



УКРАЇНА

(19) UA (11) 75177 (13) C2
(51) МПК (2006)
C01D 3/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ПЕРЕРОБКИ ВІДХОДІВ, ОДЕРЖАНИХ ПРИ ПЕРЕРОБЦІ ПОЛІМІНЕРАЛЬНИХ КАЛІЙНИХ РУД

1

2

(21) 2004020985

(22) 11.02.2004

(24) 15.03.2006

(46) 15.03.2006, Бюл. № 3, 2006 р.

(72) Кнігініцька Леся Петрівна, Семчук Ярослав Михайлович, Малишевська Ольга Степанівна

(73) Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

(56) UA 23928 A, 31.08.1998

SU 1555281 A1, 07.04.1990

SU 1678765 A1, 23.09.1991

RU 2075440 C1, 20.03.1997

US 4541832 A, 17.09.1985

(57) 1. Спосіб переробки відходів, одержаних при переробці полімінеральних калійних руд, який полягає в тому, що із нерозчинених відходів розчиним вимивають хлорид натрію, вилучають механічні домішки і одержаний розчин направляють на чотириступеневу прямооточну вакуумно-випарну установку, де проходить випарювання розчину згідно з певними температурними режимами на кожному ступені, після чого сольову пульпу направляють на фільтрацію, який **відрізняється** тим, що хлорид натрію із нерозчинених відходів вимивають розсолами із хвостосховищ в присутності коагулянта, наприклад гідролізованого аміачного поліакриламідю, відстоюють і декантують, після чого освітлений розчин направляють на чотириступеневу прямооточну вакуумно-випарну установку, де здійснюють випарювання при температурі роз-

чину на першому ступені 115-140°C, на другому ступені 95-110°C, на третьому ступені 75-80°C, на четвертому ступені 47-55°C, причому після третього ступеня, при досягненні концентрації іонів магнію 3,0-3,8 %, відділяють сіль у вигляді осаду, який репульпують вихідним донасиченим по галіту розчином у співвідношенні 1:1 протягом біля 5 хв., після цього продуктивну сіль відділяють від розчину і промивають водою, фільтрат і промивну воду, після відділення, подають разом із вихідним розчином на випарювання, а розчин з третього ступеня із концентрацією магнію 3,0-3,8%, який одержали після відділення продуктивної солі, надходить на випарювання на четвертий ступінь, де продовжують випарювання маточного розчину до кінцевої концентрації іонів магнію 4,0-4,5 %, одержану суспензію забрудненої солі, після четвертого ступеня, розділяють на розчин і згущену забруднену суспензію солі, які повертають на другий ступінь випарювання, в якому викристалізовані раніше домішки розчиняються, а кристали чистої кухонної солі виводять з потоком на третій ступінь, після якого одержують продуктивну кухонну сіль вищого ґатунку.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що для донасичення використовують розсіл без попереднього підігрівання, при співвідношенні вихідного розчину і галітового залишку 3:1, при тривалості процесу біля 10 хв.

Винахід відноситься до технології комплексної переробки відходів, які містять хлориди магнію, калію і натрію, сульфати магнію та кальцію, і може бути використаний в хімічній промисловості у виробництві харчової кухонної солі вищого ґатунку та супутнього продукту хлормінерального луґу при концентрації розсолів випарюванням.

Особливістю розробки калійних руд є відносно низький вміст компоненту K₂O і, як наслідок, великий об'єм відходів при їх переробці - 0,6-0,7 т на 1 т руди. Це привело до накопичення солевміщуючих порід та розсолів у спеціальних створених на землі спорудах. Відходи промислової переробки калійних солей у вигляді пульпи

відкачують в спеціально споруджені хвостові та шламосховища, що стають джерелами забруднення навколишнього середовища внаслідок легкої розчинності полімінеральних калійних солей і їх висока міграційна здатність.

Рекультивація хвостосховищ з використанням під сінокоси, лише частково вирішує проблему засолення, хоча проходить значне зменшення концентрації солей у природних водах, але у заскладованих відходах тривають процеси витіснення рідкої фази внаслідок ущільнення, окрім цього рекультивація не ліквідувала шляхів розвантаження розсолів, що поряд з атмосферними опадами сприяє формуванню карстових форм

(13) C2

(11) 75177

(19) UA

на поверхні і порушенню ґрунтового-рослинного шару, а це приводить до подальшого вилугування солей із відходів та стійкості ареалів забруднення.

Таким чином, заскладовані на денній поверхні відходи калійного виробництва є потенційним джерелом солевого забруднення довкілля. У зв'язку з цим виникла проблема локалізації впливу розсолів, утилізації і їх переробки.

Утилізацію розсолів можна провести технічними і технологічними методами. Технологічними методами є: метод скиду розсолів у глибокі поглинаючі горизонти; метод скиду у поверхневі водотоки; метод закачування у відпрацьовані гірничі виробки; метод закачування у продуктивні пласти через нагнітаючі свердловини для підвищення нафто- і газовіддачі пластів. Але дані методи є лише тимчасовим вирішенням проблеми утилізації. Технологічні методи, у даному випадку, мають значну перевагу, так як вирішують не лише екологічні питання, але й можуть надати відходам калійного виробництва іншого статусу - техногенної сировини з якої можна одержати, як калійні мінеральні добрива, магнеєву сировину (хлорид магнею), кухонну сіль вищого ґатунку.

Відомий спосіб одержання кухонної солі із розсолів, який включає попереднє очищення розсолу для видалення солей кальцію і магнею, що утворюють накип, його випарювання і відокремлення кухонної солі [Фурман А.А., Шрайбман С.С. Приготовление и очистка рассола. М., "Химия", 1966, с.24.].

Недоліками способу є необхідність попереднього очищення розсолу, а також втрати зі скиданим після відділення солі розчином цінних домішок розчинних солей кальцію і магнею, які він містить.

Відомий також спосіб одержання кухонної солі із неочищених розсолів, що включає випарювання розсолів у присутності затравки - гіпсу для запобігання утворення накипу на поверхні теплообмінника, відмивання утвореної соляної пульпи від затравки у висхідному потоці неочищеного розсолу. Неочищений розсіл разом із затравкою в ньому подають на випарювання, повернення затравки дозволяє виключити необхідність постійного її введення в технологічний процес. Далі промиту соляну пульпу розділяють на фільтрат і готовий продукт. Після випарювання від пульпи відділяють тверду фазу, яку потім репульпують, а пульпу подають на стадію відмивання затравки - гіпсу. [А.С. СССР №779306, бюлетень №42, 15.11.1980, МПК⁶ C01D 3/06].

Недоліками способу є низький ступінь вилучення кухонної солі, велика кількість промивної рідини (2-5м³ на 1т солі), не передбачено можливість вилучення і інших продуктів які можна одержати в процесі випарювання.

Відомий спосіб виділення хлоридів і сульфатів натрію, калію і магнею із розчинів при переробці полімінеральних калійних руд, який включає випарювання розчину при 60-70°C до концентрації іонів магнею 4,2-4,3мас.%, відділення кухонної солі, повторне випарювання розчину при 60-70°C, 90-95°C, 100-105°C, 70-80°C до концентрації іонів магнею 4,8-4,9; 5,2-5,3; 5,7-6,0 і 6,4-6,7мас.%

відповідно, а після відділення каїнітової суспензії розчин освітлюють, охолоджують і відділяють хлористий калій [А.С. СССР №867877, бюлетень №36, 30.09.1981, МПК⁶ C01D 3/08].

Недоліками способу є висока енергоємність випарювання розсолів шламо- та хвостосховищ калійних підприємств, в результаті неефективності використання теплоти гріючої пари, яку необхідно постійно підігрівати і перекачувати для проведення наступного ступеню випарювання.

Найбільш близьким до запропонованого є спосіб одержання кухонної солі із розчинів, які містять сульфати і хлориди калію, магнею і натрію, заключається в тому, що із нерозчинених відходів виробництва калійних добрив хлористий натрій вимивається розчином сульфат-іонів в кількості 20-40г/л, потім після відділення механічних домішок і змішування приготований розчин направляють на чотириступеневу прямоточну вакуумно-випарну установку, яка складається з випарювальних апаратів з вимушеною циркуляцією. Випарювання проводять при температурі розчину по ступеням: I - 120-125°C, II - 95-100°C, III - 65-70°C, IV - 45-50°C.

Сольова пульпа із випарювальних апаратів поступає на фільтрацію. Розчини, які залишилися після відокремлення хлористого натрію, використовують для одержання солей калію і магнею [А.С. СССР №387931, бюлетень №28. 16.10.1973, МПК⁶ C01D 3/08].

Недоліки способу зумовлені тим, що за даною схемою втрачається більше 50% натрій хлору, так як не передбачено повернення некондиційної солі в процес. Крім того одержаний таким чином хлорид натрію є технічною сіллю, оскільки має близько 12% домішок солей калію, магнею і сульфатів, що робить одержану кухонну сіль непридатною для споживання людьми. Розчини, які залишилися після відокремлення хлористого натрію, що використовують для одержання солей калію і магнею, мають високий вміст хлориду натрію і це не дозволяє одержувати продукцію по калію, і магнею високої чистоти.

В основу винаходу поставлено задачу удосконалення способу переробки відходів одержаних при переробці полімінеральних калійних руд, шляхом розширення корисної різниці температур між розчином в першому та останньому корпусах і утворення замкнутої схеми для переробки відходів калійних руд, що дозволить одержати харчову кухонну сіль вищого ґатунку та технічну сіль, а також розчин, який можна використовувати для приготування хлормагнеєвих розсолів - сировини для виробництва штучного карналіту, і таким чином зменшити кількість відходів переробки полімінеральних руд і негативний вплив на довкілля.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі переробки відходів одержаних при переробці полімінеральних калійних руд, який полягає в тому, що із нерозчинених калійних відходів виробництва калійних добрив розчином вимивають хлористий натрій, вилучають механічні домішки і одержаний розчин направляють на чотириступеневу прямоточну вакуумно-випарну установку, де проходить випарювання розчину згідно з певними

температурними режимами на кожному ступені, після чого сольову пульпу направляють на фільтрацію, згідно з винаходом, хлористий натрій із нерозчинених відходів виробництва калійних добрив вимивають розсолами із хвостосховищ в присутності коагулянту, наприклад, гідролізованого аміачного поліакриламід, відстоюють і декантують, після чого освітлений розчин направляють на чотириступеневу прямооточну вакуумно-випарну установку де здійснюють випарювання при температурі розчину на першому ступені 115-140°C, на другому ступені 95-110°C, на другому ступені 75-80°C, на третьому ступені 47-55°C, причому, після третього ступеню, при досягненні концентрації іонів магнію 3,0-3,8%, відділяють сіль у вигляді осаду, який репульпують вихідним донасиченим по галіту розчином у співвідношенні 1:1 на протязі біля 5хв., після цього продуктивну сіль відділяють від розчину і промивають водою, фільтрат і промивну воду, після відділення, подають разом із вихідним розчином на випарку, а розчин з третього ступеню із концентрацією магнію 3,0-3,8%, який одержали після відділення продуктивної солі поступає на випарювання на четвертий ступінь, де продовжують випарювання маточного розчину до кінцевої концентрації іонів магнію 4,0-4,5%, одержану суспензію забрудненої солі, після четвертого ступеню розділяють, на розчин і згущену забруднену суспензію солі, які повертають на другий ступінь випарювання, в якому викристалізовані раніше домішки розчиняються, а кристали чистої кухонної солі виводять з потоком на третій ступінь, звідки одержують продуктивну кухонну сіль вищого гатунку.

В наведеному способі переробки відходів одержаних при переробці полімінеральних калійних руд ступінь випарювання розчину для виділення кухонної солі без домішок калійних солей складає 48,7%, а ступінь виділення продукту із розчину складає 79,0%.

Прямоточна схема випарювання у вказаних інтервалах температур дозволяє виділяти кухонну сіль із розчину при нижчих температурах випарювання, за рахунок чого збільшується ефективність очищення та повнота вилучення продукту. Повернення забрудненої солі, промивної води та фільтрату у технологічний процес робить створену схему на основі запропонованого способу замкнутою і практично безвідходною.

Для донасичення раціонально використовувати розсіл із хвостосховищ без попереднього підігрівання, це дозволить підвищити в ньому концентрацію NaCl з 11,6% до 17,86% при 30°C і до 18,26% при 40°C і сумою розчинених солей 28,4-29,1% при співвідношенні вихідного розчину і залишку рівному 3:1, тривалість процесу - близько 10 хв.

Аналіз результатів досліджень показав, що випарений розчин після виділення хлориду натрію, після третьої стадії випарювання, за складом практично відповідає розчину після першої стадії випарювання надлишкового галітового розчину і його разом із основним потоком слід подавати на другу стадію випарювання для виділення калійно-магнієвих солей.

На Фіг. представлена схема за якою

здійснюється запропонований спосіб.

Донасичений галітом розчин обробляють гідролізованим аміачним поліакриламідом, відстоюють і декантують освітлений розчин. Випарювання проводять в чотири стадії до співвідношення еквівалентів хлористого натрію до суми еквівалентів солей калію і магнію, які забезпечують одержання хлористого натрію без домішок. Спочатку одержаний розчин випарюється у високотемпературному першому корпусі при температурі 115-140°C, потім при температурі 95-110°C у другому корпусі та після цього при температурі 75-80 С у третьому корпусі. Із третього корпусу суспензія кухонної солі виводиться на гідроциклон, де розділяється. Згущена суспензія кухонної солі виводиться на розділення в центрифугі з виведенням продуктивної солі, а розчин з концентрацією магнію 3,0-3,8% поступає на випарювання в четвертий корпус, де випаровується при температурі 47-55°C до кінцевої концентрації (4,0-4,5% Mg²⁺). Одержана в четвертому корпусі суспензія забрудненої солі розділяється на гідроциклоні, розчин поступає на другу стадію випарювання, а згущена суспензія насосом повертається у другий апарат, в якому при температурі 95-110°C викристалізовані раніше домішки розчиняються, а кристали кухонної солі виводяться з потоком в третій корпус, звідки у вигляді продукту виводяться.

Приклад. Для приготування розчину використовували розсоли Домбровського кар'єру складу, мас. %: K⁺ - 2,18; Mg²⁺ - 1,55; Na⁺ - 4,39; Ca²⁺ - 0,02; Cl⁻ - 1,92; SO₄²⁻ - 1,83; H₂O - 78,11. Насичення розсолу здійснювали свіжим галітово-лангбейнітовим залишком сульфатної фабрики складу, мас. %: K⁺ - 4,37; Mg²⁺ - 3,26; Na⁺ - 18,12; Ca²⁺ - 2,24; Cl⁻ - 29,65; SO₄²⁻ - 21,31; H₂O - 13,07 в співвідношенні 3:1, при температурі в межах 20-40°C - в залежності від температури вихідного розсолу і галітово-лангбейнітового залишку; тривалість процесу донасичення близько 10 хв. В результаті одержали освітлений розчин складу, мас. %: K⁺ - 1,93-2,10; Mg⁺ - 1,33-1,48; Na⁺ - 7,29-7,732; Cl⁻ - 15,46-16,08; SO₄²⁻ - 2,49-2,76; Ca²⁺ - 0,02-0,05; H₂O - 69,86-71,17. Донасичений галітом розчин обробляють гідролізованим аміачним поліакриламідом, відстоюють і декантують освітлений розчин.

Приготований таким чином розчин направляють на випарювання, яке проводять в чотири стадії до співвідношення еквівалентів хлористого натрію до суми еквівалентів солей калію і магнію, які забезпечують одержання хлористого натрію без домішок. Спочатку розчин випарюється у високотемпературному першому корпусі при температурі 115-140°C, потім при температурі 95-110°C у другому корпусі та після цього при температурі 75-80°C у третьому корпусі. Із третього корпусу суспензія кухонної солі виводиться на гідроциклон, де розділяється. Згущена суспензія кухонної солі виводиться на розділення в центрифугі з виведенням продуктивної солі, а розчин з концентрацією магнію 3,0-3,8% поступає на випарювання в четвертий корпус, де випаровується при температурі 47-55°C до кінцевої концентрації (4,0-4,5% Mg²⁺). Одержана в

четвертому корпусі суспензія забрудненої солі розділяється на гідроциклоні, розчин поступає на другу стадію випаровування, а згущена суспензія насосом повертається у другий апарат, в якому при температурі 95-110°C викристалізовані раніше домішки розчиняються, а кристали кухонної солі виводяться з потоком в третій корпус, звідки у вигляді продукту виводяться.

Розрахунки складу твердих фаз показують, що крім розчину для просочування в кухонній солі містяться тверді домішки калійно-магнієвих солей. Тому, для одержання солі вищої чистоти, осад після випаровування у третьому корпусі необхідно

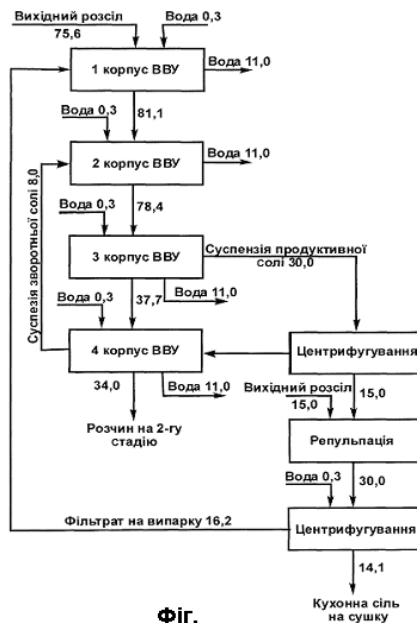
репульсувати на протязі 5 хв., вихідним донасиченим по галіту розчином у співвідношенні 1:1, і після цього осад відділити від розчину, і промити водою в кількості 10% від маси солі. Фільтрат і промивна вода, після відділення осаду на центрифугу, подається разом із вихідним розчином на випарку. В результаті одержують промиту сіль складу, мас. %: K^+ - 0,08; Mg^+ - 0,04; Na^+ - 36,98; Ca^{2+} - 0,01; Cl^- - 57,05; SO_4^{2-} - 0,13; H_2O - 5,73, яка відповідає продукту вищого ґатунку.

В таблиці 1 наведено експериментальні дані для пояснення суті винаходу.

Таблиця 1

Середній хімічний та сольовий склад розчинів, які поступають і одержують після випаровування

Назва продукту	Склад, мас. %							Склад солей, мас. %					
	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	Cl^-	SO_4^{2-}	H_2O	$MgSO_4$	$MgCl_2$	KCl	NaCl	$CaSO_4$	H_2O
Вихідний розчин	2,10	1,47	0,01	7,29	15,46	2,7	70,97	3,35	3,11	4,0	18,53	0,03	70,97
Розчин після I корпусу	2,97	2,08	0,01	6,49	15,98	3,82	68,65	4,76	4,39	5,67	16,50	0,03	68,65
Розчин після II корпусу	3,84	2,7	0,01	5,69	16,5	4,94	66,32	6,16	5,71	7,32	14,46	0,03	66,32
Розчин після III корпусу	4,72	3,31	0,01	4,89	17,03	6,06	63,98	7,56	6,99	9,0	12,43	0,03	63,98
Розчин після IV корпусу	5,59	3,92	0,02	4,09	17,55	7,18	61,65	8,93	8,28	10,66	10,39	0,06	61,65
Непромита кухонна сіль	1,16	0,42	0,03	34,19	53,96	1,51	8,73						
Промита кухонна сіль	0,08	0,04	0,01	36,98	57,05	0,13	5,73						



Фіг.