

Производство хлорида калия



Классификация калийных удобрений

- сырые калийные соли – размолотые природные водорастворимые калийные минералы;
- концентрированные калийные удобрения – продукты заводской переработки сырых солей;
- калийные соли – продукты, получаемые смешением сырых солей, содержащих калий и натрия и концентрированных солей калия.

В зависимости от природы аниона калийные удобрения подразделяются на хлоридные и бесхлорные.

Хлоридные удобрения

природные минералы (каинит, сильвинит),
продукты промышленной переработки минералов (хлорид калия),
смешанные калийные соли, полученные смешением природных минералов с хлоридом калия,
электролитные растворы (побочный продукт электролиза карналлита).

Бесхлорные удобрения

сульфат калия,
калмагнезия (двойная соль сульфата калия и сульфата магния).

Сырьё для калийных удобрений

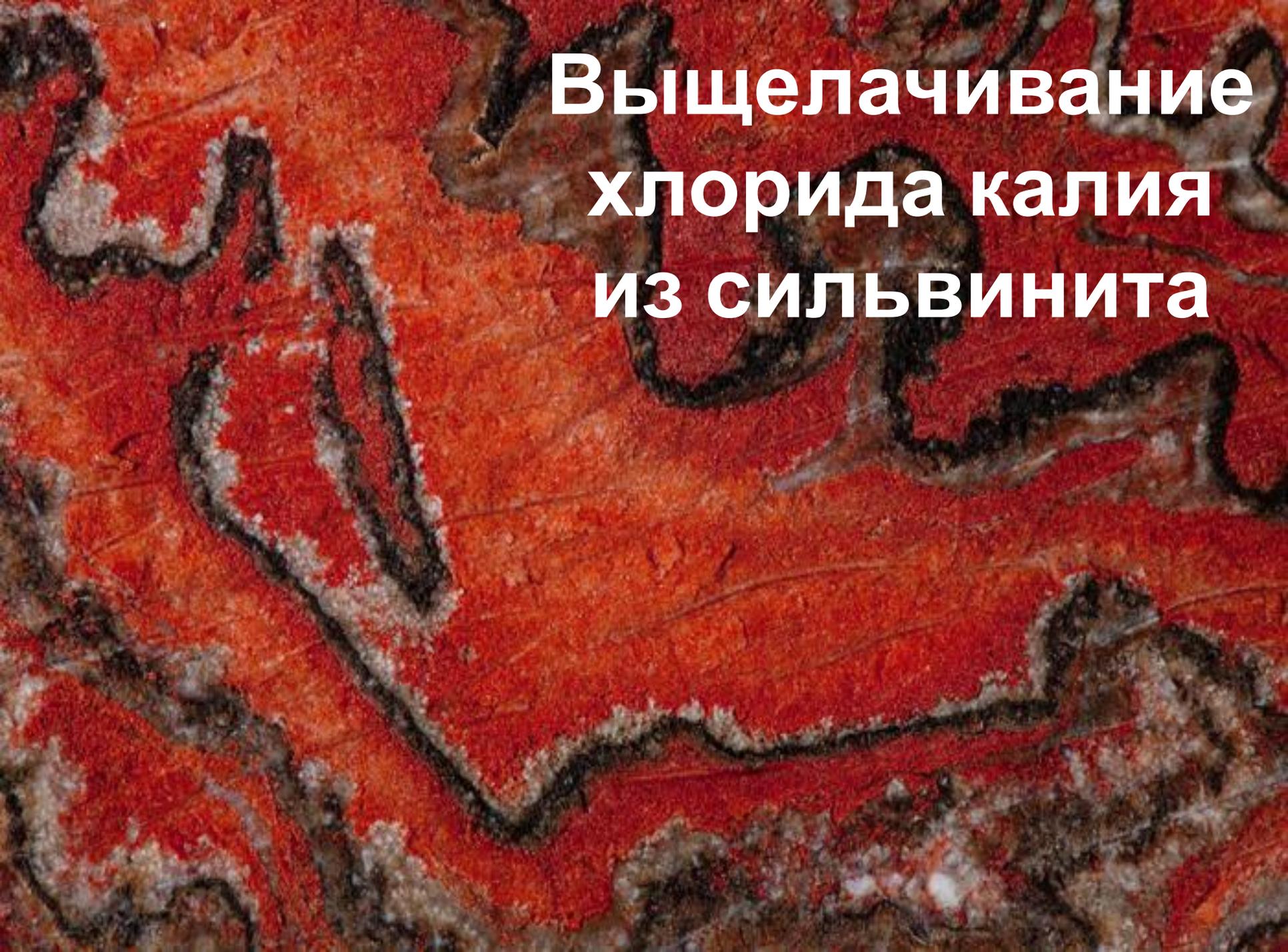
1. Сильвинит ($\text{NaCl} \times \text{KCl}$)
2. Карналлит ($\text{KCl} \times \text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$)
3. Лангбейнит ($\text{K}_2\text{SO}_4 \times 2\text{MgSO}_4$)
4. Каинит ($\text{KCl} \times \text{MgSO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$)

**Производство хлорида
калия
галургическим способом**



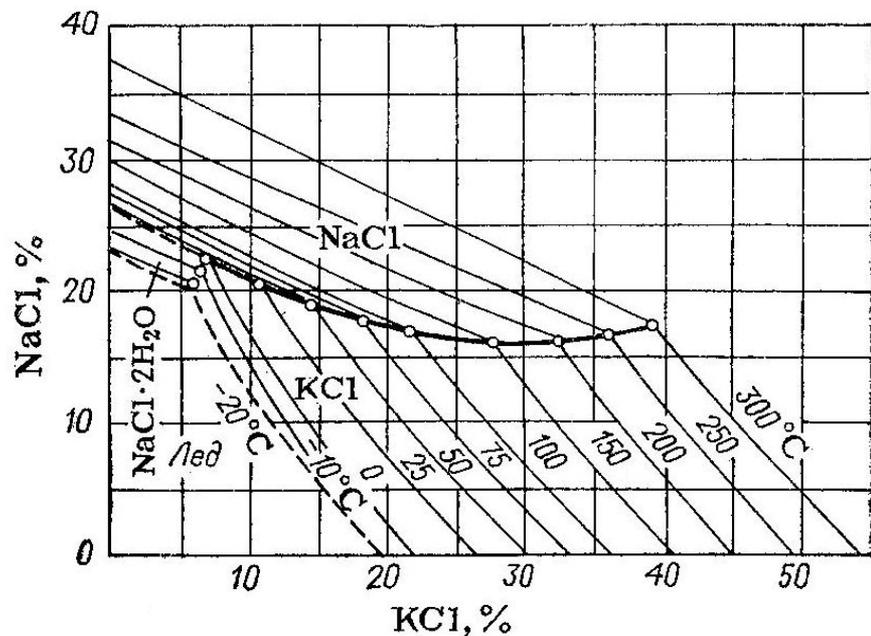
Принципиальная схема переработки сильвинитовых руд включает следующие основные операции:

- выщелачивание измельчённого сильвинита горячим маточным раст-вором, полученным после кристаллизации хлорида калия;
- отделение горячего щёлока от осадка галита и осветление от мелких увлечённых твёрдых частиц, промывка отвала и глинистого шлама;
- вакуум-охлаждение щёлока, сопровождающееся кристаллизацией хлорида калия;
- отделение кристаллов хлорида калия от маточного раствора и их сушка;
- нагревание маточного раствора, возвращаемого на выщелачивание хлорида калия из новых порций сильвинита.

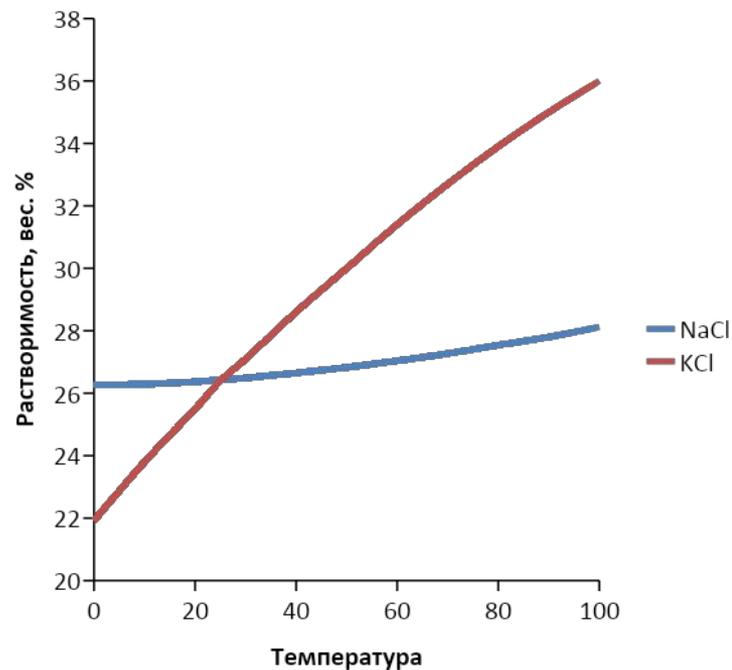


**Выщелачивание
хлорида калия
из сильвинита**

Способ основан на различной растворимости хлоридов калия и натрия в воде.



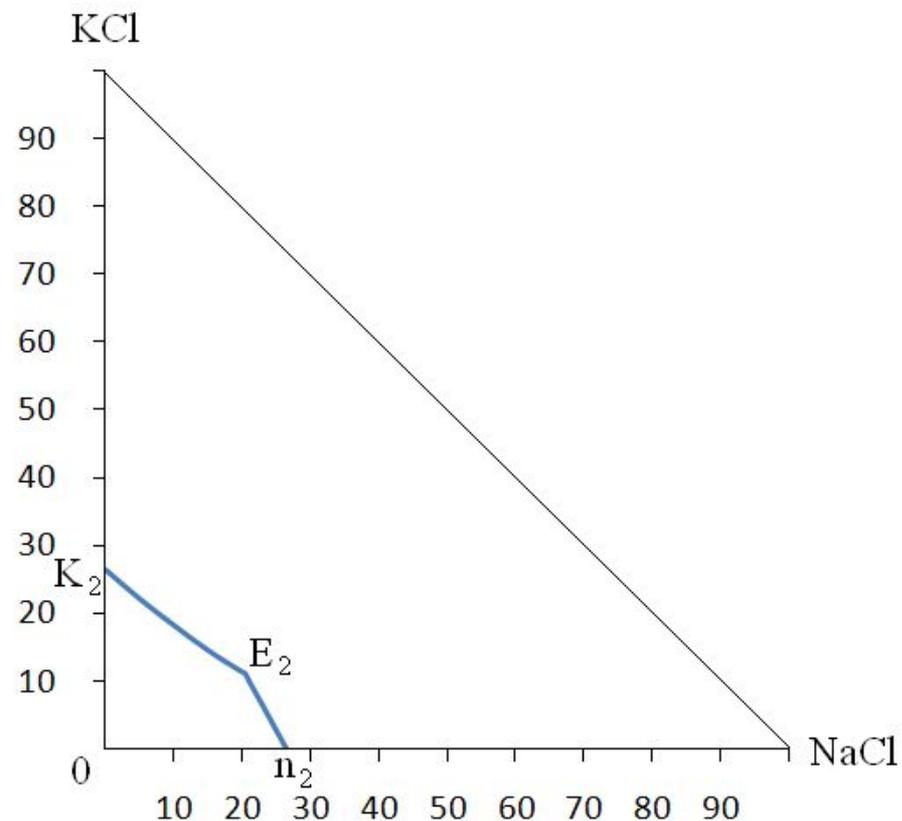
Политермическая диаграмма растворимости в системе KCl – NaCl – H₂O



Температурная зависимость растворимости KCl и NaCl

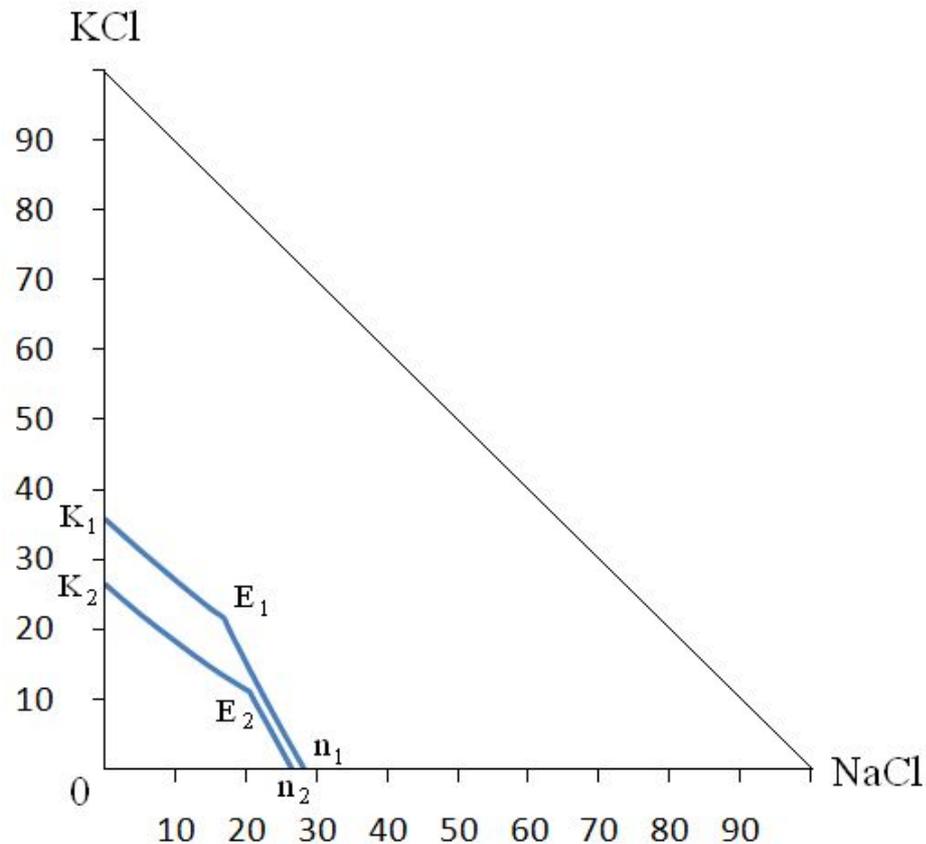
Построение диаграммы растворимости в системе KCl – NaCl – H₂O

Температура, °C	Концентрация, %		Твердая фаза
	NaCl	KCl	
25	26,45	0	NaCl
	23,75	5	NaCl
	21,0	10	NaCl
	20,4	11,15	NaCl+KCl
	20	11,3	KCl
	15	14,5	KCl
	10	18,2	KCl
	5	22,1	KCl
	0	26,4	KCl

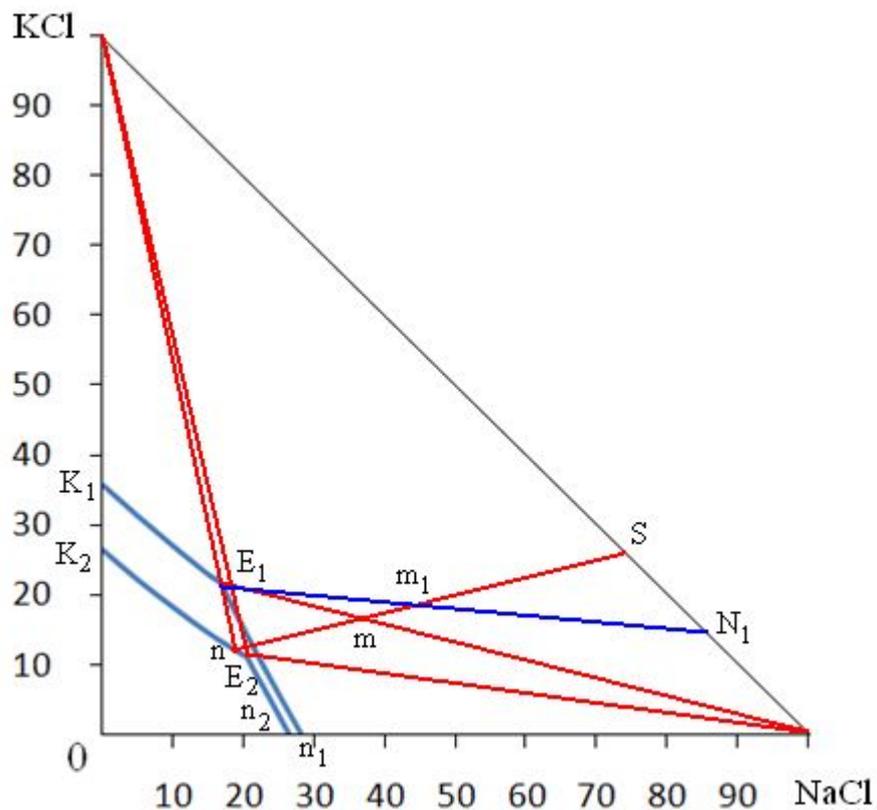


Построение диаграммы растворимости в системе KCl – NaCl – H₂O

Температура, °C	Концентрация, %		Твердая фаза
	NaCl	KCl	
100	28,2	0	NaCl
	25,4	5	NaCl
	22,7	10	NaCl
	20,1	15	NaCl
	17,6	20	NaCl
	16,8	21,7	NaCl+KCl
	15	23,0	KCl
	10	27,1	KCl
	5	31,4	KCl
	0	35,9	KCl



Физико-химические основы процесса выщелачивания хлорида калия



*Диаграмма состояния
системы KCl – NaCl – H₂O*

K₁E₁ и **K₂E₂** – линии растворов, насыщенных KCl при 100 и 25 °С;

E₁n₁ и **E₂n₂** – линии растворов, насыщенных NaCl при 100 и 25 °С;

E₁ – эвтонический раствор при 100 °С;

E₂ – эвтонический раствор при 25 °С;

KCl–K₁E₁ и **KCl–K₂E₂** – область кристаллизации хлорида калия;

NaCl–E₁n₁ и **NaCl–E₂n₂** – область кристаллизации хлорида натрия;

0–n₁E₁K₁ и **0–n₂E₂K₂** – области ненасыщенных растворов;

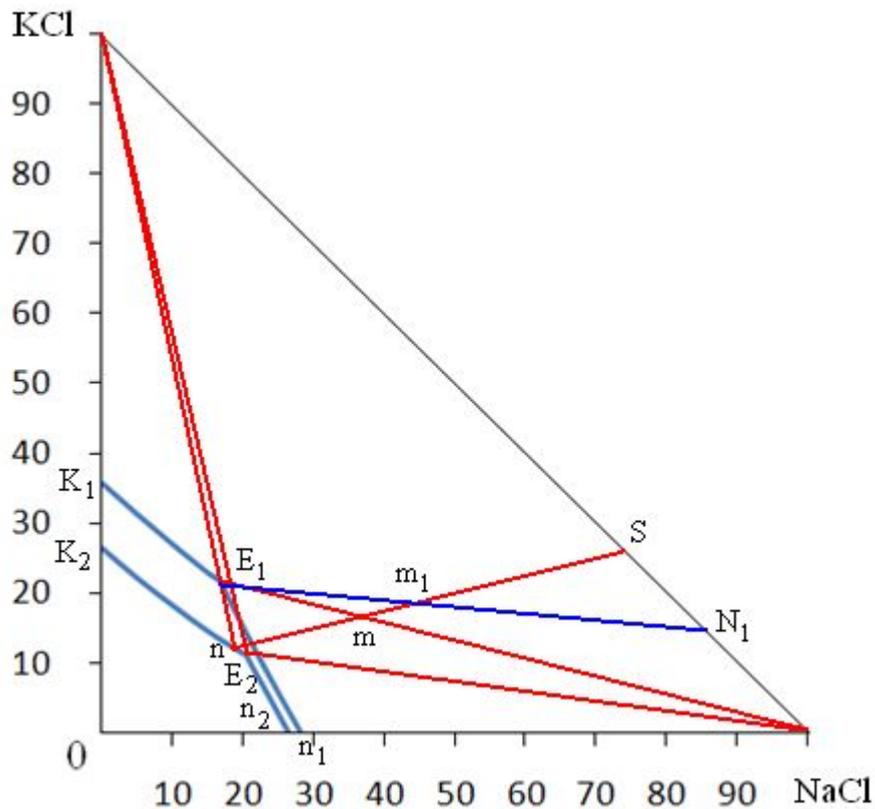
KCl–E₁–NaCl и **KCl–E₂–NaCl** – области совместной кристаллизации солей.

Правила пользования диаграммой

1. выбрать фигуративную точку первоначально взятой системы;
2. провести поля кристаллизации при той температуре, до которой будет охлаждена система;
3. определить, в какое поле кристаллизации попала фигуративная точка первоначально взятой системы;
4. с помощью принципа соединительной прямой определить комплексы, на которые распалась исходная система после охлаждения;
5. с помощью принципа рычага определить количество образовавшихся фаз.

Влияние температуры на процесс растворения

$$\frac{\text{Количество твёрдого } KCl}{\text{Количество насыщенного раствора (точка } n)} = \frac{E_1 n}{E_1 KCl}$$



Выход KCl пропорционален отрезку $E_1 n$

В промышленности процесс растворения ведут при температуре 100-104 °С, температура растворяющего щёлока 114-118 °С.

Влияние соотношения «руда – растворяющий щёлоч»

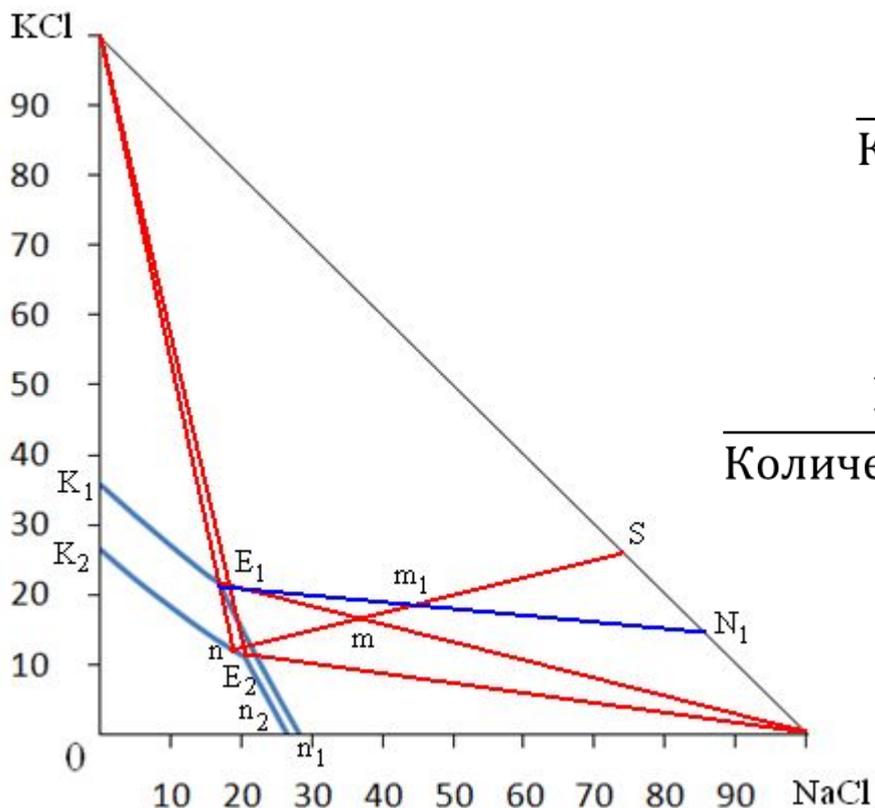
1. оптимальное соотношение (точка m)

На входе в растворитель:

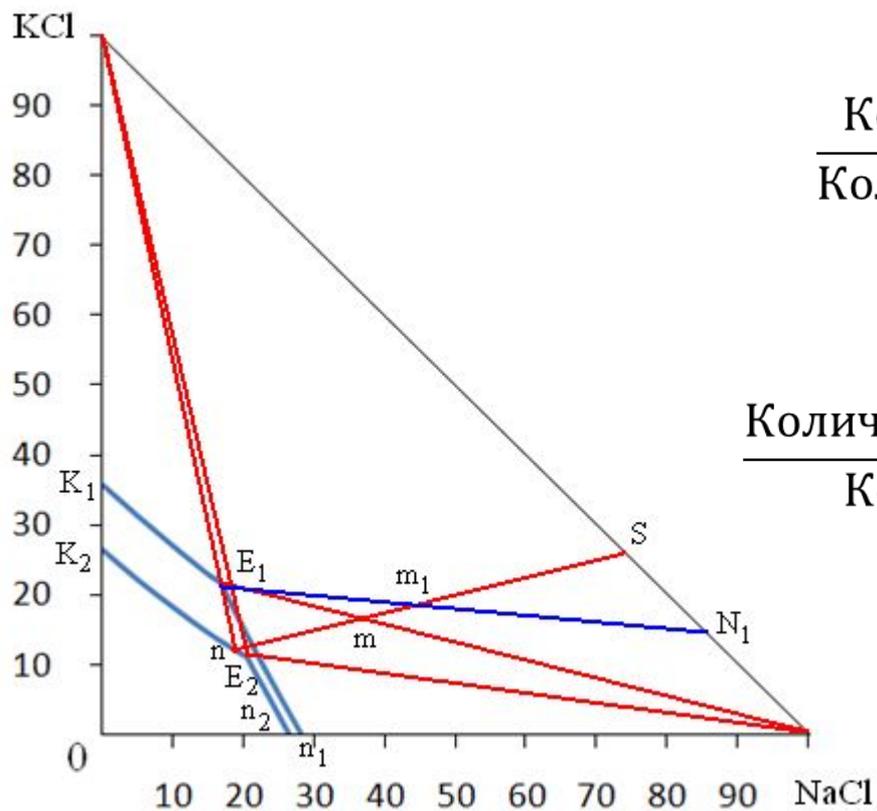
$$\frac{\text{Количество руды (точка } S)}{\text{Количество щёлока (точка } n)} = \frac{n - m}{m - S}$$

На выходе из растворителя:

$$\frac{\text{Количество твёрдого } NaCl}{\text{Количество насыщенного раствора т. } E_1} = \frac{E_1 m}{m NaCl}$$



2. Растворяющего щёлоча подаётся меньше оптимального количества (точка m_1)



На входе в растворитель:

$$\frac{\text{Количество руды (точка } S)}{\text{Количество щёлоча (точка } n)} = \frac{nm_1}{m_1S}$$

На выходе из растворителя:

$$\frac{\text{Количество насыщенного раствора т. } E_1}{\text{Количество твёрдой фазы т. } N_1} = \frac{m_1N_1}{m_1E_1}$$

Если растворяющего щёлоча подаётся больше оптимального количества – продукт будет загрязнён хлоридом натрия.

Влияние состава растворяющего щёлока

Растворяющий щёлок должен быть насыщен по ионам натрия и не насыщен по ионам калия.

Процесс растворения подчиняется закону диффузионной кинетики (лимитирующая стадия – диффузия растворяемого вещества от поверхности кристалла в объём жидкой фазы).

На качество готового продукта большое влияние оказывает степень насыщения горячего щелока хлоридом калия.

Так, при степени насыщения горячего щёлока хлоридом калия 96 %, его содержание в кристаллизующейся соли составляет 99,3 %, а из щёлока, насыщенного на 90,6 % получается соль, содержащая 94,3 % KCl.

В производственных условиях горячий щёлок в процессе осветления не-сколько охлаждается и из него кристаллизуется некоторое количество NaCl, удаляющееся вместе солевым и глинистым шламами, - происходит само-очищение горячего щёлока, повышается степень его насыщения по хлориду калия.

Факторы, влияющие на скорость растворения

1. Дисперсность руды, подаваемой на выщелачивание

При прочих равных условиях интенсивность растворения будет возрастать при увеличении степени измельчения руды.

С другой стороны, крайне нежелательным является присутствие фракции «– 0,2 мм», поскольку тонкодисперсные частицы, содержащие силь-вин, выносятся со щёлоком из растворителей в виде солевого шлама и уходят в отвал.

Кроме того, появление мелких частиц руды связано с раскрытием глинистых компонентов, обладающих очень тонкой структурой, что резко ухудшает условия осветления щелоков.

Оптимальная степень измельчения руды определяется составом и структурой породы.

Факторы, влияющие на скорость растворения

2. Температурный режим растворения

Играет очень важную роль, поскольку при повышении температуры увеличивается концентрация насыщения хлорида калия и возрастает скорость растворения.

Так как растворение проводят при атмосферном давлении, предельная температура горячих щелочов составляет 100 – 103 °С.

Этой температуре соответствует концентрация насыщения 270 г/л KCl и 210 г/л NaCl.

При понижении температуры горячего щёлока на 5 – 10 °С содержание KCl снижается до 245 – 250 г/л, что вызывает уменьшение выхода хлорида калия из единицы объёма циркулирующего щёлока.

Факторы, влияющие на скорость растворения

3. Режим перемешивания

Так как хлорид калия растворяется по закону диффузионной кинетики, для увеличения скорости диффузии необходимо применять перемешивание.

Однако, интенсивное перемешивание нежелательно, поскольку приводит к излишнему взмучиванию раствора (насыщенный щёлоч, выходящий из растворителя, будет уносить с собой дополнительные количества глинистого и солевого шлама, что увеличит нагрузку на отделение осветления).

Оптимальная скорость перемешивания 8 об/мин

4. Количество щёлоча, подаваемого на растворение

При избытке растворяющего щёлоча скорость растворения увеличивается.

Но если в растворитель подавать щёлоча больше оптимального количества, то продукт будет загрязнён хлоридом натрия.

Факторы, влияющие на скорость растворения

5. Режим растворения

Степень насыщения щёлока и количество нерастворённого KCl в отвале зависят от принятого режима растворения, которое осуществляют противотоком, прямотоком и по комбинированным схемам.

В режиме противотока средняя разность концентрации рабочего раство-ра и концентрации насыщения значительно выше, чем при прямотоке, что обеспечивает повышение интенсивности растворения.

С другой стороны при противотоке высаливание NaCl значительно увеличивается.

В идеальных условиях растворения верхнекамского сильвинита скорость растворения при прямотоке в 2 раза меньше, чем при противотоке.

В промышленном аппарате, учитывая несовершенство перемешивания, эффективность противоточного растворения несколько снижается в результате частичного экранирования сильвинита выделяющимися кристаллами NaCl, но увеличение

Факторы, влияющие на скорость растворения

5. Режим растворения

В режиме прямотока свежий маточный раствор встречает руду, богатую хлоридом калия, поэтому создаются условия для интенсивного растворения KCl из руды.

По мере насыщения раствора хлоридом калия скорость растворения снижается, и возрастают потери KCl с отвалом.

Достоинства и недостатки схем растворения:

- прямоточная схема:

недостаток схемы – низкая степень извлечения хлорида калия из руды;

- противоточная схема:

достоинство – высокая степень извлечения хлорида калия из руды;
недостаток – увеличивается количество образующегося солевого шлама.

Факторы, влияющие на скорость растворения

5. Режим растворения

В большинстве случаев в качестве оптимальной выбирают **комбини-рованную схему растворения**, по которой в первом по ходу руды раство-рителе движение щёлока и породы происходит прямотоком, а в после-дующих – противотоком.

По такой схеме в первый растворитель подают щёлок после выщела-чивания во втором растворителе, в который поступает нагретый маточ-ный щёлок и слабые щелока после выщелачивания отвала в третьем растворителе.

Во втором растворителе происходит дорастворение руды, передавае-мой из первого растворителя.

Кристаллизация хлорида калия



Кристаллизация хлорида калия

Процесс кристаллизации хлорида калия состоит из двух этапов: **период образования зародышей** и **период роста кристаллов**.

Образование зародышей происходит в результате **флуктуации** – само-произвольного отклонения параметров от их средних равновесных значений.

Рост кристалла происходит за счёт адсорбции растворённого вещества на его поверхности.

Если скорость образования зародышей больше скорости роста кристаллов – в системе образуется большое количество мелких кристаллов.

В противном случае в системе образуется небольшое количество крупных кристаллов.

Кристаллизация хлорида калия

Для кристаллизации необходимо создать в системе *пересыщение*.

При быстром пересыщении (быстрое охлаждение или испарение растворителя) образуются мелкие кристаллы.

Крупные кристаллы образуются ***при медленном пересыщении*** (медленное охлаждение или неинтенсивное испарение растворителя).

Оптимальными условиями кристаллизации являются условия, при которых получают крупные кристаллы хлорида калия. В этом случае увеличивается производительность центрифуг и сушилок; кроме этого крупно-кристаллический продукт меньше слеживается.

Кристаллизация хлорида калия

На калийных предприятиях кристаллизацию проводят в многоступенчатых вакуум-кристаллизационных установках с рекуперацией тепла растворного пара.

Непрерывнодействующие многоступенчатые вакуум-кристаллизационные установки обеспечивают возможность рекуперации 40 – 70 % тепла, затраченного на нагрев щелоков при выщелачивании руды.

Рекуперация тепла осуществляется путём нагревания маточных щелоков растворным паром в поверхностных конденсаторах или конденсаторах смешения.

Кристаллизация хлорида калия

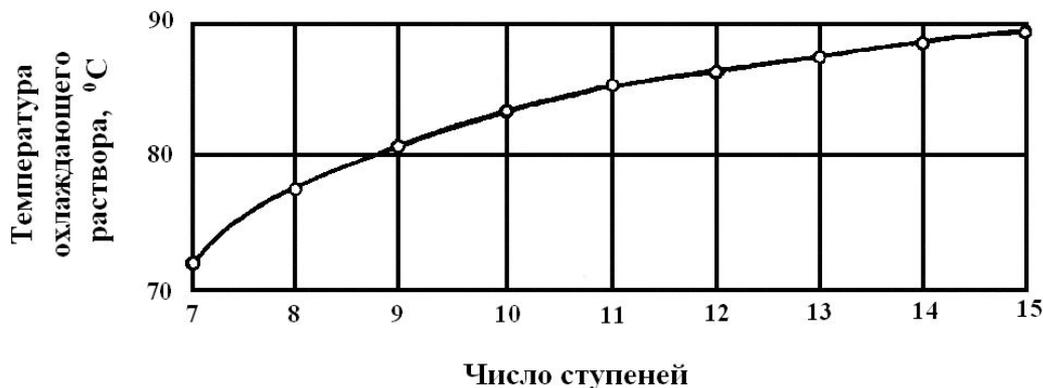
Скорость охлаждения и перепад температур при ступенчатой кристаллизации значительно снижаются, что способствует увеличению размеров кристаллов.

С увеличением числа ступеней охлаждения повышается степень использования тепла растворного пара и уменьшается перепад температур в каждой ступени.

С другой стороны, многоступенчатые вакуум-кристаллизационные установки имеют большие габариты, что требует значительного расхода металла на изготовление и большой объём производственных помещений.

Кристаллизация хлорида калия

- Увеличение числа ступеней свыше 15 почти не даёт дальнейшего повышения температуры нагреваемого щёлочка.



Влияние числа ступеней на размеры кристаллов определяется:

$$d_{\text{ср}} = 0,1 \times N^{0,25}$$

В вертикальных вакуум-кристаллизаторах обеспечивается малый унос брызг щёлочка с паро-воздушной смесью.

Горизонтальные вакуум-кристаллизаторы с мешалками дают более равномерное и медленное охлаждение, что способствует укрупнению кристаллов.

Кристаллизация хлорида калия

Присутствие в растворе взвешенных частиц шлама повышает вероятность образования центров кристаллизации и влечёт уменьшение размеров кристаллов.

Диспергирующее воздействие шламов может быть подавлено введением добавок, из которых наиболее активны соли свинца, первичные алифатические амины, пектин и др.

При эксплуатации 14-ступенчатых вакуум-кристаллизационных установок, в которых перепад температур в каждой ступени составляет в среднем 4 – 5 °С и скорость охлаждения около 2 град/мин, получают кристаллы, средний размер которых не превышает 0,200 мм при значительном содержании фракции 0,150 мм (около 80%).

Кристаллизация хлорида калия

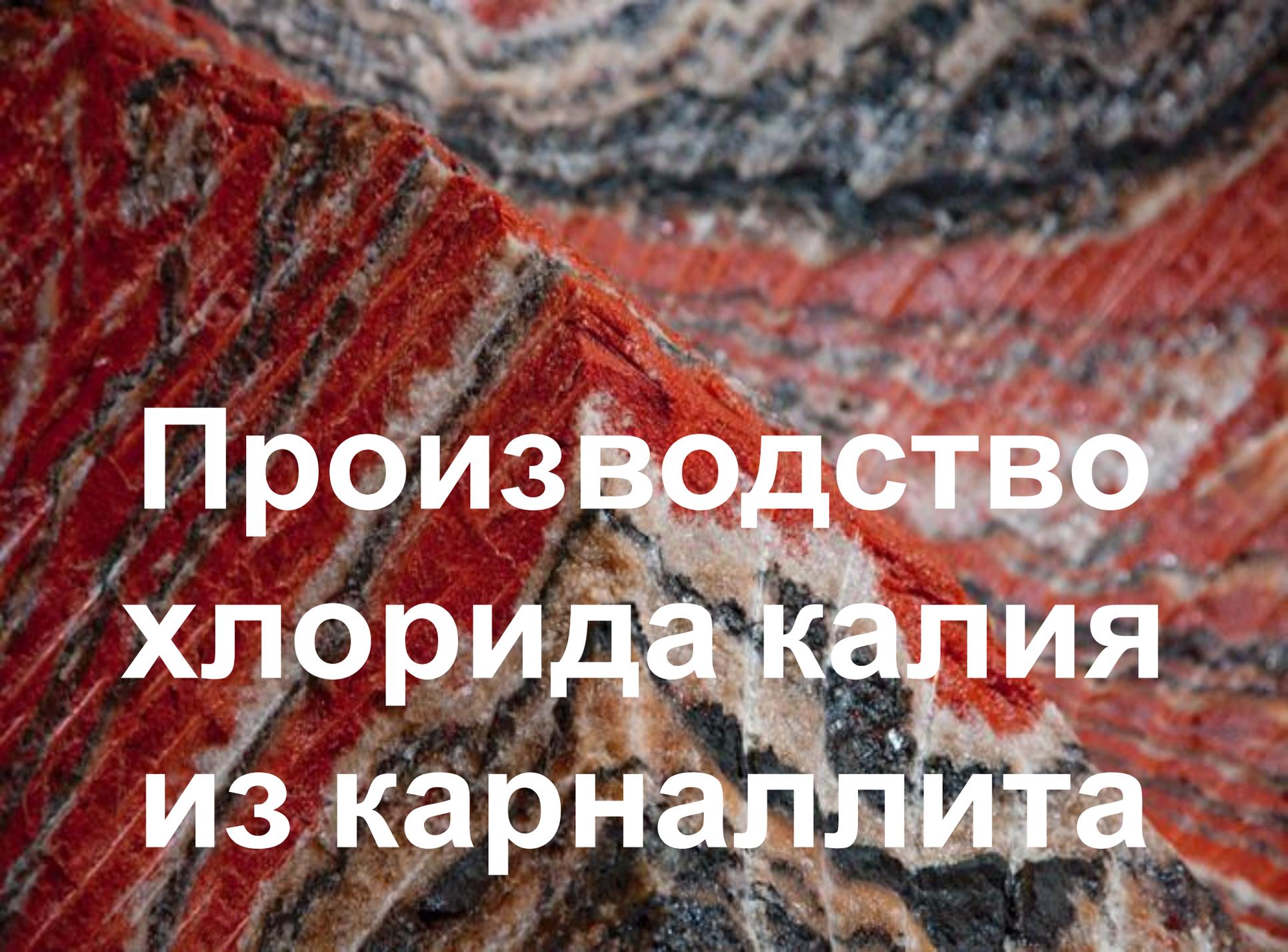
Присутствие этой фракции повышает пыление продукта, поэтому размер частиц 0,150 мм является предельным и содержание этой фракции должно строго контролироваться.

Также описаны вакуум-кристаллизационные установки с 24 ступенями охлаждения, состоящие из 8 горизонтальных корпусов с тремя ступенями в каждом корпусе.

Увеличение числа ступеней до 24 даёт некоторый рост среднего размера кристаллов, однако содержание фракции «– 0,150 мм» составляет 15 – 30 %.



**Технологическая схема
галургического способа
производства хлорида
калия**

A close-up photograph of a mineral specimen, likely carnallite, showing distinct reddish-brown and dark grey layers. The text is overlaid on the image.

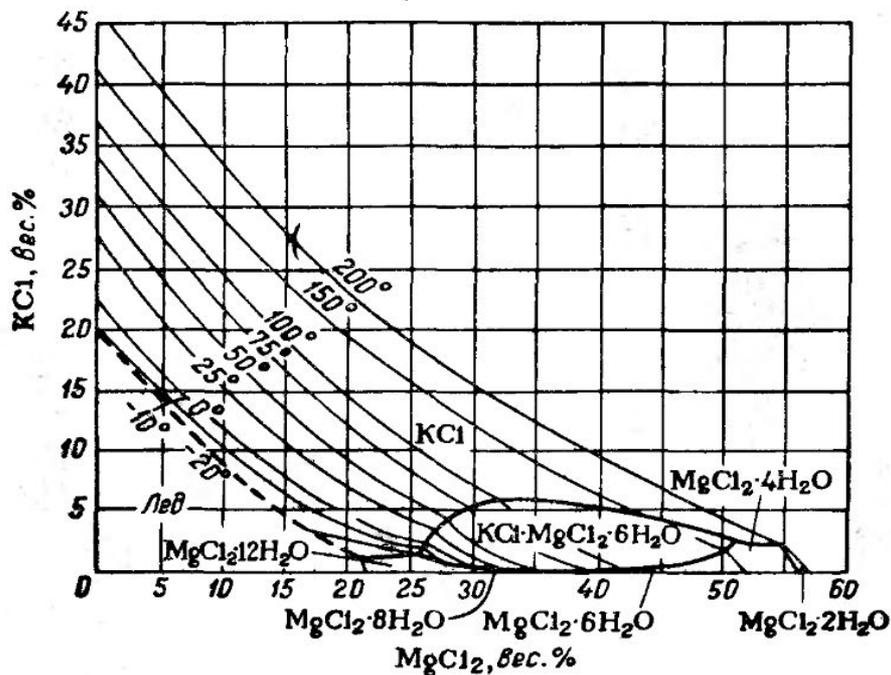
**Производство
хлорида калия
из карналлита**

В системе $\text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ карналлит стабилен в интервале температур от -21 до $+167,5$ °С.

Карналлит растворяется инконгру-энтно – при обработке ограниченным количеством воды в раствор переходит хлорид магния, а хлорид калия остаётся в твёрдой фазе.

При упаривании раствора карналлита кристаллизуется сначала хлорид калия, а затем карналлит с растворением ранее выпавшего хлорида калия.

Если до начала кристаллизации карналлита отделить выкристаллизовавшийся хлорид калия, а оставшийся раствор продолжить выпаривать или охлаждать, то в обоих случаях будет



Растворимость в системе $\text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Методы переработки карналлита

1. Метод полного растворения

закljučаются в полном растворении карналлитовой руды горячим обо-ротным щёлочком, в котором содержится значительное количество хло-рида магния и мало хлорида калия (например, 280 г/л $MgCl_2$, 40 г/л KCl , 40 г/л $NaCl$).

При охлаждении данного раствора большая часть хлорида калия кристаллизуется (с примесью хлорида натрия).

Маточный раствор выпаривают и охлаждают; при этом кристалли-зуется карналлит, называемый **искусственным**. Его используют для полу-чения магния или для извлечения хлорида калия тем же путём, как и из природного карналлита. В конечном щёлоче содержится большое коли-чество хлорида магния.

Методы переработки карналлита

2. Метод неполного растворения

Способы неполного растворения, при которых хлорид калия полностью не растворяется, а остаётся частично в шламе, называют также «шламо-выми».

Основными из них являются способы:

- холодного разложения
- растворения «на конечный щёлоч»
- растворения «конечным щёлочом».

Холодное разложение карналлита ведут обработкой его водой или обратным щёлоком без нагревания, причём большая часть хлорида калия извлекается в виде тонкого шлама, взвешенного в жидкости.

После удаления галитового отвала шламовый хлорид калия отделяют от щёлока, из которого выпариванием и охлаждением кристаллизуют искусственный карналлит, присоединяемый к природному карналлиту, идущему на разложение.

Способы холодного разложения отличаются тем, что в них практически весь хлорид калия остаётся нерастворённым; в горячих же способах хлорид калия полностью или частично растворяется.

Растворение «на конечный щёлоч» или горячее шламовое разложение заключается в обработке карналлитовой руды маточным щёлочом при ~ 100 °С. При этом в раствор переходит весь хлорид магния и часть хлорида калия из карналлита, а остальная часть хлорида калия из разложенного карналлита выделяется в виде шламового хлористого калия.

По способу **растворения «конечным щёлочом»** шламовому разложению подвергают предварительно полученный из природного карналлита искусственный карналлит, мало загрязнённый галитом, и поэтому отделение шлама хлорида калия от хлорида натрия не производят.

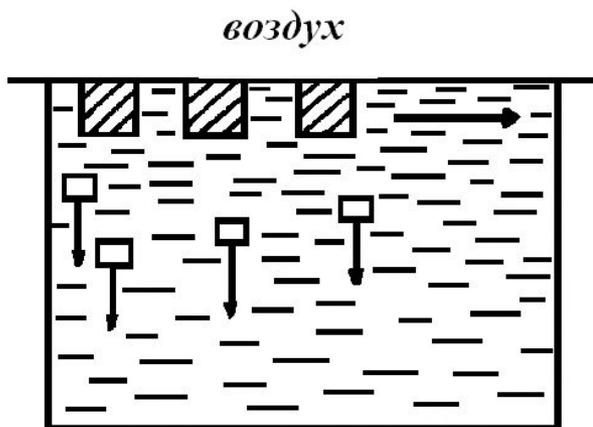
Производство хлорида калия флотационным способом



Флотация – метод обогащения, заключающийся в разделении минералов измельчённой руды на основе различной способности их удерживаться на границе раздела фаз в жидкой среде.

Виды флотации:

- плёночная флотация – разделение минералов происходит на плоской поверхности раздела фаз «вода – воздух».



Измельчённая руда, подлежащая разделению, насыпается с небольшой высоты на поверхность воды.

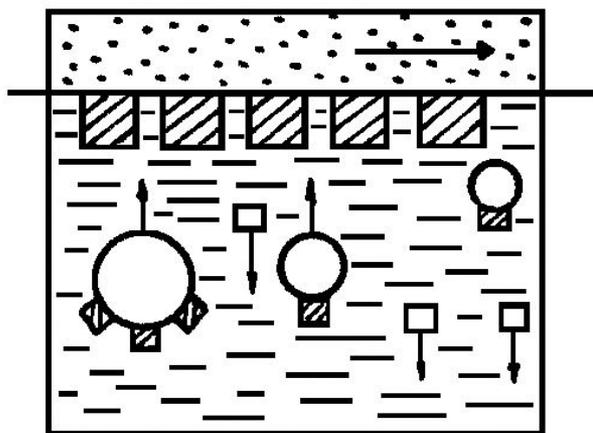
Несмачиваемые частицы остаются на поверхности и выделяются во флотационный продукт, а смачиваемые переходят в водную фазу.

Ввиду низкой производительности процесс не получил широкого применения.

Эффект плёночной флотации используется при флотогравитационном способе получения крупнозернистого хлорида калия.

Виды флотации:

- масляная флотация заключается в избирательном смачивании частиц минерала диспергированным в воде жидким маслом.



Образующиеся агрегаты частиц, заключённые в масляные оболочки, всплывают на поверхность пульпы.

Процесс не получил промышленного распространения ввиду незначительной подъёмной силы и большого расхода масла.

Виды флотации:

- пенная флотация – пульпа насыщается пузырьками газа (воздуха). Флотирующиеся частицы закрепляются на пузырьках и выносятся на поверхность пульпы, образуя слой минерализованной пены. Гидрофильные частицы остаются в пульпе.

В зависимости от способа насыщения пульпы пузырьками газа пенная флотация подразделяется:

- обычная пенная флотация – в качестве газа используется воздух; аэрация пульпы обеспечивается засасыванием воздуха из атмосферы или вдуванием в пульпу сжатого воздуха;
- вакуум-флотация – аэрация пульпы осуществляется за счёт выделения растворённого в жидкой фазе воздуха;
- химическая (газовая) флотация – пузырьки газа образуются в результате химического взаимодействия;
- флотация кипячением – процесс идёт за счёт образующихся пузырьков пара и пузырьков выделяющегося растворённого газа.

Агрегаты, состоящие из пузырьков воздуха и частиц минерала, относительно устойчивы. При флотации свободная энергия системы уменьшается.

При флотации свободная энергия является поверхностной энергией на границе раздела фаз: **ТВ-Г, ТВ-Ж, Г-Ж**.

- Поверхностная энергия системы до закрепления частицы:

$$G_1 = \sigma_{Г-Ж} \times S_{Г-Ж} + \sigma_{ТВ-Ж} \times S_{ТВ-Ж}$$

Поверхностная энергия системы после закрепления частицы:

$$G_2 = (S_{Г-Ж} - 1) \times \sigma_{Г-Ж} + (S_{ТВ-Ж} - 1) \times \sigma_{ТВ-Ж} + 1 \times \sigma_{ТВ-Г}$$

Изменение поверхностной энергии:

$$\Delta G = G_1 - G_2 = \sigma_{Г-Ж} + \sigma_{ТВ-Ж} - \sigma_{ТВ-Г}$$

По правилу Неймана: $\sigma_{ТВ-Г} = \sigma_{ТВ-Ж} + \sigma_{Г-Ж} \times \cos \theta$

Показатель флотируемости:

$$\Delta G = \sigma_{Г-Ж} - \sigma_{Г-Ж} \times \cos \theta = \sigma_{Г-Ж} \times (1 - \cos \theta)$$

Процесс флотации основан на разнице в удельных поверхностных энергиях.

Особенности флотационного процесса

1. В отличие от других методов обогащения, отсутствуют принципиальные ограничения использования флотации для разделения любых минералов.

Универсальность флотационного процесса объясняется следующими причинами:

- удельная поверхностная энергия минералов зависит как от химического состава, так и от строения кристаллической решётки минералов;

- если различие в удельных поверхностных энергиях недостаточно для хорошего разделения минералов, то его можно увеличить при помощи реагентов.

2. Возможность применения процесса только для разделения мелких частиц, у которых потенциальная энергия значительно меньше поверхностной.

Силовая трактовка флотации

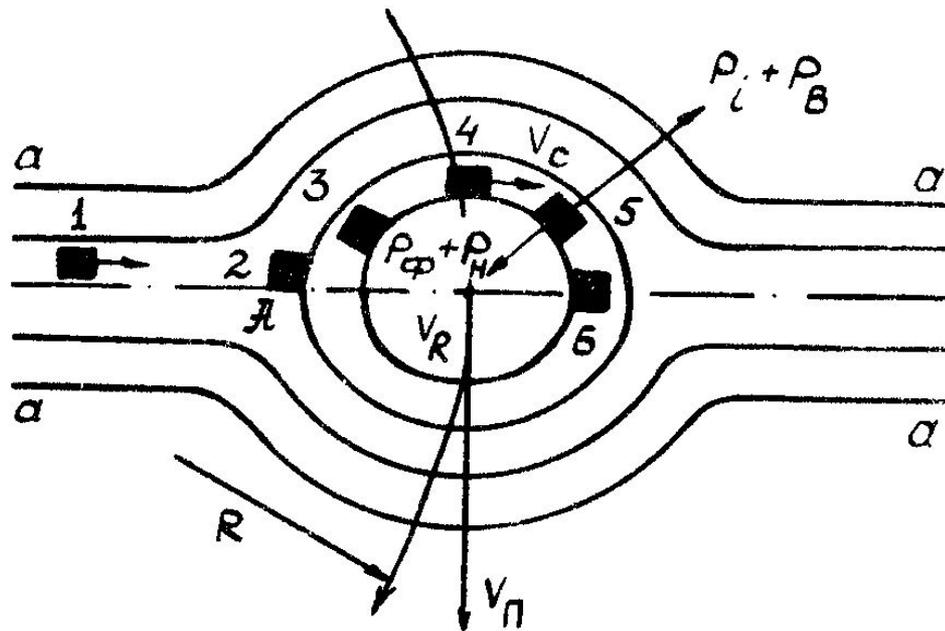


Схема закрепления частицы на пузырьке

● *Силы, отрывающие частицу от пузырька*

1. Центробежная сила

$$F_i = m \times i = V \times \rho_{ТВ} \times i$$

2. Сила давления воздуха на верхнюю грань частицы

$$F_B = P_B \times f$$

i – ускорение относительного движения частицы по пузырьку;

V – объём частицы;

$\rho_{ТВ}$ – плотность твёрдого материала;

P_B – удельное давление воздуха внутри пузырька;

f – площадь сечения частицы.

Силовая трактовка флотации

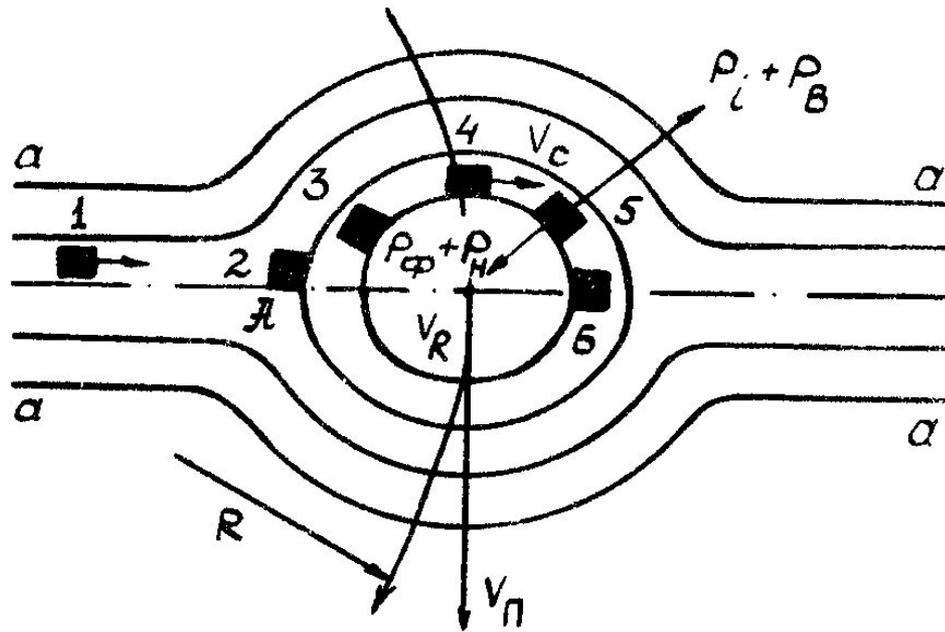


Схема закрепления частицы на пузырьке

- *Силы, препятствующие отрыву частицы*

1. Флотационная сила

$$F_{\phi} = \Pi \times \sigma_{\Gamma-ж} \times \sin \theta$$

2. Сила давления суспензии на нижнюю грань частицы

$$F_H = P_H \times f$$

Π – периметр площади контакта на границе «тв-г»;

P_H – удельное давление пульпы на нижнюю грань частицы;

f – площадь нижней грани частицы.

Двойной электрический слой

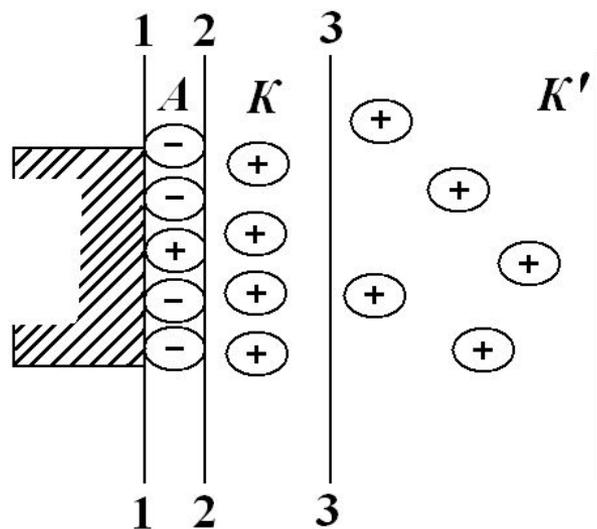
Взаимодействие воды и присутствующих в ней ионов с минералами может изменить не только их состав, но и электрическое состояние по-верхности.

Наиболее важным результатом этого взаимодействия является обра-зование на поверхности раздела «минерал – жидкая фаза» двойного электрического слоя.

Энергия взаимодействия воды с различными ионами минерала не-одинакова. Поэтому ионы одного знака переходят в раствор в большем количестве, чем ионы другого знака, и электронейтральность поверх-ности нарушается.

Поверхность минерала приобретает заряд, противоположный по зна-ку тем ионам, которые преимущественно переходят в раствор.

Двойной электрический слой



Поверхность минерала, помещённого в воду, получает отрицательный заряд за счёт преимущественного перехода в раствор положительных ионов.

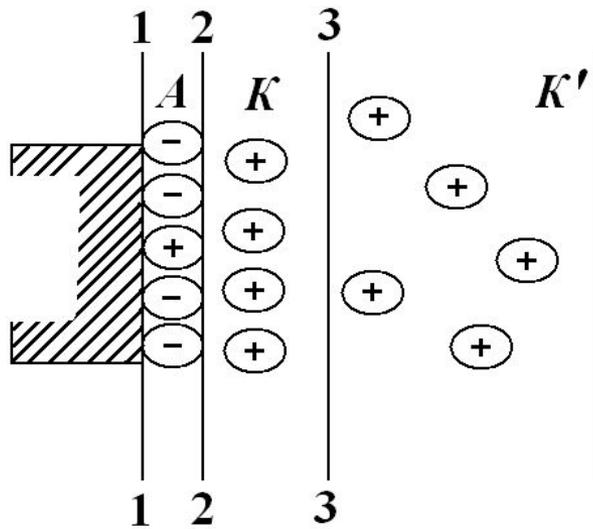
После того как установится равновесие между раствором и твёрдой фазой, левее плоскости 1-1 кристаллическая решётка минерала не изменится, а правее анионов будет больше, чем катионов.

Плоскость 2-2 представляет физическую границу минерала.

Анионы кристаллической решётки, расположенные между плоскостями 1-1 и 2-2, образуют внутреннюю обкладку двойного электрического слоя.

Около поверхности минерала 2-2 располагаются противоионы, перешедшие в раствор. Они составляют внешнюю обкладку двойного электрического слоя.

Двойной электрический слой

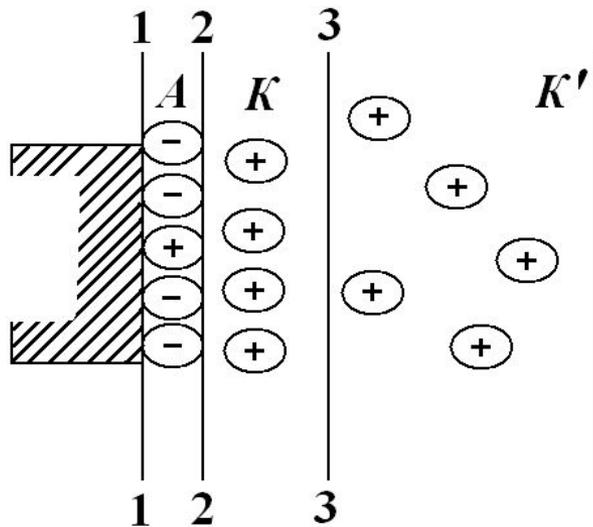


Противоионы, непосредственно прилегающие к поверхности 2-2, прочно связаны с заряженной поверхностью минерала и находятся в упорядоченном состоянии.

При движении минерала в жидкости они перемещаются вместе с ним. Эти противоионы называются упорядоченной частью внешней обкладки ДЭС или слоем Штерна.

Противоионы правее плоскости 3-3 слабо связаны с поверхностью минерала, вследствие молекулярного движения их расположение не упорядочено, а концентрация по мере удаления от поверхности минерала постепенно убывает.

Двойной электрический слой

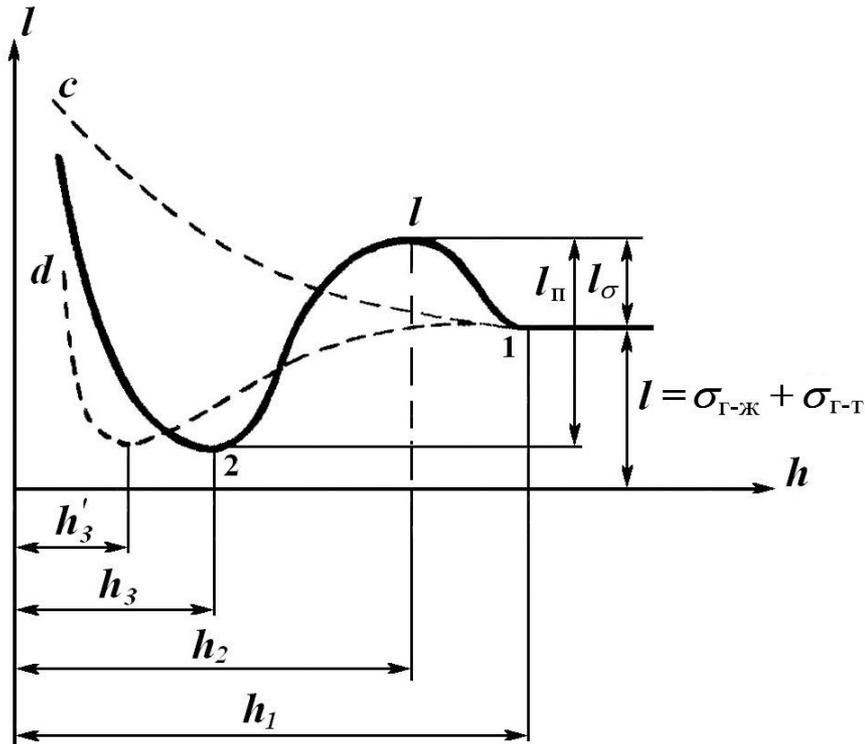


При относительном перемещении минерала в жидкости они отстают от минерала. Этот слой противоионов называется диффузионным слоем или слоем Гюи.

Так как в общем случае поверхность частицы имеет заряд, то в пространстве, окружающем частицу, появляется электрическое поле.

Потенциал поля на поверхности частицы называется полным или термодинамическим, а потенциал на границе 3-3 – электрокинетическим или ζ -потенциалом.

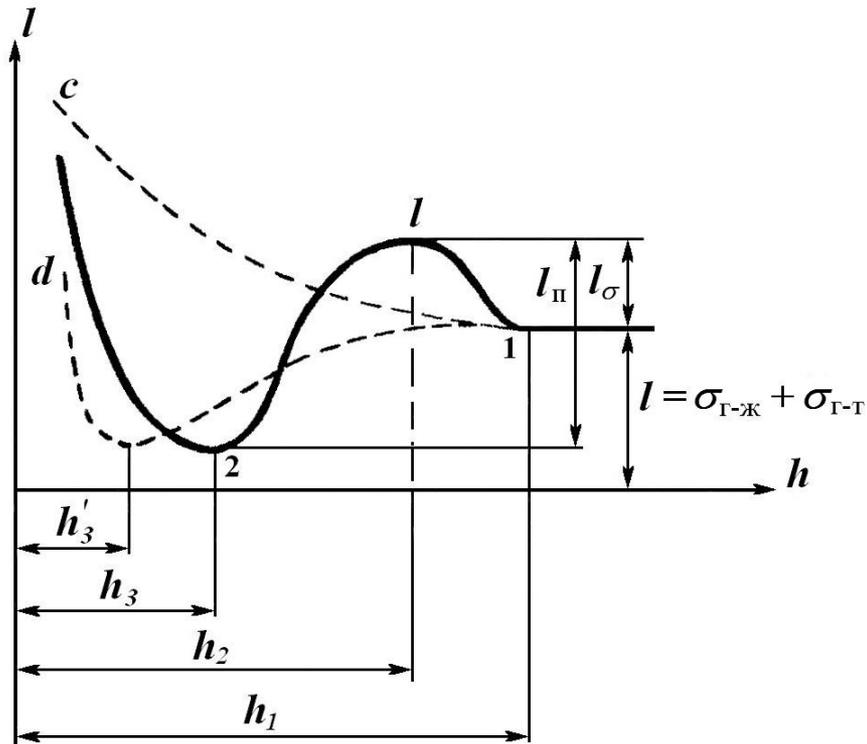
Строение гидратного слоя



Если при сближении твёрдой и газообразной фаз толщина прослойки воды остаётся большой и гидратные слои не соприкасаются, то удельная поверхностная энергия прослойки l будет постоянна и равна сумме поверхностных энергий на границе «вода – газ» и «вода – твёрдое»:

$$l = \sigma_{\Gamma-ж} + \sigma_{ж-т}$$

Строение гидратного слоя



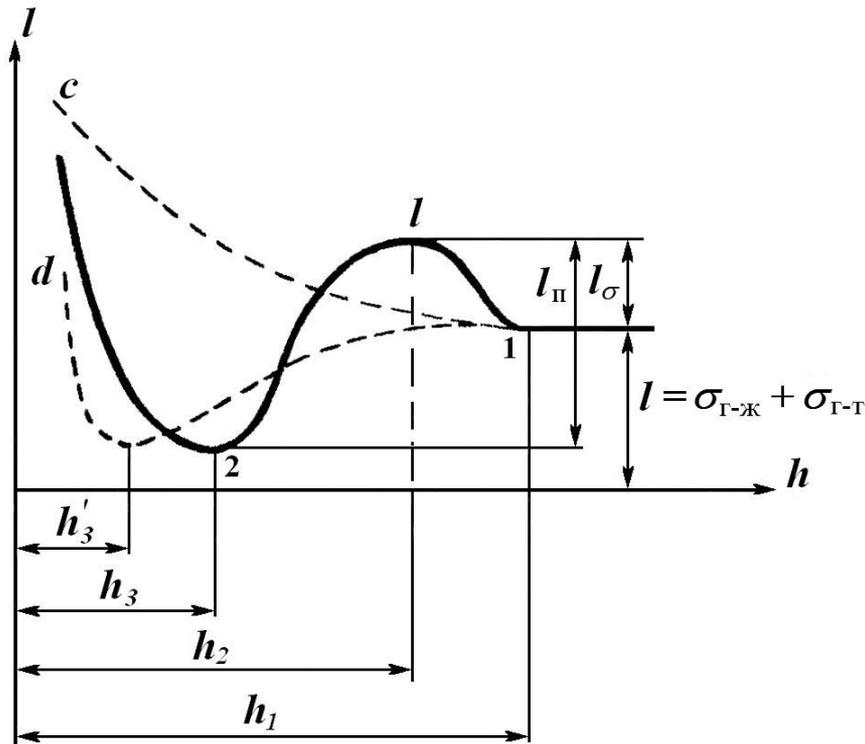
Как только произойдёт соприкосновение гидратных слоёв, при дальнейшем их сближении свойства промежуточного слоя воды будут непрерывно изменяться, что вызовет изменение удельной поверхностной энергии прослоя.

При уменьшении прослоя до h_1 удельная поверхностная энергия не изменяется.

На участке от h_1 до h_2 удельная энергия прослоя увеличивается.

Следовательно, для сближения фаз нужно затратить работу против расклинивающей силы, равную величине энергетического барьера l_{σ} .

Строение гидратного слоя



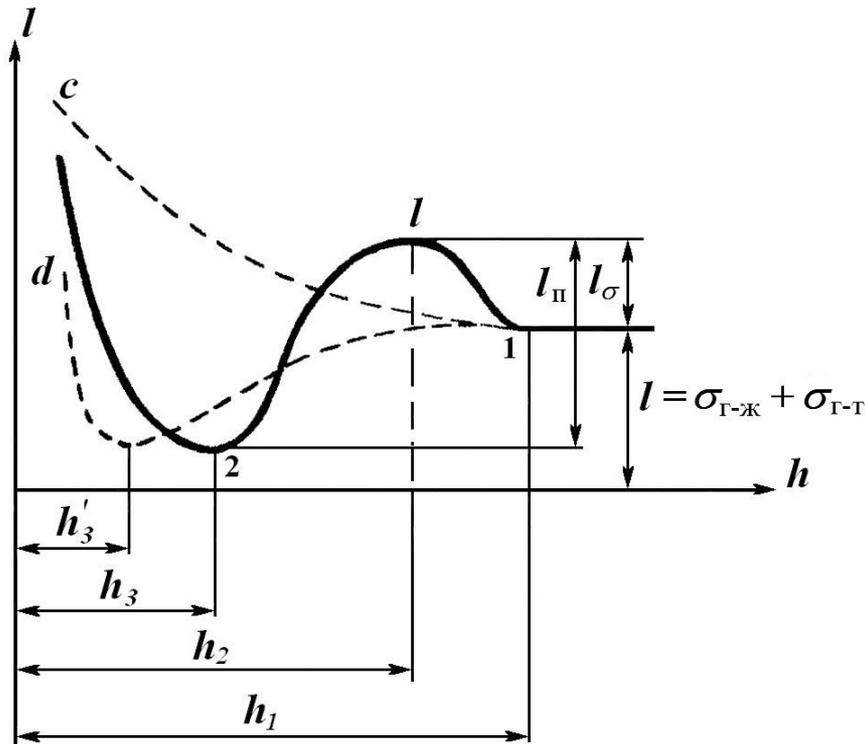
На участке $h_2 - h_3$ удельная энергия прослая уменьшается.

Сближение фаз на этом участке произойдёт самопроизвольно.

При толщине h_3 прослая поверхностная энергия системы минимальна и система находится в состоянии устойчивого равновесия.

Прослой воды между газовой и твёрдой фазами, соответствующий минимальному значению поверхностной энергии системы при закреплении частицы на поверхности раздела «вода – газ», называется остаточным гидратным слоем.

Строение гидратного слоя



Пунктирные кривые c и d относятся к частным случаям зависимости $l = f(h)$:

c – для полностью гидрофильной поверхности твёрдой фазы, когда закрепление частицы на поверхности «вода – газ» невозможно;

d – для полностью гидрофобной поверхности твёрдой фазы, когда энергетического барьера нет и толщина остаточного гидратного слоя после закрепления частицы будет равна h'_3 .

Таким образом, для закрепления на поверхности «вода – газ» частица должна предварительно преодолеть энергетический барьер.

Стадии процесса флотации

Пенофлотационный процесс состоит из следующих стадий:

- диффузия в растворе и селективная адсорбция коллектора на поверх-ности флотируемого минерала;
- образование воздушного пузырька и адсорбция пенообразователя на его поверхности;
- образование комплекса «пузырёк – частица»;
- всплывание минерализованных воздушных пузырьков;
- разрушение флотационной пены и выделение флотоконцентрата.

Определяющая стадия – образование комплекса «пузырёк – частица» – состоит из трёх этапов:

- сближение минеральной частицы с пузырьком;
- разрыв промежуточного гидратного слоя – лимитирующая стадия;
- закрепление частицы на поверхности пузырька.

Минерализация воздушных пузырьков

- $$\varphi_{\phi} = \varphi_1 \times \varphi_2 \times \varphi_3 \times \varphi_4$$

φ_1 – вероятность столкновения частицы с пузырьком зависит от типа флотомшины и режима её работы (от объёма и способа диспергирования засасываемого воздуха, от условий перемешивания суспензии);

φ_2 – вероятность закрепления частицы на пузырьке зависит от скорости перемешивания суспензии, от размера пузырька и частицы, от массы частицы, от времени контакта при соударении, от свойств и состояния поверхности, для регулирования которой используют флотореагенты (коллекторы).

Минерализация воздушных пузырьков

- $$\varphi_{\phi} = \varphi_1 \times \varphi_2 \times \varphi_3 \times \varphi_4$$

φ_3 – вероятность сохранения закрепления частицы зависит от прочности прилипания, определяемой состоянием поверхности (использование активаторов), от размера и массы флотируемой частицы, от условий всплывания минерализованных пузырьков в суспензии.

φ_4 – вероятность удержания частицы в пенном слое зависит от гидродинамического режима движения суспензии в подпенном слое, от скорости и полноты удаления пены, от количества подаваемого в машину воздуха.

Размер пузырьков и прочность пены

● Для интенсификации процесса флотации нужно иметь большую поверхность раздела «газ – жидкость», на которой происходит закрепление минералов. Величина этой поверхности определяется:

1. количеством воздуха, проходящего через флотокамеру в единицу времени;
2. средним диаметром воздушных пузырьков.

При одном и том же количестве воздуха поверхность раздела будет увеличиваться с уменьшением размера пузырьков: $S = \frac{K}{D}$

Поэтому для увеличения поверхности раздела желательно уменьшать крупность пузырьков. При этом уменьшение крупности пузырьков ограничивается двумя условиями:

1. плотность минерализованного пузырька должна быть меньше плотности пульпы;
2. необходимо обеспечить определённую скорость подъёма пузырьков.

Размер пузырьков и прочность пены

Практика показывает, что оптимальная скорость подъёма минерализованных пузырьков находится в пределах 5 – 15 см/с.

При очень малой скорости подъёма пузырьки не успевают всплыть на поверхность пульпы и будут переходить вместе с ней из одной флото-камеры в другую и далее уходить в хвосты флотации.

Получение чрезмерно больших пузырьков связано с уменьшением поверхности раздела «газ – жидкость», а следовательно, и с уменьшением скорости флотации.

Минерализованные пузырьки на поверхности пульпы образуют пену, разрушающуюся с той или иной скоростью.

Быстро разрушающиеся пены называют **хрупкими**, а медленно разрушающиеся – **вязкими**.

Размер пузырьков и прочность пены

При очень хрупкой пене сфлотированные частицы «осыпаются» и вновь погружаются в пульпу – извлечение минерала низкое. Поэтому очень хрупкие пены нежелательны.

Нежелательны и очень вязкие пены – они плохо транспортируются по желобам, плохо сгущаются, плохо перекачиваются насосами, плохо пере-чищаются.

Требования, предъявляемые к устойчивости пены, определяются на-значением операции флотации.

В операции основной и контрольной флотации необходимо иметь по возможности высокое извлечение – желательны более устойчивые пены.

Назначением операции перечистки является повышение качества кон-центрата – в этих операциях нужны более хрупкие пены.

При коллективной флотации должны быть более вязкие пены, при се-лективной флотации – более хрупкие.

Флотореагенты

Скорость флотации минералов в основном определяется показателем флотируемости, числом и размерами пузырьков воздуха, проходящих в единицу времени через пульпу, и прочностью пены.

Для повышения показателей флотируемости минералов, увеличения числа пузырьков и прочности пены применяют флотационные реагенты, которые в зависимости от места действия делятся на два класса:

1) реагенты, действующие на поверхности раздела «твёрдое – жид-кость» или регулирующие взаимодействие других реагентов с поверх-ностью минералов;

2) реагенты, действующие на поверхности раздела «газ – жидкость».

Флотореагенты

Реагенты первого класса в зависимости от выполняемых функций под-разделяются на четыре группы:

- 1) **коллекторы (собиратели)** – органические вещества, способные за-крепляться на поверхности отдельных минералов и увеличивать их флотирруемость;
- 2) **депрессоры (подавители)** – реагенты, понижающие флотирруемость тех минералов, извлечение которых в пенный продукт нежелательно. Депрессоры препятствуют закреплению коллектора на поверхности минерала;
- 3) **активаторы (побудители)** – реагенты, способствующие закреплению коллектора на поверхности минерала. Их действие противоположно действию депрессоров;
- 4) **регуляторы среды** – реагенты, влияющие на процессы взаимодействия коллекторов, депрессоров и активаторов с минералами. Основное их назначение – регулирование ионного состава пульпы и процесса диспергирования и коагуляции тонких шламов.

Флотореагенты

Реагенты второго класса, называемые пенообразователями (вспенивателями), облегчают диспергирование воздуха на мелкие пузырьки, препятствуют их слипанию и повышают прочность пены.

Вспениватели не должны взаимодействовать с поверхностью минералов.

Ко всем флотореагентам предъявляются следующие требования:

- селективность действия;
- стандартность качества;
- низкая стоимость и недефицитность;
- удобство применения;
- нетоксичность.

Стадии процесса обогащения

- 1** – Измельчение исходной руды для раскрытия зёрен сильвина и галита;
- 2** – Предварительное удаление глинистого шлама из руды;
- 3** – Основная флотация сильвина с перечисткой полученного концентрата;
- 4** – Перечистка глинистых шламов;
- 5** – Обезвоживание шламов, хвостов, концентратов и возвращение в цикл оборотного насыщенного раствора.

Сильвинит подвергается флотации в аппаратах, называемых **флота-ционными машинами**.

Во флотомашинах происходит минерализация пузырьков воздуха и образование пеноконцентрационного слоя.

Применяемые на практике флотомшины классифицируются в зависимости от способа аэрации пульпы:

- механические флотомшины – воздух засасывается в пульпу импеллером через полую трубу, распределение воздуха по объёму пульпы и её перемешивание также осуществляется импеллером;
- пневмомеханические флотомшины – воздух засасывается вращающимся импеллером, а также дополнительно подаётся в пульпу под давлением по специальным воздуховодным трубам;
- пневматические флотомшины – аэрация пульпы осуществляется только сжатым воздухом, подаваемым от воздуходувок.

Технологические критерии



Выход продукта: $\gamma_{\text{к}} = \frac{100 \times (\alpha - \theta)}{\beta - \theta}$

Извлечение ценного компонента в концентрат: $\varepsilon = \frac{\gamma_{\text{к}} \times \beta}{\alpha}$

Извлечение ценного компонента в хвосты: $\varepsilon = \frac{(100 - \gamma_{\text{к}}) \times \theta}{\alpha}$

α - содержание ценного компонента в руде;

β - содержание ценного компонента в концентрате;

θ - содержание ценного компонента в хвостах;

ε - извлечение ценного компонента;

$\gamma_{\text{к}}$ - выход концентрата.

Технологические критерии позволяют сравнивать технологию процесса без учёта производительности

Критерий Ханкока

$$E = \frac{\varepsilon - \gamma_k}{1 - \frac{\alpha}{\beta}}$$

позволяет дать физическую и геометрическую интерпретацию процесса, не требует сложных вычислений, достаточно универсален.

Основной недостаток – критерий не выражает эффективности с точки зрения конечной цели процесса.

Критерий Н.Н. Тетериной

$$\varepsilon = \frac{2,22 \times \tau}{1 + 2,07 \times \tau}$$

связывает извлечение полезного компонента руды с продолжительностью флотации.

Данное выражение характеризует процесс флотационного обогащения сильвинита с использованием в качестве коллектора октадециламина (для других коллекторов численные значения коэффициентов

Критерий Т.Г. Фоменко

- Технологическая эффективность процесса обогащения определяется чистотой выделения полезной части в концентрат и чистотой выделения неполезной части в отходы.

Т.Г. Фоменко предложил уравнение для определения технической эффективности процесса обогащения, которое может быть использовано для случаев получения двух, трёх и более продуктов обогащения.

При получении двух продуктов эффективность обогащения: $E = \frac{\varepsilon_1 \times \varepsilon_2}{100}$

ε_1 – степень извлечения полезной части в концентрат; $\varepsilon_1 = \frac{(100 - \beta) \times \gamma_K}{100 - \alpha}$

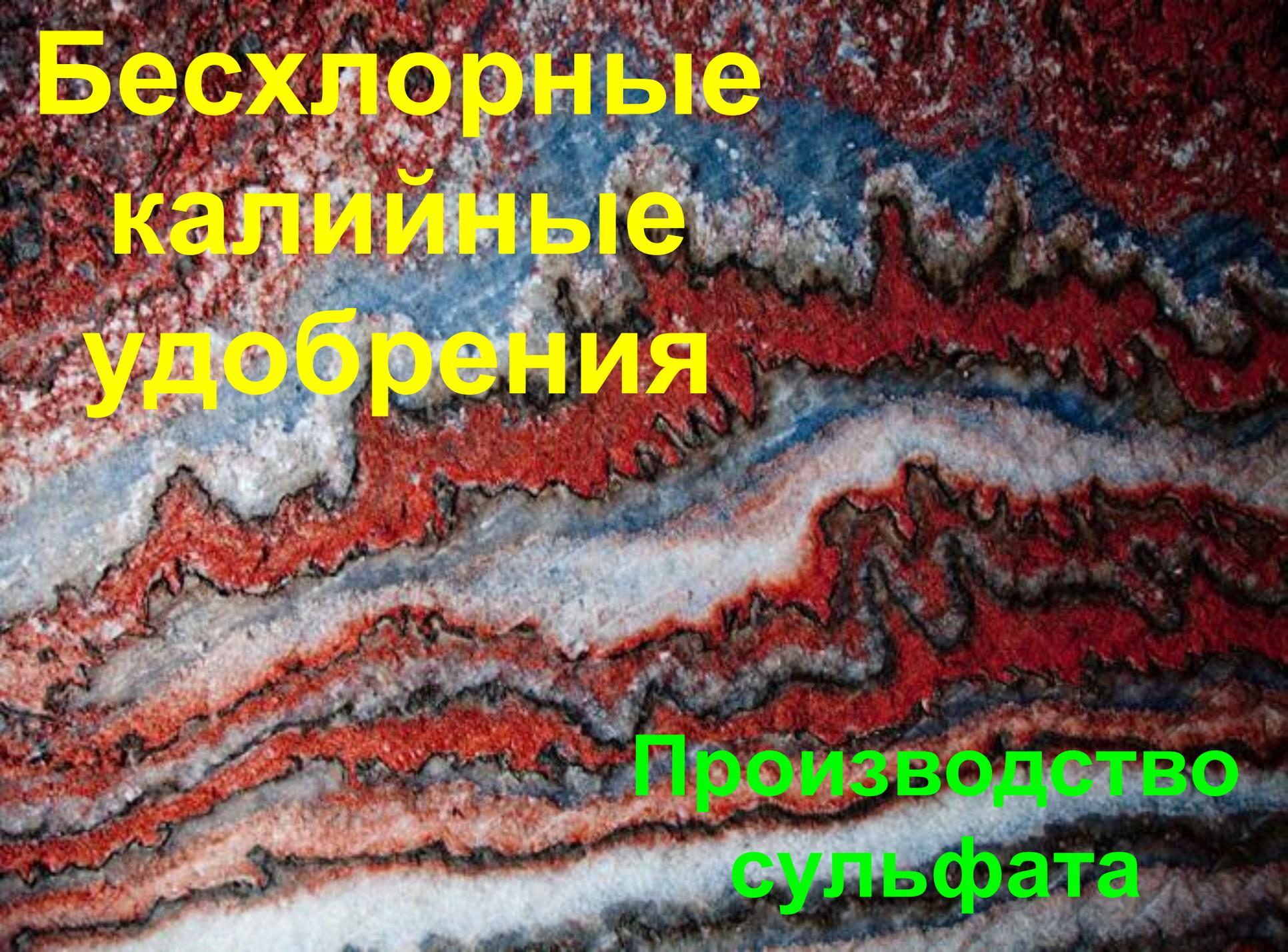
α – содержание неполезной части в руде;

β – содержание неполезной части в концентрате;

ε_2 – степень извлечения неполезной части в отходы; $\varepsilon_2 = \frac{(100 - \gamma_K) \times \theta}{\alpha}$

θ – содержание неполезной части в отходах.

Критерий Фоменко: $E = \frac{\gamma_K \times (100 - \beta) \times (100 - \gamma_K) \times \theta}{100 \times \alpha \times (100 - \alpha)}$



Бесхлорные калийные удобрения

Производство
сульфата

В качестве бесхлорных калийных удобрений применяют в основном сульфат калия и калимагнезию. В малых количествах используется также поташ. Его применение в сельском хозяйстве ограничено высокой стоимостью и значительной гигроскопичностью.

Преимуществом сульфатных калийных удобрений является наличие в них сульфат-иона, оказывающего благоприятное воздействие на рост растений.

Бесхлорные калийные и калийно-магниевые удобрения выпускают в виде мелкозернистого и гранулированного продукта.

Способы получения сульфата калия

- 1) переработка галургическими методами – растворением и кристаллизацией полиминеральных сульфатнокалийных руд;
- 2) конверсионный и ионитный способы на основе взаимодействия хлористого калия и различных сульфатных солей;
- 3) комбинирование флотационного обогащения сульфатнокалийных руд с переработкой концентрата галургическим способом;
- 4) при производстве соляной кислоты из хлористого калия и серной кислоты или сернистого газа;
- 5) гидротермический метод переработки полиминеральных руд или сульфатных солей и хлористого калия с получением в качестве побочного продукта соляной кислоты;
- 6) переработка водонерастворимых калийных руд.

Основные производители сульфата калия

Производитель	Мощность, тыс. т/год
SDIC Xinjiang Louboro Potash Co., Ltd, Китай	1200
Qing Shang Chemical Industries Co., LTD, Китай	780
Tessengerlo Group, Бельгия	750
K + S Kali, Германия	600
Compass Minerals, США	450
Shanxi Nanfeng Chemikal Industrial Group, Китай	180
Migao Group, Китай	180
SQM, Чили	180
Big Quill Resources, Канада	50
Shandong Haihua, Китай	23



**Конверсионный способ
получения сульфата калия**



Конверсионные способы получения сульфата калия основаны на реакции хлорида калия с соединениями, содержащими сульфат-ион, в основе которых могут быть практически использованы сульфат натрия, сульфат магния, сульфат железа, серная кислота и др.



1 стадия – образование двойной соли (глазерита)



2 стадия – конверсия глазерита хлоридом калия



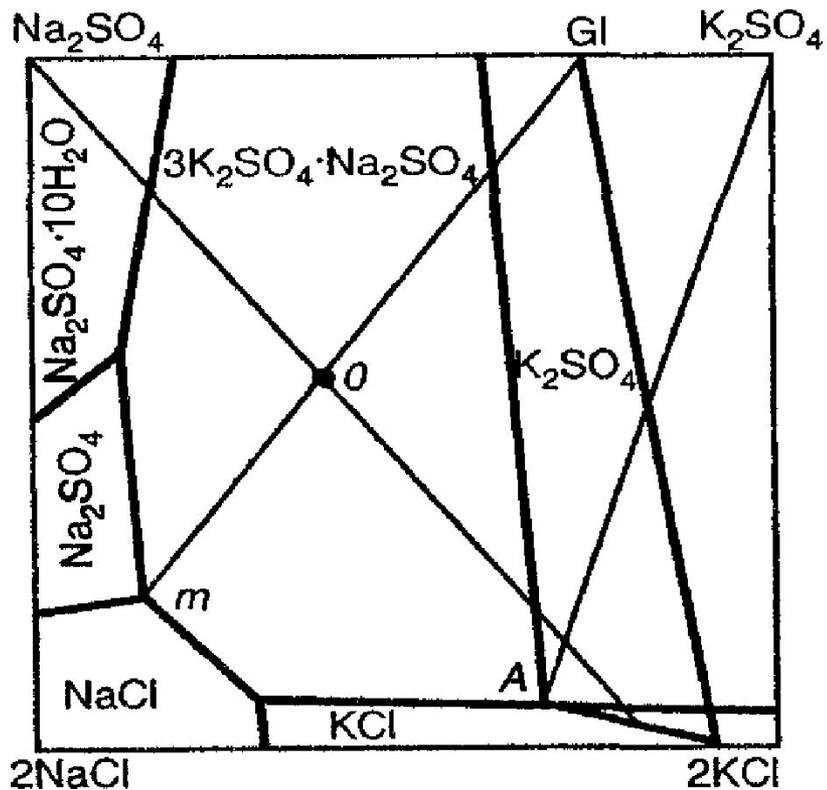


Диаграмма растворимости солей в системе $\text{KCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Из взаимной солевой системы вид-но, что образование глазерита проис-ходит при взаимодействии мираби-лита (Na_2SO_4), хлорида калия и раство-ра А, получаемого при последующей переработке глазерита на сульфат ка-лия.

Точка О, характеризующая состав смеси мирабилита, хлорида калия и раствора А, находится в поле глазерита на луче, соединяющем полюс глазе-рита GI и точку m, в которой раствор насыщен тремя твёрдыми фазами – тенардитом (Na_2SO_4), галитом и глазе-ритом.

При таком положении точки О обеспечивается максимальный выход глазерита.

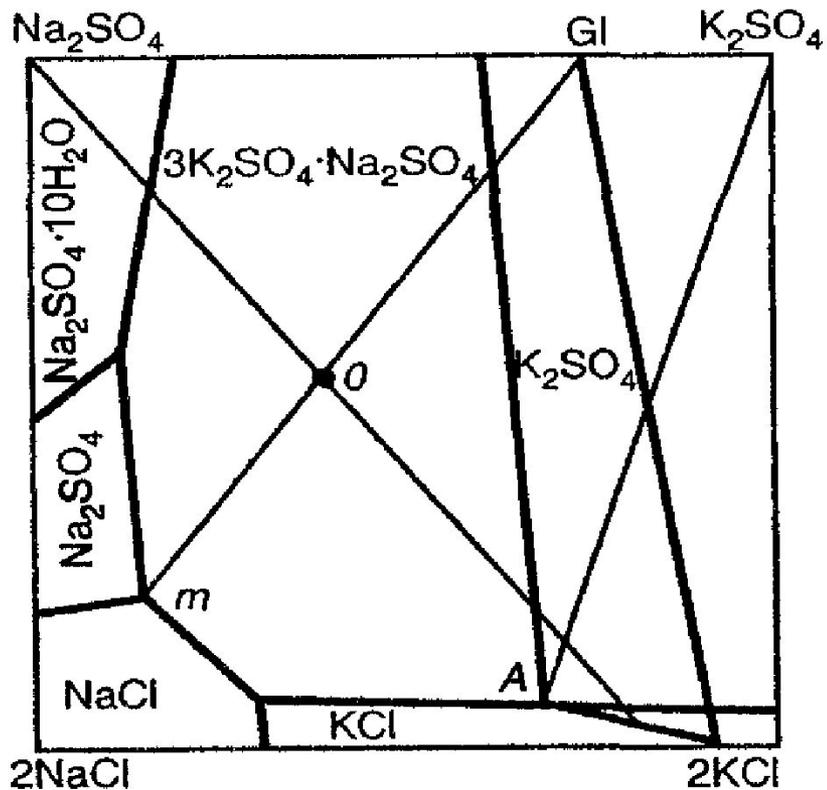


Диаграмма растворимости солей в системе $\text{KCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Образующийся глазерит обрабатывается хлоридом калия с получением сульфата калия и раствора А, возвращаемого на первую стадию процесса.

Установлено, что в процессе конверсии мирабилита конечным продуктом может быть смесь сульфата калия с глазеритом. С целью исключения этого явления и получения лишь сульфата калия предложено упарить избыточное количество воды на первой стадии конверсии.

Оптимальной температурой, обеспечивающей максимальный выход сульфата калия, является 25°C .

Продолжительность процесса на первой стадии составляет 1 час,

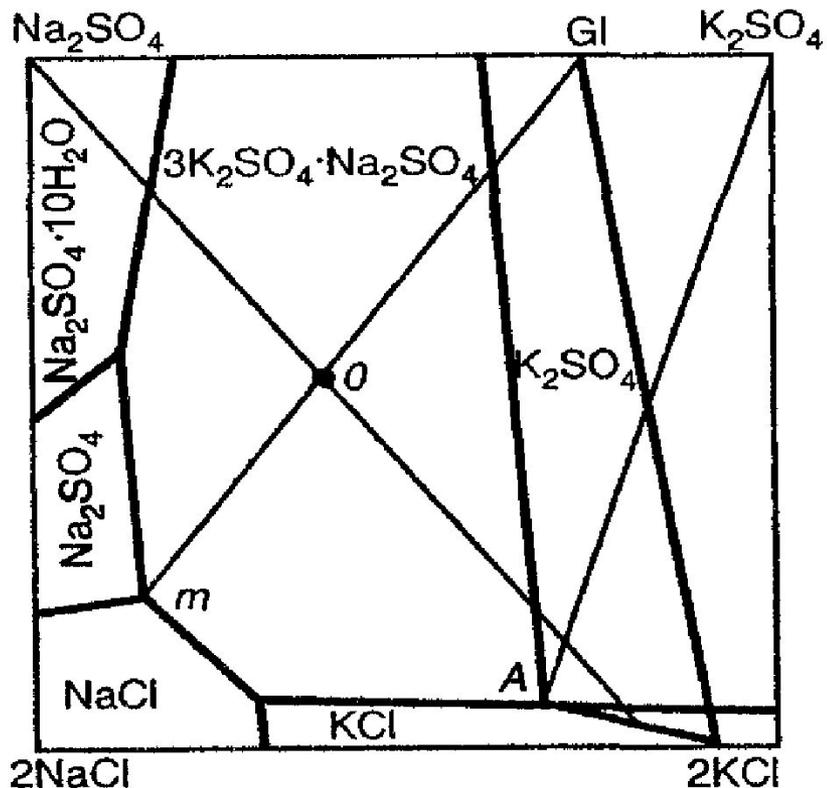


Диаграмма растворимости солей в системе $\text{KCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Глазерит, образующийся на первой стадии конверсии, представляет собой твёрдый раствор. Индекс его по калию составляет 64-66 против теоретическо-го, равного 75.

С целью увеличения индекса по калию разработан способ, сущность которого сводится к следующему:

- глазерит с пониженным содержанием калия обрабатывают раствором А, получаемым при последующем разложении его на сульфат калия;
- получаемый на стадии обогащения глазерита маточный раствор направляется на получение дополнительных количеств глазерита.

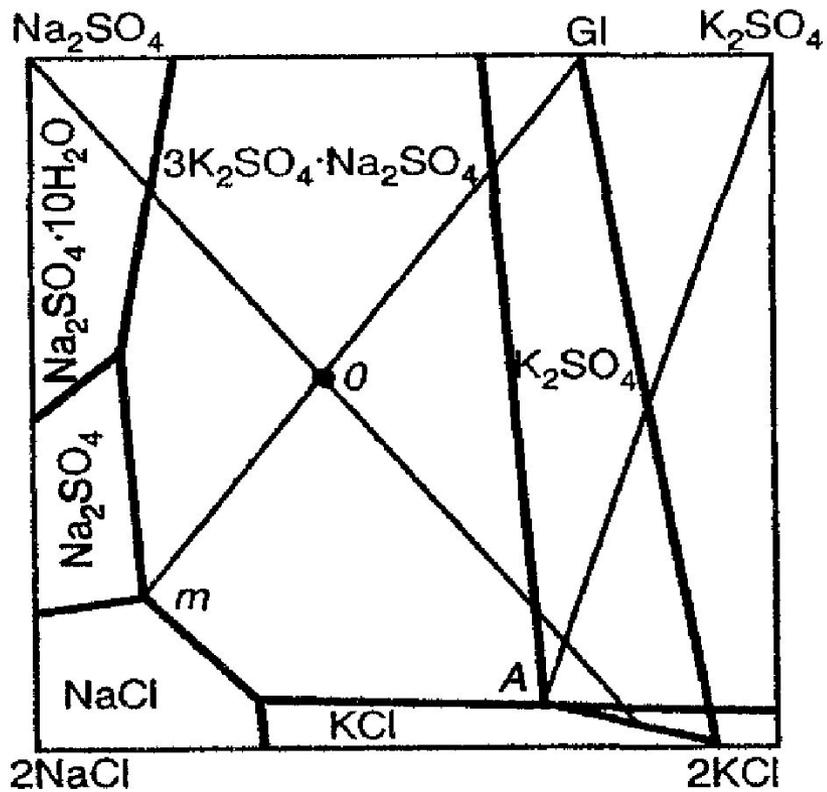


Диаграмма растворимости солей в системе $\text{KCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ при 25 °С

Глазеритовый раствор (точка *m*) вы-водится из процесса конверсии.

При этом извлечение калия в про-дукт не превышает 75 %.

Поэтому с целью повышения выхо-да калия разработаны варианты ути-лизации глазеритового раствора:

а) упарка с выделением хлорида нат-рия;

б) упарка с выделением смеси хлори-да и сульфата натрия;

в) упарка глазеритового раствора в смеси с раствором *A* с выделением из системы смеси солей калия.

На основании изучения диаграммы растворимости взаимной системы

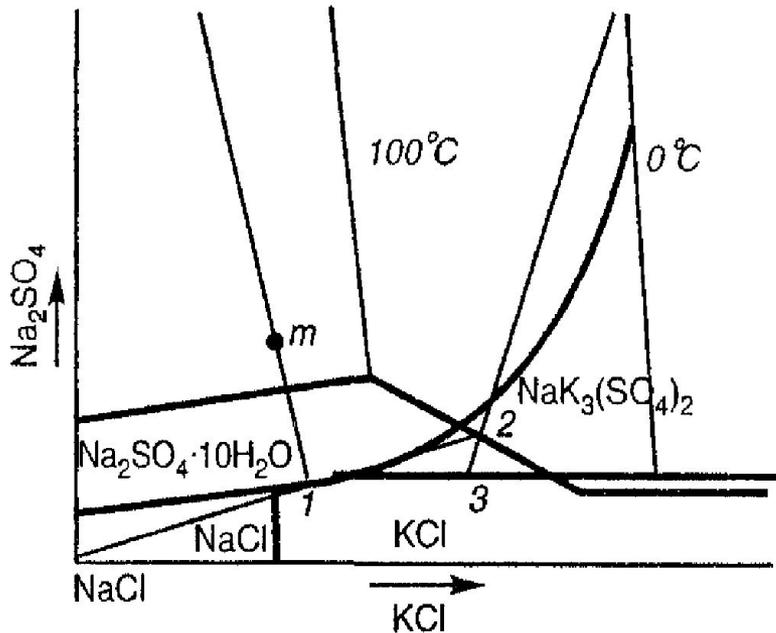


Диаграмма процесса переработки глазеритового раствора при охлаждении его до 0 °С

при различных температурах предложен новый метод утилизации глазеритового раствора.

Фигуративная точка *m* состава глазеритового раствора при 0 °С и ниже находится в поле кристаллизации мирабилита.

При этом состав раствора будет изменяться по лучу кристаллизации мирабилита *m-1*.

Мирабилит отделяется от раствора и направляется на первую стадию процесса конверсии.

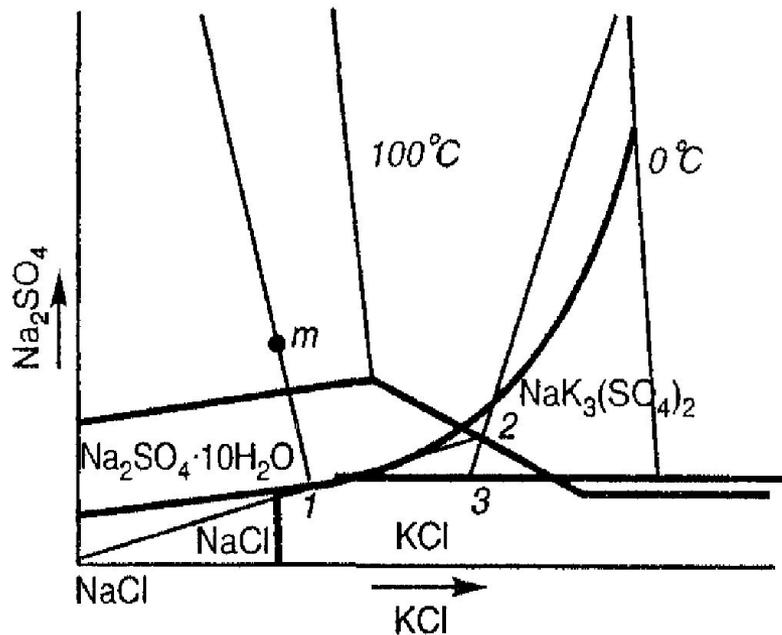


Диаграмма процесса переработки глазеритового раствора при охлаждении его до 0 °С

Фигуративная точка 1, показывающая состав охлаждённого раствора, находится на изотерме 100 °С в поле кристаллизации галита, в результате в процессе упарки раствора в твёрдую фазу будет переходить хлорид натрия.

Состав жидкой фазы при этом будет изменяться по лучу кристаллизации хлорида натрия до точки 2, где раствор насыщается хлоридом натрия и глазеритом.

Процесс упарки прекращают, раствор отделяют от кристаллов хлорида натрия, а затем раствор охлаждают до 0 °С.

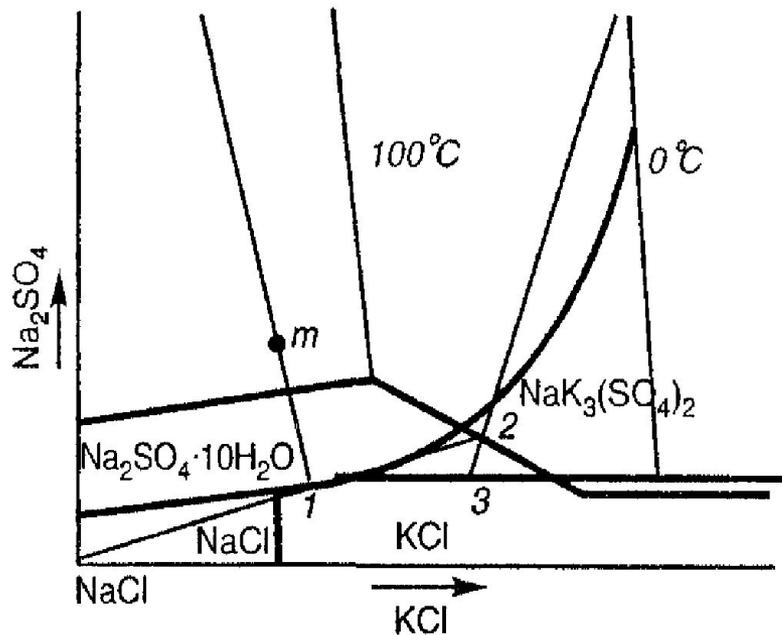


Диаграмма процесса переработки глазеритового раствора при охлаждении его до 0 °С

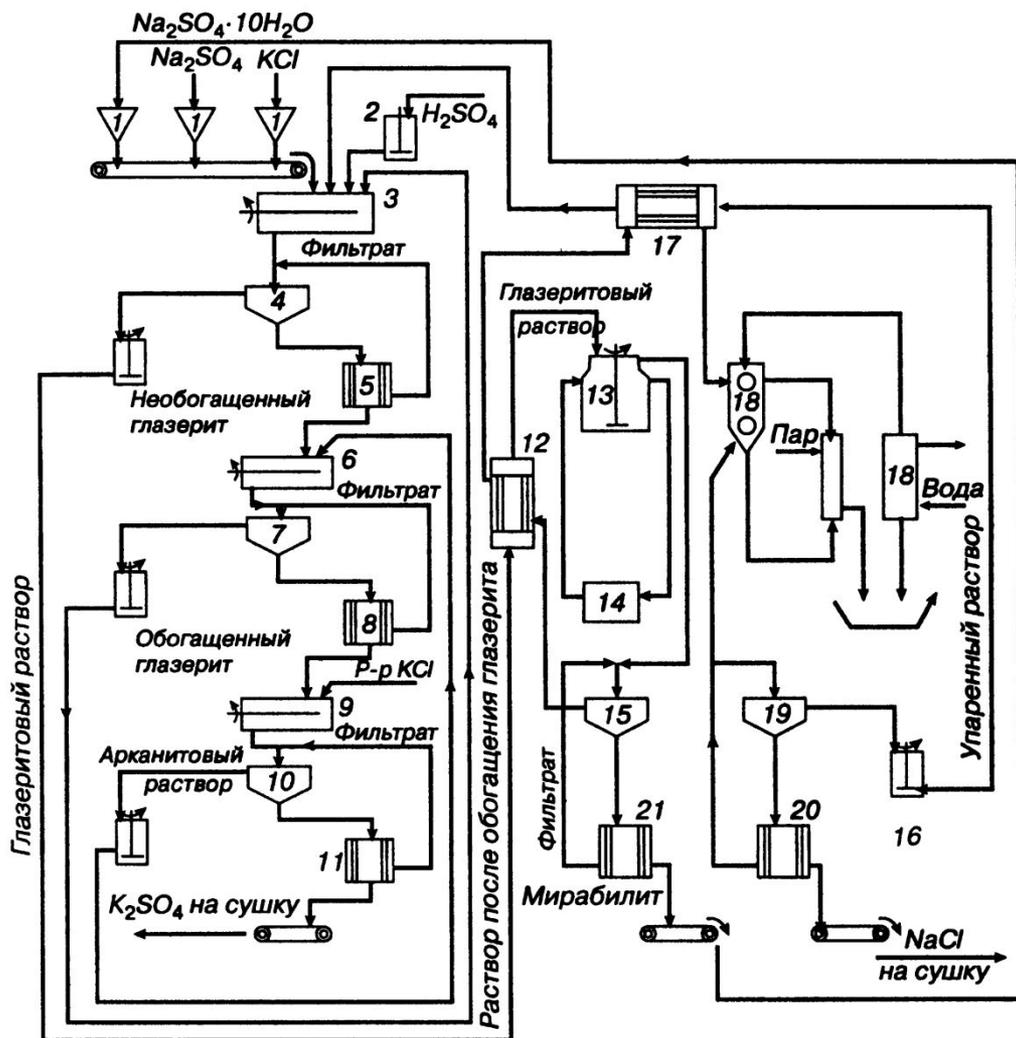
Поскольку точка 2, изображающая состав упаренного раствора, находится в поле глазерита, то в процессе охлаждения раствора в твёрдую фазу будет переходить глазерит.

При этом состав жидкой фазы изменяется по лучу кристаллизации глазерита 2-3.

Далее происходит совместная кристаллизация глазерита и хлорида калия, причём состав жидкой фазы изменяется по линии 3-1.

После отделения калийных солей, направляемых на конверсию, оставшийся раствор вновь может быть направлен на выпаривание и получение хлорида натрия.

Технологическая схема процесса



- 1 – бункеры для исходного сырья
- 2 – сборник серной кислоты
- 3, 6, 9 – реакторы конверсии
- 4, 7, 10, 15, 19 – отстойники
- 5, 8, 11, 20, 21 – центрифуги
- 12, 17 – теплообменники
- 13 – поверхностный кристаллизатор
- 14 – холодильная аммиачная установка
- 16 – вакуум-фильтр
- 18 - ВКУ