

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 549.767.19:661.152

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-93-98>

Поступила в редакцию 09.01.2018

Received 09.01.2018

В. В. Шевчук, Л. В. Дихтиевская, Н. И. Позняк*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ОЧИСТКИ ПОЛИГАЛИТОВОЙ РУДЫ ОТ ГАЛИТА

Аннотация. Проведены исследования обогащения полигалитовой руды методом отмывки галита с использованием воды в качестве промывочной жидкости. Определены оптимальные условия отмывки галита из полигалитовой руды (расход и температура воды, время контактирования твердой и жидкой фаз, степень измельчения руды), обеспечивающие получение чистого полигалита и фильтрата, близкого к насыщению по хлориду натрия при низких потерях полигалита.

Ключевые слова: полигалитовая руда, галит, обогащение, извлечение, метод отмывки

Для цитирования. Шевчук, В. В. Оптимизация условий очистки полигалитовой руды от галита / В. В. Шевчук, Л. В. Дихтиевская, Н. И. Позняк // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 1. – С. 93–98. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-93-98>

V. V. Shevchuk, L. V. Dikhtievskaya, N. I. Pozniak*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

OPTIMIZATION OF THE CONDITIONS OF WASHING HALITE FROM POLYHALITE ORE

Abstract. A study of treatment of polyhalite ore was conducted by the method of washing halite using water as a washing liquid. The optimal conditions for washing halite from polyhalite ore (water consumption and temperature, contact time of the solid and liquid phases, ore grinding degree) were determined, providing the production of pure polyhalite and filtrate close to saturation with sodium chloride at low polyhalite losses.

Keywords: polyhalite ore, halite, treatment, extraction, washing method

For citation. Shevchuk V. V., Dikhtievskaya L. V., Pozniak N. I. Optimization of the conditions of washing halite from polyhalite ore. *Vesti Natsyonal'noi akademii nauk Belarusi. Seriya khimichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 1, pp. 93–98 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-93-98>

Введение. Сырьем для получения бесхлорных калийных удобрений могут служить полигалитсодержащие породы [1–3]. Минералого-петрографические исследования полигалитовых руд различных месторождений показали, что они, как правило, состоят из полигалитсодержащих частиц и частиц почти чистого галита. Содержание галита в таких полигалитовых рудах может изменяться от долей процентов до почти 50 %. При наличии в полигалитовой руде достаточно большого количества галита первой стадией переработки руды является отделение от нее галита. Существуют различные пути разделения галита и полигалита: отмывка водой, гравитационные, методы отсадки, флотационные [4–10].

Наиболее простым, достаточно эффективным и используемым в промышленных условиях является метод отмывки галита из полигалитовой руды. Метод отмывки основывается на различной растворимости галита и полигалита в воде. Полигалит характеризуется малой растворимостью и медленной скоростью растворения в отличие от галита, который хорошо и быстро растворим в воде.

Цель работы – определение оптимальных условий отделения полигалита от галита методом отмывки последнего. Главная задача проводимых исследований заключается в минимизации расхода промывной воды, высоком извлечении галита в воду с получением чистого полигалита при низких потерях полезного компонента. Кроме того, получаемые после промывки полигалитовой руды промывные воды должны быть насыщены по хлориду натрия для снижения расхода электроэнергии в процессе их выпарки при получении пищевой поваренной соли.

Объекты и методы исследования. Состав полигалитовой руды, используемой в исследованиях, представлен в табл. 1. Исследуемая полигалитовая руда содержит 80,65 % полигалита, 19,01 % галита, 0,34 % нерастворимого в воде остатка.

Рентгенофазовый анализ исследуемой полигалитовой руды подтверждает состав руды, полученный химическим методом (рисунок).

Для определения степени отмывки полигалита от галита, а также потерь полезных калий–магний–сульфатных солей с промывными водами проводили химический анализ отмытого продукта и промывных вод на ионы натрия, калия, магния, кальция, а также хлор- и сульфат-ионов (ГОСТ Р 54353–2011 «Соль поваренная пищевая»).

Т а б л и ц а 1. Ионный, солевой и минеральный состав полигалитовой руды

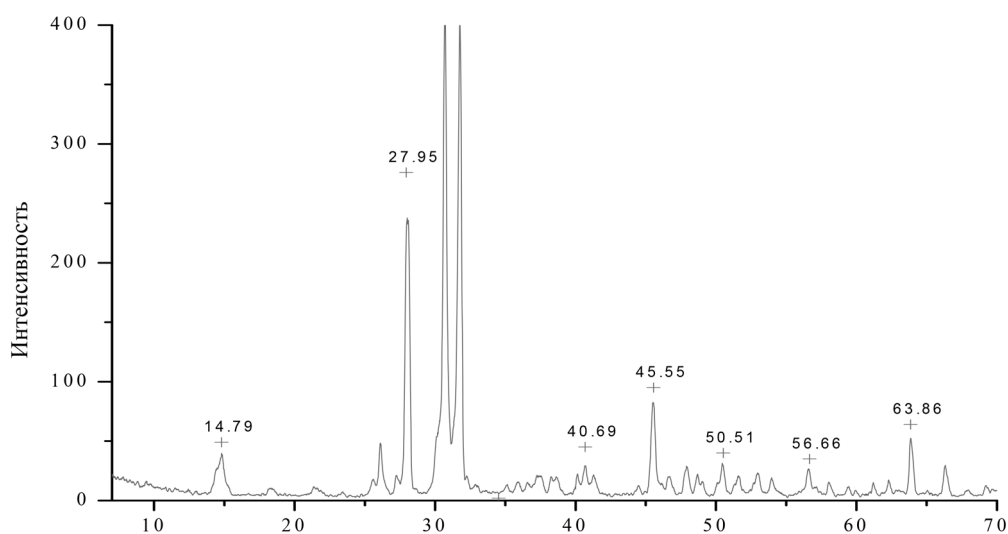
Table 1. Ionic, salt and mineral composition of polyhalite ore

Ионный состав						Солевой состав				Минеральный состав		
содержание ионов, мас.%						содержание солей, мас.%				содержание минералов, мас.%		
Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NaCl	K ₂ SO ₄	MgSO ₄	CaSO ₄	галит	полигалит	н. о.
7,48	10,46	3,25	10,72	51,40	11,53	19,01	23,31	16,09	36,40	19,01	80,65	0,34

Экспериментальные результаты. Известно, что растворимость галита практически не зависит от температуры воды, а растворимость сульфатов калия и магния повышается с увеличением температуры воды, поэтому в качестве промывочной жидкости в работе используется водопроводная вода при температуре 10–20 °С.

В табл. 2 представлены кинетические исследования отмывки галита из полигалитсодержащей породы для определения оптимального времени, необходимого для высокой степени отмывки руды от галита и низких потерь полезного компонента. В сосуд засыпали руду, туда же добавляли воду при Ж : Т = 2. Суспензию перемешивали при скорости оборотов мешалки 800 об/мин, чтобы частицы твердой фазы находились во взвешенном состоянии. Через определенные интервалы времени отбирали пробы осветленного раствора для определения в них содержания ионов натрия, калия, магния, кальция, сульфат- и хлорид-ионов.

Как видно из табл. 2, наиболее высокая вымываемость галита из полигалитовой руды происходит в первые 2–5 мин. В жидкую фазу переходит более 90 % галита. Дальнейшее время перемешивания и контакта твердой и жидкой фаз практически не сказывается на вымываемости галита, однако приводит к повышению растворимости сульфатов калия и магния. Так, если за



Дифрактограмма исследуемой полигалитовой руды
X-ray diffractogram of polyhalite ore

первые 3 мин вымывается 8,02 % иона калия и 7,28 % иона магния при их содержании в жидкой фазе 0,40 и 0,15 % соответственно, то через 45 мин контакта (30 мин перемешивания) эти показатели по извлечению увеличиваются до 15,07 и 12,38 %, а содержание до 1,00 и 0,35 % соответственно. Из полученных данных следует, что время перемешивания руды с водой должно быть минимально и не превышать 5 мин. Как видно, при $J : T = 2$ потери полезных компонентов достаточно высоки и достигают даже при минимальном времени перемешивания 7–8 %, промывные воды далеки от насыщения по галиту (концентрация хлорида натрия ~ 8 %).

Таблица 2. Кинетика отмывки галита из полигалитовой руды (фр. -0,5 мм) с использованием воды в качестве промывочной жидкости при $J : T = 2$

Table 2. Kinetics of washing halite from polyhalite ore (fr. -0.5 mm) using water as a washing liquid at $L : S = 2$

Номер образца	Время перемешивания, мин	Время контакта с водой, мин	Содержание (β, %) и извлечение (ε, %) ионов в жидкую фазу									
			Na ⁺		K ⁺		Mg ²⁺		Ca ²⁺		SO ₄ ²⁻	
			β	ε	β	ε	β	ε	β	ε	β	ε
1	2	3	3,29	90,37	0,40	8,02	0,15	7,28	0,24	4,71	1,66	6,31
2	5	9,5	3,39	91,78	0,48	9,07	0,19	8,72	0,17	3,28	1,74	6,34
3	10	16	3,40	92,54	0,62	11,34	0,22	9,63	0,12	2,10	1,91	6,60
4	15	22,5	3,41	92,59	0,73	12,65	0,26	10,69	0,09	1,49	2,12	6,94
5	22	31	3,46	92,62	0,85	13,88	0,28	11,19	0,08	1,31	2,35	7,28
6	30	40,5	3,46	92,73	0,97	14,87	0,33	12,30	0,08	1,22	2,69	7,83
7	30	45	3,46	92,82	1,00	15,07	0,35	12,38	0,08	0,95	2,80	7,76

В табл. 3 представлены результаты по отмывке галита из полигалитовой породы различной степени размола при $J : T = 1$. Использовали фракции -3, -2, -1 и -0,5 мм. Как видно, с увеличением степени дисперсности руды от -3 до -0,5 мм наблюдается понижение извлечения галита в жидкую фазу (с 96,51 до 92,11 %) и увеличение его содержания от 0,79 до 1,93 % в твердой фазе, точнее в отмытой полигалитовой руде, что выглядит несколько парадоксально. Однако этот факт имеет свое объяснение и связан с тем, что с повышением дисперсности руды ухудшается фильтруемость суспензии и влажность отфильтрованного продукта увеличивается. Так, за 3 мин фильтрования суспензии полигалитовой руды фракций -3, -2, -1 и -0,5 мм влажность отфильтрованной полигалитовой руды изменяется от 3,11, 3,93, 6,68, 12,3 0 % соответственно, а следовательно, повышается и содержание галита, приносимое жидкой фазой. Следует отметить, что масса твердой фазы в расчетах принимается с учетом солей рассола. Если вычесть из отмытой полигалитовой руды соли рассола, то содержание галита в твердой фазе составит ~0,2 %. Жидкая фаза не насыщена по галиту.

Из полученных данных можно сделать вывод, что отмывка галита проходит достаточно эффективно как на крупных, так и мелких фракциях. Это связано с тем, что полигалитовая руда состоит из полигалитосодержащих частиц и частиц почти чистого галита.

Очень важным показателем являются потери полезного компонента, а именно полигалита в процессе отмывки галита. При промывке полигалитовой руды различной крупности потери полигалита (по K⁺) составляют 3,10 % (фр. -3 мм), 3,47 % (фр. -2 мм), 4,12 % (фр. -1 мм), 6,10 % (фр. -0,5 мм), т. е. с повышением степени дисперсности руды потери полигалита увеличиваются. Такая же закономерность наблюдается и для магния, потери которого растут от 3,34 % для фр. -3 мм до 6,07 % для фр. -0,5 мм. Повышение потерь полигалита с жидкой фазой вполне логично, так как с увеличением дисперсности твердого продукта улучшается его растворимость, а следовательно, вымываемость солей калия и магния.

На основании полученных данных рекомендуется проводить отмывку галита из укрупненной полигалитовой руды (фр. -3, -2 мм), так как в данном случае снижаются потери полигалита.

Кроме того, за счет использования на отмывке галита крупных фракций полигалитовой руды экономится энергия на стадии размолла руды, на стадии фильтрации водной суспензии, а также при дальнейшей прокалке отмытого полигалита.

Для снижения потерь полигалита в процессе отмывки галита из полигалитовой руды следует минимизировать соотношение Ж : Т. Расход промывочной воды определяется как содержанием галита в полигалитовой руде, так и степенью дисперсности последней и состоит из количества воды, необходимой для растворения галита исходя из растворимости хлорида натрия в воде, и воды, требуемой для смачиваемости полигалита.

Т а б л и ц а 3. Отмывки галита из полигалитовой руды различного фракционного состава (Ж : Т = 1, время перемешивания суспензии 2 мин)

Table 3. Washing halite from polyhalite ore of different fractional composition (L : S = 1, the time of suspension mixing 2 minutes)

Фракция полигалитовой руды, мм	Продукт	Выход, % γ	Содержание (β , %) и извлечение (ϵ , %) ионов									
			Na ⁺ / NaCl		K ⁺		Mg ²⁺		Ca ²⁺		SO ₄ ²⁻	
			β	ϵ	β	ϵ	β	ϵ	β	ϵ	β	ϵ
–3	т	40,92	0,31 Na 0,79 NaCl	3,49	13,54	96,90	4,18	96,66	12,91	96,75	64,10	96,77
	ж	59,08	5,93 Na 15,07 NaCl	96,51	0,3	3,10	0,1	3,34	0,3	3,25	1,48	3,23
–2	т	41,25	0,37 Na 0,94 NaCl	4,03	13,48	96,53	4,15	96,04	12,95	97,12	64,00	96,69
	ж	58,75	6,19 Na 15,73 NaCl	95,97	0,34	3,47	0,12	3,96	0,27	2,88	1,54	3,31
–1	т	41,58	0,45 Na 1,14 NaCl	4,89	13,4	95,88	4,11	95,12	13,2	97,81	64,34	96,62
	ж	58,42	6,23 Na 15,84 NaCl	95,11	0,41	4,12	0,15	4,88	0,21	2,19	1,60	3,38
–0,5	т	42,25	0,76 Na 1,93 NaCl	7,89	11,57	93,90	4,02	93,93	13,35	98,59	62,10	96,27
	ж	57,75	6,49 Na 16,50 NaCl	92,11	0,55	6,10	0,19	6,07	0,14	1,41	1,76	3,73

Известно, что в 100 г воды растворяется 35,8 г NaCl при 20 °С. В исследуемой полигалитовой руде содержание галита составляет 19,0 %. Для растворения такого количества галита потребуется 53,1 г воды, что соответствует Ж : Т = 0,53. Однако учитывая количество воды, которое потребуется на смачиваемость полигалитовой руды различной степени дисперсности, соотношение Ж : Т для руды фр. –3 мм составит 0,54, фр. –2 мм – 0,55, фр. –1 мм – 0,57, фр. –0,5 мм – 0,60.

Технологические показатели процесса отмывки галита из полигалитовой руды различной степени дисперсности при оптимальных расходах промывной воды представлены в табл. 4. Как видно из представленных данных, действительно при указанных соотношениях Ж : Т даже при промывке в одну стадию происходит хорошая вымываемость галита в жидкую фазу с получением фильтрата, близкого к насыщению по хлориду натрия (23–25 %) и отмытого полигалита (твердая фаза) с низким содержанием по хлориду натрия 1,32 % для фр. –3 мм, 1,40 % – для фр. –2 мм, 1,55 % – для фр. –1 мм и 3,13 % – для фр. –0,5 мм. Остаточное содержание галита в отмытом полигалите определяется влажностью последнего и вносимым с этой влагой хлоридом натрия. Так, к примеру, для фр. –2 мм при влажности продукта 4 % и содержании NaCl в фильтрате (жидкая фаза) 25,29 % с оставшейся влагой привносится ~ 88 % галита от его содержания в отмытом продукте, т. е. из полигалитовой руды при данных условиях вымывается практически весь галит. В связи со сказанным следует стремиться к получению отмытого полигалита с минимально возможной влажностью.

Т а б л и ц а 4. Технологические показатели отмывки галита из полигалитовой руды различных фракций при оптимальных Ж : Т (время перемешивания суспензии 2 мин)

Table 4. Technological parameters of washing halite from polyhalite ore of different fractions at optimal L : S (time of suspension mixing 2 minutes)

Фракция руды, мм	Соотношение Ж : Т	Продукт	Выход, % γ	Содержание (β, %) и извлечение (ε, %) ионов в продуктах отмывки									
				Na ⁺ /NaCl		K ⁺		Mg ²⁺		Ca ²⁺		SO ₄ ²⁻	
				β	ε	β	ε	β	ε	β	ε	β	ε
-3	0,54	т	52,85	0,52 Na 1,32 NaCl	5,46	12,01	97,89	3,9	96,68	12,44	98,94	59,99	98,09
		ж	47,15	10,10 Na 25,89 NaCl	94,54	0,29	2,11	0,15	3,32	0,15	1,06	1,31	1,91
-2	0,55	т	53,00	0,55 Na 1,40 NaCl	5,87	11,84	97,73	3,81	96,41	12,35	98,72	59,21	97,88
		ж	47,00	9,95 Na 25,29 NaCl	94,13	0,31	2,27	0,16	3,59	0,18	1,28	1,44	2,12
-1	0,57	т	53,30	0,61 Na 1,55 NaCl	6,90	11,71	97,52	3,75	95,96	12,13	98,65	58,28	97,67
		ж	46,70	9,40 Na 24,90 NaCl	93,10	0,34	2,48	0,18	4,04	0,19	1,35	1,58	2,33
-0,5	0,60	т	54,88	1,23 Na 3,13 NaCl	15,57	11,45	96,87	3,5	95,73	11,27	98,56	54,91	97,40
		ж	45,12	9,1 Na 23,13 NaCl	84,43	0,45	3,13	0,19	4,27	0,2	1,44	1,78	2,60
-0,5	0,70 (0,60 (1 ст.) + 0,1 (2 ст.))	т	49,42	0,48 Na 1,22 NaCl	4,96	12,44	96,09	3,43	94,33	11,67	98,40	56,81	96,78
	0,60	ж ₁	42,31	9,1 Na 23,13 NaCl	80,54	0,45	2,98	0,19	4,47	0,2	1,44	1,78	2,60
	0,10	ж ₂	8,27	8,38 Na 21,30 NaCl	14,50	0,72	0,93	0,26	1,20	0,11	0,16	2,18	0,62

Заключение. При получении влажного продукта (~10 % и более), что наблюдается при отмывке высокодисперсной полигалитовой породы фр. -0,5 мм рекомендуется вводить вторую стадию для отмывки галита, вносимого насыщенными по хлориду натрия промывными водами. Расчет показывает, что на оставшийся галит достаточно дать на вторую промывку 0,1 часть воды. После второй промывки отмытая полигалитовая руда содержит 1,22 % NaCl. Промывные воды близки к насыщению как на первой, так и второй стадиях отмывки. При соблюдении указанных условий полученный отмытый полигалит содержит не более ~1–1,5 % галита, потери полигалита с жидкой фазой составляют около 4 %.

Отмытая полигалитовая руда направляется на прокаливание и выщелачивание, а отфильтрованные в процессе отмывки полигалитовой породы промывные воды, близкие к насыщению по хлориду натрия и с незначительной примесью солей калия, магния и кальция, направляются на выпарку для получения пищевой поваренной соли.

Список использованных источников

1. Баталин, Ю. В. Полигалитовые породы – новое сырье для производства дефицитных сульфатных калийно-магниевых удобрений / Ю. В. Баталин, А. К. Вишняков, Д. Р. Шакирзянова // Разведка и охрана недр. – 2007. – № 11. – С. 29–33.
2. Грабовенко, В. А. Производство бесхлорных калийных удобрений / В. А. Грабовенко. – Л.: Химия, 1980. – 256 с.
3. Переработка природных солей и рассолов. Справочник / под ред. И. Д. Соколова. – Л.: Химия, 1985. – 208 с.
4. Conley, J. E. Potash salts from Texas New Mexico polyhalite deposits / J. E. Conley, E. P. Partridge. – Washington, 1944. – 253 p.
5. Хуснутдинов, В. А. Отделение полигалитовой породы от галита / В. А. Хуснутдинов, А. К. Вишняков, Д. Р. Шакирзянова // Хим. промышленность. – 2003. – № 10. – С. 24–26.
6. Хуснутдинов, В. А. Отделение полигалитовой породы от галита / В. А. Хуснутдинов, А. К. Вишняков, Д. Р. Шакирзянова // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2006. – № 3. – С. 59–64.

7. Способ получения шенита и сульфата калия из полигалита: патент СССР № 553212 / В. В. Вязовов, М. И. Муратова, А. А. Нечаева, И. Д. Соколов. – Опубл. 1977.
8. Исследование процессов отмывки и выщелачивания в технологии получения сульфатных калийных удобрений из полигалитовых руд / О. Г. Стефанцова [и др.] // Вестн. ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2013. – № 2. – С. 49–61.
9. Кашкаров, О. Д. Технология калийных удобрений / О. Д. Кашкаров, И. Д. Соколов. – М.: Химия, 1978. – С. 161–178.
10. Способ получения шенита: пат. 2373151 Рос. Федерация / Ю. С. Сафрыгин, Г. В. Осипова, Ю. В. Букша, В. И. Тимофеев. – Опубл. 2009.

References

1. Batalin Ju. V., Vishnyakov A. K., Gabdrakhmanova V. I., Shakirzyanova D. R. Polyhalite rocks - new raw material for the production of the scarce sulfate potassium-magnesium fertilizers. *Razvedka i ohrana nedr = Prospect and protection of mineral resources*, 2007, no. 11, pp. 29–33 (in Russian).
2. Grabovenko V. A. *The production of chlorate-free potassium fertilizers*. Leningrad, Khimiya Publ., 1980. – 256 p. (in Russian).
3. Sokolov I. D. *Processing of natural salts and brines. Handbook*. Leningrad, Khimiya Publ., 1985. – 208 p. (in Russian).
4. Conley J. E., Partridge E. P. *Potash salts from Texas New Mexico polyhalite deposits*. Washington, 1944. – 253 p.
5. Husnutdinov V. A., Vishnyakov A. K., Shakirzyanova D. R. Separation of polyhalite ore from halite. *Himicheskaya promyshlennost = Industry and Chemical*, 2003, no. 10, pp. 24–26 (in Russian).
6. Husnutdinov V. A., Vishnyakov A. K., Shakirzyanova D. R. Separation of polyhalite ore from halite. *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta = Herald of Kazan Technological University*, 2006, no. 3, pp. 59–64 (in Russian).
7. Vyazovov V. V., Nechaeva A. A., Muratova M. I., Sokolov I. D. *Method of obtaining schoenite and potassium sulfate from polygalite*. Patent USSR no. 553212, 1977 (in Russian).
8. Stefantsova O. G., Rupcheva V. A., Volkova E. Yu., Rasudihina E. L., Poilov V. Z. A Study of washing and leaching processes in the production of the sulfate potassium fertilizers from polyhalite ores. *Vestnik PNIPIU himicheskaja tehnologija i bioteknologija = PNIPIU Bulletin. Chemical Technology and Biotechnology*, 2013, no.2, pp. 49–61 (in Russian).
9. Kashkarov O. D., Sokolov I. D. *Technology of potassium fertilizers*. Moscow, Khimiya Publ., 1978, pp. 161–178 (in Russian).
10. Safrygin Ju. S., Osipova G. V., Buksha Ju. V., Timofeev V. I. *Method of obtaining schoenite*. Patent RF no. 2373151, 2009 (in Russian).

Информация об авторах

Шевчук Вячеслав Владимирович – член-корреспондент, д-р хим. наук, зав. отделом минеральных удобрений, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

Диктиевская Людмила Валентиновна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dixti@yandex.ru

Позняк Наталья Иосифовна – мл. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dixti@yandex.ru

Information about the authors

Viacheslau V. Shevchuk – Corresponding Member, D. Sc. (Chemistry), Head of the Department of Mineral Fertilizers, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

Liudmila V. Dikhtievskaya – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dixti@yandex.ru

Natallia I. Pazniak – Junior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dixti@yandex.ru