходами. Застосування для цієї мети інших методів, таких, як електростатичний, розділення у важких суспензіях, підземного вилуговування, в принципі неможливе, оскільки їх використовують для перероблення нескладних руд із невисоким вмістом глинистих домішок, а прикарпатські руди містять одночасно понад 16 легко- і важкорозчинних мінералів хлоридного та сульфатного типів і велику кількість глини – до 20..27 %. Однак, враховуючи те, що у найближчому майбутньому не очікується створення якісно нової технології, яка ґрунтувалася б на інших методах, завданням науковців є пошук шляхів інтенсифікації відомих, насамперед галургійних технологій. Лише вони дають змогу комплексно переробляти руду, одержувати широкий спектр продуктів – калійні та калійномагнієві добрива, натрію хлорид, бішофіт, різноманітні супутні продукти, мінімізувати відходи.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Одним з напрямків інтенсифікації галургійних технологій є застосування мінеральних кислот ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ) для перероблення калійних руд, особливо важкорозчинних, що дає змогу не лише значно прискорити розчинення і збільшити витяг корисних компонентів, а й розширити асортимент і підвищити якість добрив, зокрема застосування нітратної чи фосфатної кислот дає можливість одержувати комплексні азотно-калійні чи фосфорно-калійні добрива. Відомі дослідження у цьому напрямку стосуються перероблення полігалітів Жилинського родовища [1] і полімінеральних калійних руд Прикарпаття [2–4] на безхлоридні  $\text{KMg}$ -,  $\text{NK}$ -,  $\text{NKMg}$ -,  $\text{NPK}$ -добрива. У них пропонується розчиняти руди або концентрати мінералів у розчинах кислот, нейтралізувати кислі суспензії вапном, аміаком чи іншими реагентами і випарювати нейтралізовані розчини для одержання продуктів.

Враховуючи склад прикарпатської руди, її розчинення доцільно здійснювати у дві стадії: на першій – відмивати легкокорозчинні мінерали водою, що дасть змогу також відділити глинисті домішки, а на другій – розчиняти важкорозчинну частину руди у кислотних розчинах. Одержані кислотно-сольові розчини доцільно переробляти на  $\text{NKMg}$ -добриво нейтралізацією аміаком [3, 4].

На першій стадії необхідно досягти 94–96 % ступеня відмивання галіту, що дасть змогу отримувати безхлоридні добрива [5]. Для мінімізації енерговитрат і уникнення випаровування кислоти процес бажано здійснювати за звичайних температур.

**Метою роботи** є встановлення можливостей інтенсифікації перероблення полімінеральних калійних руд Прикарпаття застосуванням нітратної кислоти для розкладу важкорозчинної частини руди та перероблення одержаних кислотно-сольових розчинів на комплексні добрива.

**Експериментальна частина.** У роботі досліджували:

- відмивання легкорозчинних мінералів руди водою з одержанням лангбейніто-полігалітового концентрату (ЛПК) і галітового розчину;
- розчинення ЛПК у 20 % розчині нітратної кислоти;
- нейтралізацію кислотно-сольових розчинів газоподібним аміаком.

Для досліджень використовували каїніто-лангбейнітову руду Калуш-Голинського родовища, подрібнену до розмірів –3 мм, і ЛПК, який одержували після розчинення руди водою, фільтрування, промивання етанолом і сушіння. Склади руди і ЛПК наведено у табл. 1.

Таблиця 1

**Склад руди і лангбейніто-полігалітового концентрату**

№ з/п	Вміст компонентів, мас. %						
	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> O
Руда							
1	12,01	10,63	6,80	0,48	22,12	36,58	11,38
2	11,62	12,42	5,92	0,42	24,10	31,15	14,37
Середнє	11,82	11,53	6,36	0,45	23,11	33,87	12,86
ЛПК							
1	7,20	1,57	10,16*		2,41	49,01	29,65
2	7,74	1,62	10,57*		2,30	51,53	26,24
Середнє	7,47	1,59	10,36*		2,35	50,27	27,96

\* – сумарний вміст Mg<sup>2+</sup> і Ca<sup>2+</sup>

Відмивання легкорозчинних мінералів руди та розчинення ЛПК здійснювали в термостатованому реакторі з мішалкою об'ємом 1 л. Під час розчинення відбирали проби рідкої фази. Одержану суспензію фільтрували на лійці Бюхнера під розрідженням. Кінцевий розчин зважували і аналізували разом з пробами, відібраними раніше, на вміст компонентів за відомими методами: K<sup>+</sup> і Na<sup>+</sup> – полуменево-фотометричним; Mg<sup>2+</sup> і Ca<sup>2+</sup> – комплексонометричним; Cl<sup>-</sup> – меркуриметричним; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – гравіметричним або за різницею еквівалентів катіонів та аніонів; NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – за різницею еквівалентів катіонів та аніонів. За даними аналізів розраховували ступені розчинення компонентів руди і ЛПК.

У першій серії дослідів вивчали вплив масового співвідношення Р:Т в інтервалі (2...1):1 та тривалості розчинення (до 60 хвилин) на ступені розчинення галіту і калійно-магнієвих мінералів руди у воді за температури 15...17°C, а в наступних дослідах – вплив співвідношення Р:Т в інтервалі (2...3):1 і подрібнення ЛПК до розмірів – 0,5 мм на ступінь розчинення його компонентів у 20 % розчині HNO<sub>3</sub> за температури 25°C.

Нейтралізацію кислотно-сольових розчинів газоподібним аміаком здійснювали у реакторі з магнітною мішалкою до рН = 7±0,5. Суспензію, що утворювалася, розфільтровували, відбирали проби рідких і твердих фаз та виконували їхній повний хімічний аналіз.

**Результати досліджень та їхній аналіз.** Із одержаних результатів (табл. 2) випливає, що задовільного 94 % ступеня розчинення галіту із руди вдалося досягти за співвідношень Р:Т=1,25:1 і вище та тривалості розчинення не менше ніж 8...10 хвилин. Таке збільшення часу відмивання галіту

порівняно з даними роботи [5] зумовлене використанням у наших дослідженнях руди більшого гранулометричного складу (– 3 проти – 0,5 мм). Однак це дає змогу зменшити втрати калійно-магнієвих мінералів і збільшити вихід ЛПК.

Таблиця 2

**Ступені розчинення компонентів руди у воді**

Р:Т	Час, хв	Ступінь розчинення, %				
		K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
1:1	15	59,69	87,10	27,36	88,52	28,24
1,25:1	4	60,03	85,73	27,08	87,78	27,25
1,25:1	10	64,21	92,32	29,79	93,47	28,93
1,25:1	15	67,85	94,49	30,58	98,94	27,59
1,5:1	15	69,33	95,06	33,57	99,29	33,92
1,5:1	60	69,75	97,09	36,08	97,67	35,46
2:1	15	68,69	96,31	32,94	98,09	31,58

Під час відмивання галіту відбувалося значне розчинення калійно-магнієвих мінералів. Так, 95 % ступінь розчинення галіту відповідав 69 % ступеню розчинення K<sup>+</sup> і 34 % – Mg<sup>2+</sup>, що зумовлено наявністю у початковій руді значної кількості зшенітизованого лангбейніту.

Отже, для відмивання галіту з руди на першій стадії розчинення можна рекомендувати такі умови: Р:Т=(1,25...1,5):1, тривалість розчинення 8...10 хв. Досягти задовільного ступеня відмивання галіту можна і за менший час, але для цього необхідно збільшити ступінь подрібнення початкової руди, що вимагає додаткових енерговитрат і призведе до збільшення втрат калію і магнію з галітовим розчином. З іншого боку, тривалістю цієї стадії можна регулювати вихід і склад ЛПК, а отже, і витрату HNO<sub>3</sub> та аміаку на його перероблення.

Розчинення ЛПК у 20 % HNO<sub>3</sub> за температури 25°C показало (табл. 3), що цей процес є довготривалим і малоінтенсивним – за 90 хв вдалося досягти лише 85 % ступеня розчинення K<sup>+</sup> і 46 % – Mg<sup>2+</sup>. Подрібнення концентрату до –0,5 мм дало змогу прискорити розчинення лише спочатку (до 30 хв). Кінцевий витяг K<sup>+</sup> із концентрату збільшився лише на 3 %, а Mg<sup>2+</sup> – на 7 %. Збільшення масового співвідношення Р:Т до 3:1 для помеленого ЛПК сприяло різкому підвищенню витягу Mg<sup>2+</sup> – на 14 %, витяг K<sup>+</sup> збільшився незначно – на 1 %.

Таблиця 3

**Ступені розчинення компонентів ЛПК у HNO<sub>3</sub> (через 90 хв)**

№ дослідю	Р:Т	Ступінь розчинення, %		
		K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
K <sub>1</sub>	2:1 без подрібнення	84,74	46,41	53,49
K <sub>2</sub>	2:1 з подрібненням	87,95	53,49	59,04
K <sub>3</sub>	3:1 з подрібненням	89,02	67,18	70,99

Отже, розчинення ЛПК за звичайної температури є недостатньо ефективним навіть незважаючи на додаткове подрібнення і збільшення кількості розчинника. Для підвищення ступеня розчинення K<sup>+</sup> і Mg<sup>2+</sup> можна рекомендувати збільшення температури процесу як мінімум до 50...60°C (щоб не допустити втрат HNO<sub>3</sub>). Загалом у досліджуваних умовах двостадійного розчинення руди було досягнуто 96 % ступеня розчинення K<sup>+</sup> і 72 % Mg<sup>2+</sup>.

Нейтралізація одержаних кислотно-сольових розчинів аміаком супроводжується значним висолувальним ефектом стосовно сульфатних солей. При досягненні рН=2...3 у розчині відбувалося інтенсивне висолування сульфатів магнію, амонію і калію. За даними аналізів розраховали ступені вилучення іонів у тверду фазу (табл. 4).

Виконані розрахунки вказують на те, що нейтралізація концентрованіших розчинів (досліди Н1 і Н2) супроводжується осадженням 73...79 % сульфатів, з якими виводиться 19...21 % K<sup>+</sup>,

57...62 %  $Mg^{2+}$ , 30...35 %  $NH_4^+$ ; нітрати, переважно, залишаються у розчині. При нейтралізації розведеного розчину (дослід Н3) спостерігали інтенсивніше висолювання сульфатів  $Mg^{2+}$  (74 %) і у два рази менше сульфатів  $K^+$  і  $NH_4^+$  (відповідно 10 і 16 %).

Таблиця 4

**Ступінь вилучення іонів у тверду фазу  
під час нейтралізації кислотно-сольових розчинів**

№ досліду	Ступінь вилучення, %				
	$K^+$	$Mg^{2+}$	$SO_4^{2-}$	$NO_3^-$	$NH_4^+$
Н1	18,64	56,72	72,51	2,11	30,37
Н2	20,77	62,34	79,26	2,46	35,04
Н3	10,00	73,60	70,71	2,31	15,56

Одержаний під час нейтралізації сольовий осад недоцільно переробляти на добриво, оскільки після висушування у ньому занижений вміст  $K_2O$ , більша частина калію залишається у маточному розчині. Доцільнішим способом перероблення нейтралізованого розчину можна вважати його одноступеневе зневоднення з подальшим змішуванням солей, одержаних на стадіях нейтралізації і зневоднення. При цьому можна отримати НКМг-добриво складу (мас. %): N 17...18;  $K_2O$  6...8; MgO 10...12; СГ 2,5...2,8.

**Висновки.** Розчинення полімінеральної калійної руди доцільно здійснювати у дві стадії: спершу водою за масового співвідношення Р:Т=(1,25...1,5):1, тривалості розчинення 8...10 хв і температури 15...17°C, а потім у 20 %  $HNO_3$  за співвідношення Р:Т=2:1. При цьому можна досягти 96 %-го ступеня розчинення  $K^+$  і 72 %  $Mg^{2+}$ .

Нейтралізацією одержаного кислотно-сольового розчину газоподібним аміаком і подальшим зневодненням розчину можна отримати безбаластне НКМг-добриво складу (мас. %): N 17...18;  $K_2O$  6...8; MgO 10...12; СГ 2,5...2,8.

Результати досліджень будуть використані для розроблення технологічного процесу перероблення полімінеральної калійної руди на азотно-калійне добриво.

1. *Переработка природных солей и рассолов: Справочник / И.Д. Соколов, А.В. Муравьев, Ю.С. Сафрыгин и др.; под ред. И.Д. Соколова. – Л.: Химия, 1985. – 209 с. 2. А.с. №1778103 А1 SU. МКИ С 05 С 5/02, С 01D 9/04. Способ получения азотно-калийного удобрения / Яворский В.Т., Костив И.Ю., Блаживский Н.И. Опубл. 30.12.92. БИ №44. 3. Яворський В.Т., Блажівський К.І., Перекупко Т.В., Максимович І.Є., Бодак П.М. Важкорозчинні калійні руди. Кислотне перероблення // Хім. пром. України. – 2005, №2. – С. 10–14. 4. Яворський В.Т., Блажівський К.І., Перекупко Т.В., Максимович І.Є., Бодак П.М. Важкорозчинні калійні руди. Кислотне перероблення. 2. Випарювання нейтралізованих розчинів // Хім. пром. України. – 2005, №4. – С. 7–11. 5. Лунькова Ю.Н., Хабер Н.В. Производство концентрированных калийных удобрений из полиминеральных руд. – К.: Техніка, 1980. – 158 с.*