

На правах рукописи

НИСИНА ОЛЬГА ЕВГЕНЬЕВНА

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ
УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОЧИСТКИ ГАЛИТОВОГО СЫРЬЯ
ОТ ПРИМЕСИ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ**

05.17.01 – Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Пермь – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет».

Научный руководитель: **Лановецкий Сергей Викторович,**
доктор технических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Прокофьев Валерий Юрьевич,**
доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры «Технологии
неорганических веществ» ФГБОУ ВО
«Ивановский государственный химико-
технологический университет»

Почиталкина Ирина Александровна,
кандидат технических наук, доцент,
доцент кафедры «Технологии неорганических
веществ и электрохимических процессов»
ФГБОУ ВО «Российских химико-
технологический университет имени
Д.И. Менделеева»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Казанский национальный
исследовательский технологический
университет»

Защита состоится «10» сентября 2020 г. в 16 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Пермского национального исследовательского политехнического университета Д ПНИПУ.05.02, по адресу: 614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29, ауд. 345.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (www.pstu.ru).

Автореферат разослан « ____ » _____ 2020 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д ПНИПУ.05.02,
кандидат технических наук, доцент


Е.В. Калинина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

При переработке калийно-магниевого сырья Верхнекамского месторождения образуются миллионы тонн твердых галитовых отходов, которые занимают огромные территории и представляют опасность для окружающей среды. Основным полезным компонентом таких отходов является хлорид натрия, служащий сырьем в производстве кальцинированной соды, гидроксида натрия, хлора и т. д.

Переработка твердых галитовых отходов с получением растворов хлорида натрия и/или технической соли затруднена наличием ряда примесных соединений, таких как CaSO_4 , MgCl_2 , $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, Fe_2O_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Наиболее критичной примесью с точки зрения дальнейшего использования галитового сырья является CaSO_4 , концентрация которого, в ряде случаев, может достигать 3%. Высокое содержание CaSO_4 в галитовых отвалах увеличивает затраты на переработку, повышает вероятность выхода из строя технологического оборудования и снижает качество готовых продуктов. На сегодняшний день для снижения содержания примесей в галитовых отходах производится гидромеханическая и химическая обработка водно-солевой суспензии галита. Эффективность гидромеханической стадии очистки, как правило, не превышает 50%, а использование для доочистки химических соединений, при высоких концентрациях сульфата кальция, сопряжено с повышенным расходом дорогостоящих реагентов и увеличением продолжительности стадии очистки целевого продукта. Таким образом, интенсификация и повышение эффективности процессов очистки галитовых отходов являются важной и актуальной проблемой в технологии получения технической соли и технического раствора хлорида натрия.

Степень разработанности темы

Над проблемой снижения концентрации сульфата кальция в галитовом сырье и в водно-солевых растворах работали многие ученые, такие как Y. Zongli, Y. Chengqi, J.K. Ehrstoc, З.А. Малакей, С.Ю. Сидельникова, А.И. Посторонко и др. На данный момент основным направлением совершенствования технологии очистки галитовых отходов от примеси CaSO_4 , является повышение эффективности процесса очистки с помощью введения поверхностно-активных веществ и реагентов в уже приготовленный раствор (Ю.В. Карякин, И.И. Ангелов и др.), что приводит к дополнительным затратам и увеличению количества технологических операций. Использование физических методов обработки водно-солевых суспензий галитовых отходов с целью снижения концентрации CaSO_4 изучены мало и применяются только как методы предварительной очистки с низкой степенью эффективности. Одним из перспективных методов физической обработки сырья является ультразвуковая обработка (УЗ-обработка). Исследования по влиянию ультразвукового воздействия на процессы обогащения и переработки минерального сырья проводили V. Peterson, В.А. Глембоцкий, К.С. Аكوпова, Б.А. Агранат, В.М. Фридман, Т.Д. Mason, В.Н. Хмелев, В.В. Вахрушев, М.Н. Лебедев и другие.

Цель работы заключается в разработке и научном обосновании технологических решений повышения эффективности ультразвуковой очистки

галитовых отходов от примесей сульфата кальция до остаточной концентрации менее 0,55%.

Основные задачи исследований:

1. Определить фазовый состав и дислокацию вкраплений CaSO_4 в кристаллах галитовых отходов, образованных при флотационном и галургическом способах обогащения калийных руд.

2. Оценить влияние ультразвуковых параметров (интенсивности, амплитуды УЗ-колебаний, длительности обработки) и технологических факторов (соотношения жидкой фазы к твердой, температуры процесса, крупности размола галитовых отходов) на эффективность процесса очистки галитовых отходов.

3. Выявить особенности отделения частиц CaSO_4 от кристаллов галита в процессе гидросепарации и УЗ-обработки водно-солевых суспензий галита.

4. Разработать технологические решения для производства технического раствора и технической соли NaCl с остаточным содержанием сульфата кальция менее 0,55%.

Научная новизна

1. Впервые установлен фазовый состав сульфатных примесей в галитовых отходах в зависимости от способа обогащения сильвинита и условий хранения галитовых отходов. Показано, что при галургическом обогащении в карьерной соли сульфат кальция представлен в форме ангидрита и дигидрата, а в галитовом отвале только в форме ангидрита. Наличие двухводного сульфата кальция обусловлено открытым способом хранения карьерной соли, который способствует гидратации ангидрита. При флотационном обогащении сильвинита CaSO_4 в галите представлен в форме ангидрита вне зависимости от способа складирования отходов благодаря гидрофобной пленке солянокислого амина на поверхности кристаллов, препятствующей гидратации ангидрита.

2. Доказана зависимость дислокации примесей CaSO_4 в галитовых отходах от способов обогащения калийной руды. Установлено, что процессы растворения-кристаллизации, непрерывно протекающие в результате галургической переработки руды, способствуют достаточно интенсивному захвату примесей галитовыми агрегатами за счет окклюзии и адсорбции. При флотационном методе обогащения данные процессы не являются доминирующими, что приводит к локализации примесных частиц, в основном, на поверхности галита. Так, доля сульфата кальция, локализованного на поверхности галитовых агрегатов, полученных при флотационном обогащении, составляет 60,5%, против 52,5% на галитах, сформированных в процессе галургической переработки. В то же время доля CaSO_4 , прочно удерживаемого галитом за счет адсорбции и окклюзии в галургических отходах (29%), практически в 2 раза превышает аналогичный показатель для флотационных отходов (17%).

3. Выявлены особенности отделения частиц CaSO_4 от кристаллов галитовых отходов в процессе УЗ-обработки водно-солевых суспензий галита. Показано, что отделение труднорастворимой примеси сульфата кальция происходит за счет кавитационного эффекта, создаваемого ультразвуковыми колебаниями.

4. Определен оптимальный технологический режим процесса очистки галитовых отходов от примесей CaSO_4 при помощи ультразвуковой обработки.

Показано, что УЗ-обработка суспензии галита при соотношении Ж:Т=5:1 с интенсивностью $9,4 \text{ Вт/см}^2$ при амплитуде колебаний 80 мкм в течение 6 мин позволяет достичь степени очистки от сульфата кальция не менее 80%.

Теоретическая и практическая значимость работы. На основе проведенных научных исследований разработана технология ультразвуковой очистки галитовых отходов от примеси CaSO_4 до остаточного содержания менее 0,55 мас.%. Данная технология может быть использована при переработке галитовых отходов для вторичного применения в химической промышленности.

Проведены пилотные испытания предлагаемых технических решений на промышленной площадке ПАО «Уралкалий». Показана принципиальная возможность использования разработанной технологии для очистки галитовых отходов от примесей сульфата кальция. Для АО «Березниковский содовый завод» разработаны исходные данные для проектирования технологии очистки водно-солевой суспензии галита в производстве кальцинированной соды, позволяющей уменьшить концентрацию примеси CaSO_4 на стадии предварительной очистки и снизить расход химических реагентов необходимых для дальнейшей очистки полученных полупродуктов.

Методология и методы исследования. Методология представленной работы основана на использовании методов ультразвукового и гидромеханического воздействия для активации процесса очистки галитовых отходов от примесей сульфата кальция.

При проведении исследований использовались современные физико-химические методы и лабораторное оборудование: рентгеновский дифрактометр «XRD-7000» компании «Shimadzu», ультразвуковая лабораторная установка ИЛ 100-6/1 фирмы «Инлаб», электронный сканирующий микроскоп S-3400N «Hitachi», оснащенный сканирующим волнодисперсионным рентгенофлуоресцентным спектрометром S4 Pioneer фирмы «Bruker», лазерный динамический дисперсионный анализатор размера частиц FBRM D600 фирмы «Mettler Toledo». При постановке опытов использовались классические методы планирования экспериментов. Для обработки и анализа результатов исследований применялись методы математической статистики.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты анализов фазового и гранулометрического состава твердых галитовых отходов.

2. Результаты экспериментальных исследований, доказывающие возможность повышения эффективности процесса очистки галитовых отходов от примеси сульфата кальция в процессе ультразвуковой обработки.

3. Результаты исследований по влиянию УЗ-обработки на эффективность очистки от примеси сульфата кальция галитовых отходов, полученных при различных способах обогащения калийных руд.

4. Разработаны технологические основы ультразвуковой очистки галитовых отходов от примеси CaSO_4 с получением технического раствора хлорида натрия и/или технической соли.

Достоверность полученных результатов обеспечивалась за счет использования прецизионного лабораторного оборудования, современных физико-

химических методов исследований, высокой сходимости результатов экспериментов, применения математических методов обработки анализируемой информации.

Личный вклад автора. В диссертационной работе представлены результаты исследований, принадлежащие автору лично или выполненные при его непосредственном участии. Автором самостоятельно сформулированы цели и задачи исследования, созданы экспериментальные установки, проведены эксперименты, осуществлена статистическая обработка и анализ полученных данных. Предложены научно обоснованные технические решения по совершенствованию технологических процессов очистки галитового сырья от примеси CaSO_4 . Совместно с руководителем обсуждены результаты исследований и сформулированы итоговые выводы.

Апробация работы. Основное содержание диссертационной работы обсуждалось на следующих конференциях: XVII, XVIII Региональная научно-практическая конференция «Химия. Экология. Биотехнология» (Пермь, 2015, 2016); Международная конференция студентов и молодых учёных «Молодёжная наука в развитии регионов» (Березники, 2016, 2018); IX Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего» (Иваново, 2016); Седьмая Всероссийская научно-практическая конференция «Решение-2018» (Березники, 2018); X Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» (Суздаль, 2018); XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019).

Публикации по результатам исследований. Основное содержание диссертации опубликовано в 11 печатных работах, из которых 2 статьи в журналах, включенных в перечень ведущих рецензируемых научных изданий и 1 статья в журнале, индексируемом в международных реферативных базах: Web of Science, Scopus, Chemical Abstracts .

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 136 страницах, включая введение, пять глав, основные результаты и выводы, библиографический список из 147 источников, 2 приложения. Работа содержит 29 рисунков и 18 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована тема исследования, показана ее актуальность, сформулированы цель и задачи исследования, представлена научная новизна, теоретическая и практическая значимость.

Первая глава посвящена анализу существующих методов переработки твердых галитовых отходов калийной промышленности. Рассмотрены перспективные методы использования галитовых отходов в качестве вторичного сырья. Обобщен опыт реализации технологических процессов обогащения и переработки минерального сырья с помощью ультразвукового воздействия.

Во второй главе представлено описание лабораторных установок, методик выполнения исследований, анализов и обработки экспериментальных данных. В качестве объектов исследования использовались твердые галитовые отходы,

полученные при обогащении калийных руд ПАО «Уралкалий» флотационным и галургическим методом. В процессе проведения исследований использовались лабораторные установки позволяющие изучить влияние ультразвука на эффективность процесса очистки галитовых отходов от примеси CaSO_4 , а так же оценить изменение дисперсионного состава галита при воздействии ультразвуковой и гидромеханической обработки. Статистическая обработка опытных данных осуществлялась при помощи программного обеспечения Microsoft Excel и Table Curve.

В третьей главе приведены результаты анализов фазового и гранулометрического состава образцов карьерной соли и галитового отвала, выявлен характер распределения примеси CaSO_4 в кристаллах галита в зависимости от используемого метода хранения. Исследовано влияние на степень очистки галитовых частиц от CaSO_4 гидродинамики, соотношения жидкой фазы к твердой, режима и длительности ультразвукового воздействия.

На рисунке 1 представлены рентгенограмма образца галитового отвала галургического обогащения в диапазоне углов 2θ 10-30 градусов. Анализ рентгенограммы показал, что интенсивность и положение рефлексов образца соответствует фазам – NaCl, KCl и сульфат кальция в форме ангидрита.

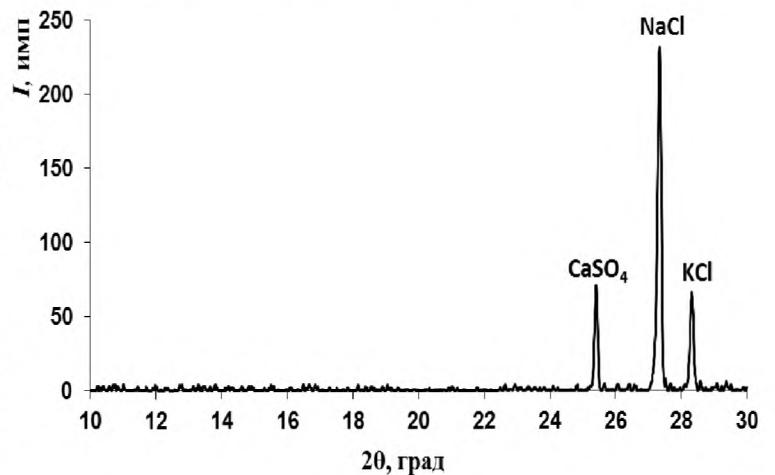


Рисунок 1 – Рентгенограмма образца «Галитовый отвал» в диапазоне углов 2θ 10-30 градусов

Рентгенограмма карьерной соли, полученной при галургическом обогащении показала, что образец состоит из NaCl, KCl и сульфата кальция, который представлен в форме ангидрита и дигидрата (рисунок 2). Наличие $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ обусловлено открытым способом хранения отходов, который способствует гидратации ангидрита в процессе взаимодействия с атмосферными осадками.

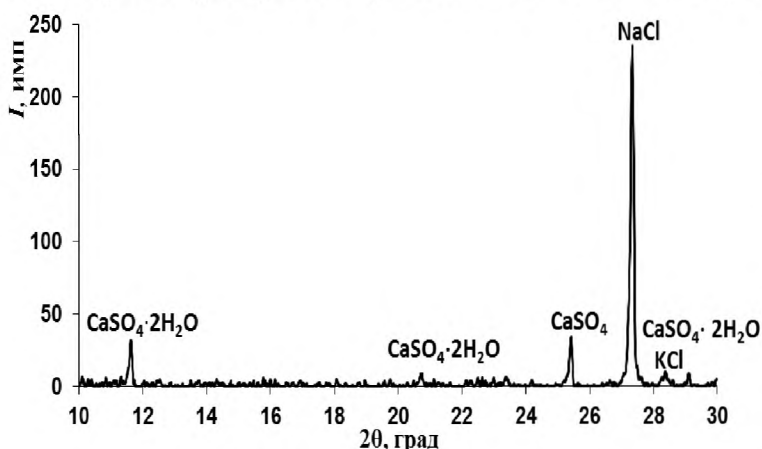


Рисунок 2 – Рентгенограмма образца «Карьерная соль» в диапазоне углов 2θ 10-30 градусов

При флотационном обогащении сильвинита кристаллическая фаза CaSO_4 в образце галита представлена в форме ангидрита вне зависимости от способа складирования отходов. Это объясняется присутствием на поверхности кристаллов галита гидрофобной

поверхности, которая препятствует адгезии частиц галита к пузырькам воздуха. В процессе флотации происходит образование на поверхности кристаллов галита гидрофобной пленки, которая препятствует адгезии частиц галита к пузырькам воздуха.

пленки солянокислого амина, которая частично экранирует поверхность кристалла галита и снижает способность ангидрита к гидратации.

С целью оценки скорости перехода различных форм CaSO_4 в раствор NaCl проведены исследования интенсивности растворения безводного и двухводного CaSO_4 в насыщенном растворе хлорида натрия (рисунок 3). Показано, что скорость растворения дигидрата несколько превышает скорость растворения ангидрита, что объясняет более эффективный переход сульфата кальция в раствор с поверхности карьерной соли образованной при галургическом обогащении сильвинита.

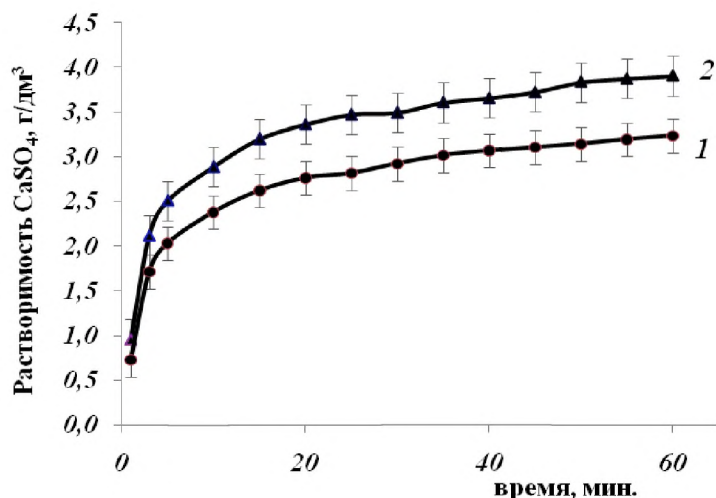


Рисунок 3 – Зависимость растворимости CaSO_4 в насыщенном растворе NaCl от времени при температуре 20°C : 1 – ангидрит; 2 – дигидрат

Для оценки фракционного состава проводился мокрый и сухой рассев галитовых отходов

галургического обогащения с естественной влажностью. По результатам анализов, представленных на рисунке 4, установлено, что в процессе мокрой классификации галита фиксируется рост доли мелкой фракции, сформировавшейся за счет смыва микрочастиц с поверхности крупных кристаллов и частичного разрушения агломератов.

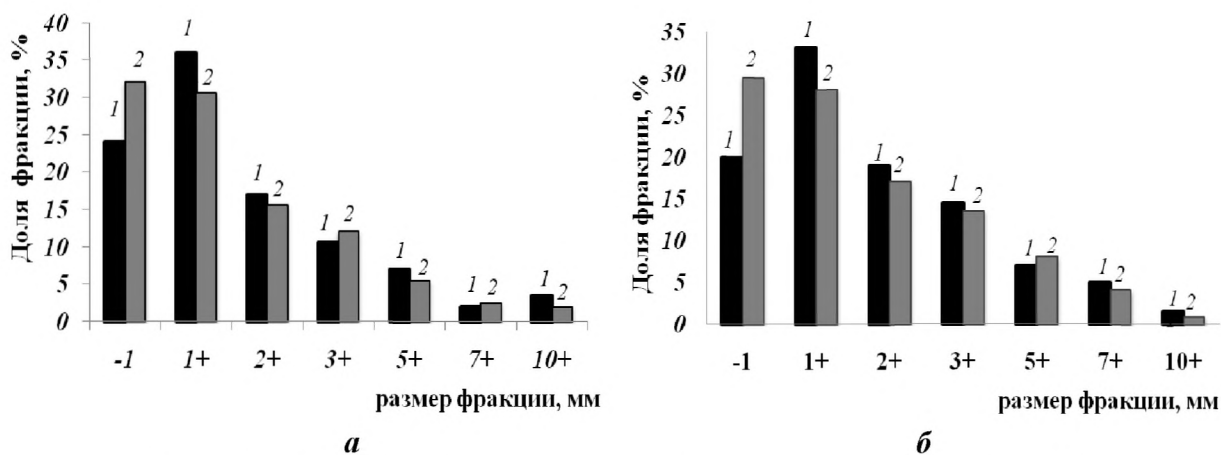


Рисунок 4 – Гранулометрический состав карьерной соли (а) и галитового отвала (б): 1 – сухой рассев, 2 – мокрый рассев

Для подтверждения данного предположения при помощи электронного микроскопа с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром проведен анализ поверхности крупных частиц галитовых отходов (рисунки 5а, 5б). Результаты исследований показали, что поверхность кристаллов галита действительно усыпана достаточно мелкой фракцией кристаллических частиц сульфата кальция размером 20-80 мкм.

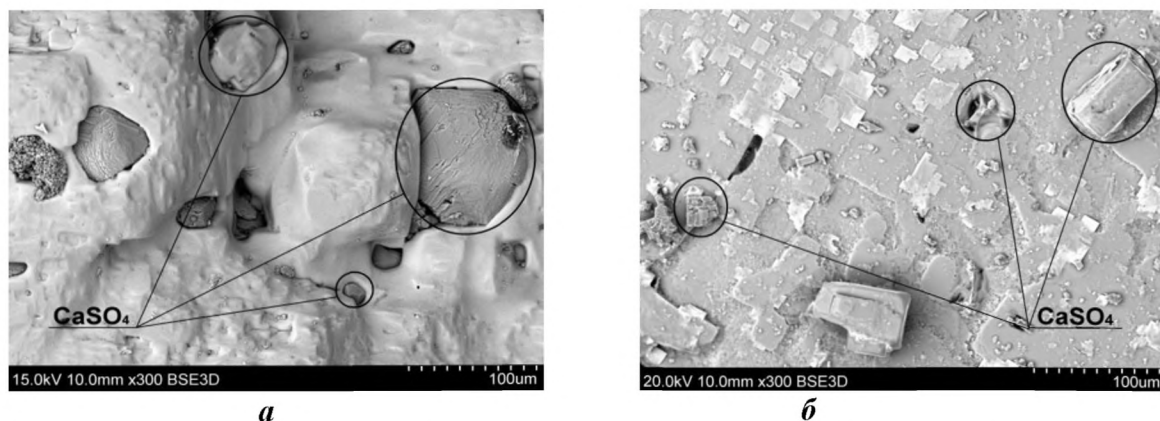


Рисунок 5 – Поверхность образцов карьерной соли (а) и галитового отвала (б) галургической фабрики, $\times 200$

С целью определения оптимальных условий УЗ-обработки проведена оценка влияния режима УЗ-воздействия на степень очистки галитовых отходов от CaSO_4 . На рисунке 6 показано изменение степени очистки галитовых отходов галургической фабрики (карьерной соли и галитовых отвалов) в зависимости от интенсивности и длительности УЗ-воздействия при соотношении Ж:Т=5:1.

На основании полученных данных установлена эффективность ультразвуковой очистки в сравнении с гидромеханической обработкой (рисунок 7). Так, в интервале от 0 до $4,7 \text{ Вт/см}^2$ влияние УЗ-обработки на степень очистки карьерной соли выражено достаточно слабо. Эффективность очистки карьерной соли от CaSO_4 не превышает 2%, а галитового отвала – 8%. При увеличении интенсивности УЗ-воздействия эффективность очистки карьерной соли по сравнению с гидромеханической обработкой значительно возрастает, достигая 35% при максимальном значении $I = 9,4 \text{ Вт/см}^2$. В свою очередь для галитового отвала эффективность очистки с аналогичным ростом интенсивности УЗ-обработки меняется плавно достигая 24%.

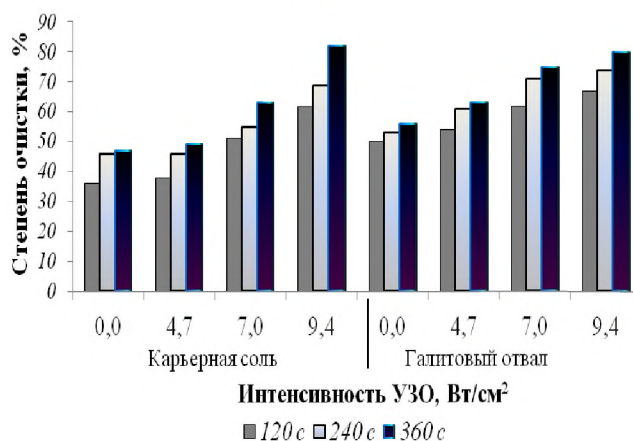


Рисунок 6 – Изменение степени очистки галитовых отходов в зависимости от длительности и интенсивности УЗ-обработки

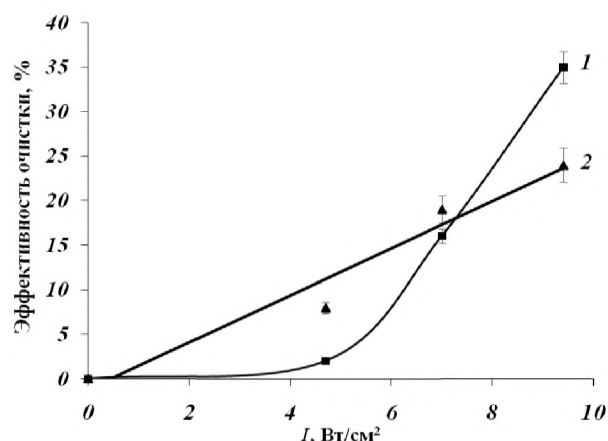


Рисунок 7 – Зависимость эффективности очистки карьерной соли (1) и галитовых отвалов (2) от интенсивности УЗ-воздействия в течение 360 с

Выявленная особенность удаления примесей CaSO_4 с поверхности кристаллических частиц галитовых отходов объясняется способом их формирования. Карьерная соль длительное время хранится на солеотвалах. В результате, на поверхности протекают процессы растворения и кристаллизации, благодаря которым частицы сульфата кальция, за счет адсорбции и окклюзии, захватываются галитовыми агрегатами.

Низкая интенсивность УЗ-воздействия в интервале от 0 до $4,7 \text{ Вт/см}^2$ не справляется с силами межкристаллического взаимодействия частиц галита и сульфата кальция в карьерной соли, что и объясняет отсутствие эффективной очистки. Высокая интенсивность УЗ-воздействия позволяет частично разрушить поверхность галита, способствуя более эффективному удалению кристаллических частиц CaSO_4 , внедренных в поверхность кристаллов хлорида натрия. В галитовом отвале из-за отсутствия длительного периода хранения процессы перекристаллизации, адсорбции и окклюзионного захвата примесей поверхностью галита выражены достаточно слабо, благодаря чему частицы сульфата кальция локализованы, в основном, на поверхности кристаллических агломератов хлорида натрия и УЗ-обработка, даже при низкой интенсивности, позволяет достаточно эффективно их удалять.

Известно, что при УЗ-воздействии на водно-солевые суспензии возможно дополнительное измельчение твердой фазы. В результате экспериментов установлено (рисунки 8а, 8б), что при УЗ-обработке происходит отделение пылевидной фракции (менее 80 мкм) преимущественно состоящий из CaSO_4 . Количество частиц среднего размера (160-520 мкм) практически не изменяется, но происходит разрушение крупных кристаллических агрегатов (520-800 мкм), что способствует высвобождению примеси, находящейся в межкристаллическом пространстве.

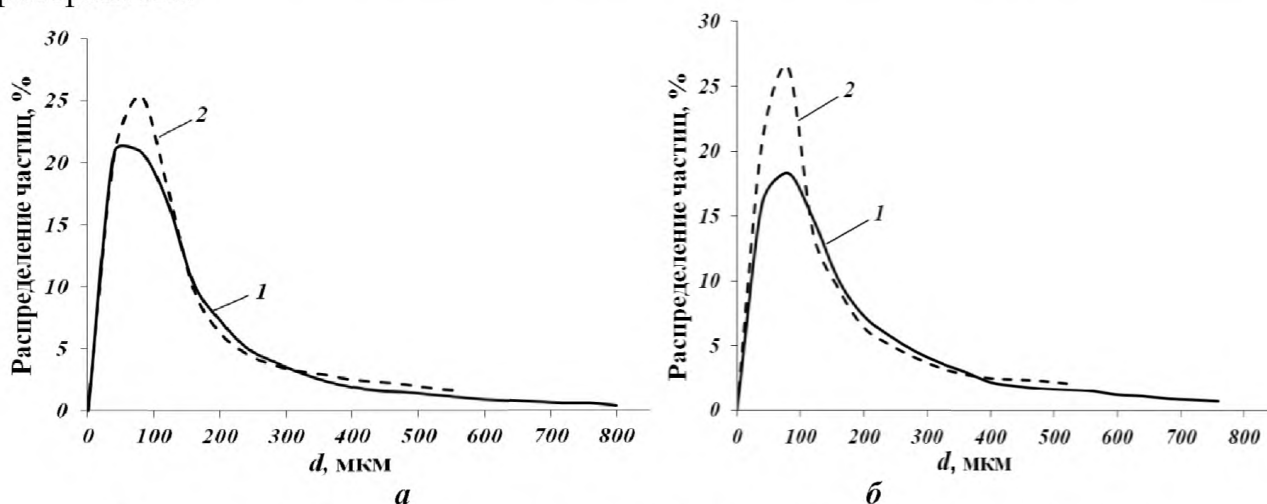


Рисунок 8 – Кривые распределения частиц а – галитового отвала, б – карьерной соли: 1 – без УЗ-обработки, 2 – с УЗ-обработкой ($I=9,4 \text{ Вт/см}^2$)

Важной характеристикой ультразвука является амплитуда механических колебаний излучающей поверхности. При одной и той же интенсивности ультразвука эффективность воздействия зависит от амплитуды колебания звучащего тела (волновода-излучателя). В ходе исследований выполнена оценка влияния амплитуды УЗ-колебаний (A) в диапазоне 20–80 мкм на эффективность

процесса очистки галитовых отходов от примесей CaSO_4 при интенсивности УЗ-воздействия $I=9,4 \text{ Вт/см}^2$ в течение 360 секунд.

По результатам выполненных экспериментов установлена зависимость эффективности процесса очистки от амплитуды УЗ-колебаний для карьерной соли и галитового отвала. Показано, что при $A = 20 \text{ мкм}$ эффективность УЗ-обработки выше для карьерной соли. Дальнейший рост амплитуды колебаний до 40 мкм приводит к повышению эффективности процесса очистки галитового отвала (рисунок 9). Эти эффекты связаны с ранее рассмотренными условиями формирования отходов. При амплитуде 80 мкм эффективности очистки карьерной соли и галитовых отходов от примеси CaSO_4 примерно равны, вне зависимости от вида рассматриваемых отходов.

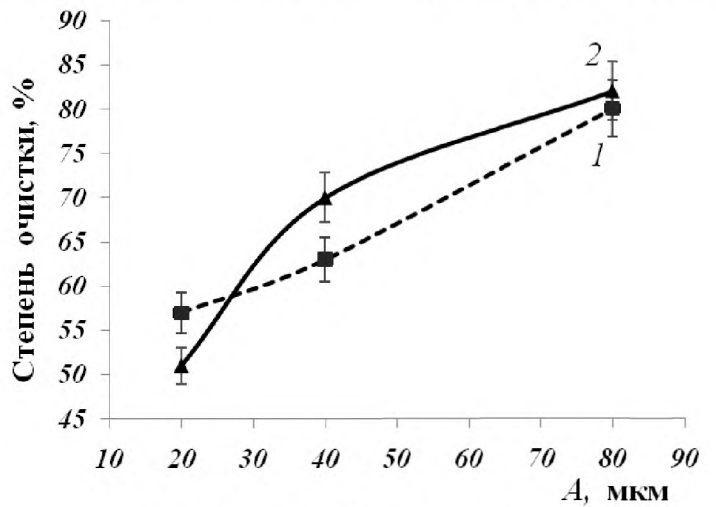


Рисунок 9 – Влияние амплитуды УЗ-колебаний на степень очистки карьерной соли (1) и галитового отвала

Результаты влияния технологических факторов на эффективность процесса УЗ-очистки галитовых отходов от примеси CaSO_4 представлены в таблице 1. УЗ-обработка проводилась при интенсивности $I=9,4 \text{ Вт/см}^2$ с амплитудой колебаний 80 мкм . В качестве контрольных опытов применялась гидромеханическая обработка (г/м) суспензии в течение 480 секунд.

Таблица 1 – Влияние технологических параметров на остаточную концентрацию сульфата кальция в твердой фазе суспензии после гидромеханической и ультразвуковой обработки (мас. %).

Вид образца	Вид обработки	Время обработки, с.	Остаточная концентрация CaSO_4 при различном соотношении жидкой фазы к твердой, мас. %				
			Ж:Т=3:1	Ж:Т=4:1	Ж:Т=5:1	Ж:Т=6:1	Ж:Т=7:1
Карьерная соль	г/м	480	1,45	1,38	1,31	1,28	1,26
	УЗ-обработка	120	1,01	0,95	0,92	0,92	0,91
		240	0,81	0,76	0,72	0,69	0,70
		360	0,87	0,65	0,49	0,48	0,49
		480	0,75	0,61	0,48	0,50	0,50
Галитовый отвал	г/м	480	0,99	0,96	0,92	0,90	0,91
	УЗ-обработка	120	0,80	0,73	0,69	0,69	0,68
		240	0,71	0,69	0,54	0,54	0,52
		360	0,79	0,67	0,54	0,57	0,55
		480	0,74	0,62	0,56	0,56	0,54

В результате исследований установлен оптимальный технологический режим процесса очистки галитовых отходов от примесей сульфата кальция при помощи

УЗ-обработки. Показано, что УЗ-обработка суспензии галита в турбулентном режиме перемешивания ($Re=7500$) при соотношении Ж:Т=5:1 с интенсивностью $9,4 \text{ Вт/см}^2$ при амплитуде колебаний 80 мкм в течение 6 мин позволяет достичь степени очистки от CaSO_4 не менее 80%.

В четвертой главе обсуждаются результаты исследований по определению дислокации вкраплений CaSO_4 в кристаллах галитовых отходов и оценке влияния УЗ-обработки на эффективность очистки данных отходов, полученных в процессе флотационного и галургического обогащения калийных руд.

Исследования по влиянию УЗ-обработки на очистку отходов, полученных при различных способах обогащения руды, состояли из двух серий экспериментов. В первой серии размер обрабатываемой фракции галита составлял $-0,8...+0,63$ мм, во второй серии – $-0,1$ мм. Установлено, что для удаления примесных включений, слабо закрепленных на поверхности крупных кристаллов ($-0,8...+0,63$ мм), достаточно гидромеханической обработки. Для очистки от примесных кристаллов CaSO_4 , захваченных кристаллической поверхностью галитовых агрегатов за счет адсорбции и окклюзии, эффективно применение методов УЗ-воздействия (таблица 2).

Таблица 2 – Влияние способа обогащения руды и крупности размола галитовых отходов на эффективность очистки от примеси сульфата кальция

Вид отходов	Размер обрабатываемой фракции, мм	Остаточное содержание примеси CaSO_4 , мас. %		Степень очистки отходов от CaSO_4 , мас. %	
		г/м обработка	УЗО $I=9,4 \text{ Вт/см}^2$	г/м обработка	УЗО $I=9,4 \text{ Вт/см}^2$
Галитовые отходы, полученные при флотационном обогащении	$-0,8...+0,63$	0,83	0,48	60,5	77,1
	$-0,1$	0,07	0,03	96,9	98,6
Галитовые отходы, полученные при галургическом обогащении	$-0,8...+0,63$	1,24	0,51	52,5	80,4
	$-0,1$	0,06	0,04	97,7	98,8

По результатам исследований определено содержание и дислокация сульфата кальция во флотационных и галургических отходах. Так, во флотационных отходах доля сульфата кальция, слабо закрепленного на поверхности солевых агрегатов, составляет около 60,5%, в галургических – около 52,5%. Доля сульфата кальция, прочно удерживаемого на поверхности и в микротрещинах флотационных отходов, не превышает 17%, а доля CaSO_4 , капсулированного в агрегатах галургических отходов, составляет, примерно, 29%. Такая разница в локализации примесных частиц напрямую связана с используемым способом обогащения. Процессы растворения-кристаллизации непрерывно протекающие в результате галургической переработки руды способствуют достаточно интенсивному захвату примесей галитовыми агрегатами за счет окклюзии и адсорбции. При флотационном методе

обогащения данные процессы не являются доминирующими, что способствует локализации примесных частиц, в основном, на поверхности галита.

Фотомикроскопический анализ показал, что галитовые отходы галургического обогащения имеют более рыхлую и пористую структуру, по сравнению с флотационными отходами, благодаря частичному растворению кристаллов галита в растворителе. Наличие большого количества дефектов способствует встраиванию более мелких частицы CaSO_4 в структуру галита за счет адсорбции и окклюзии. Все это приводит к неспособности простой гидромеханической обработки эффективно очищать галургические отходы от примесей (рисунки 10а, 10б).

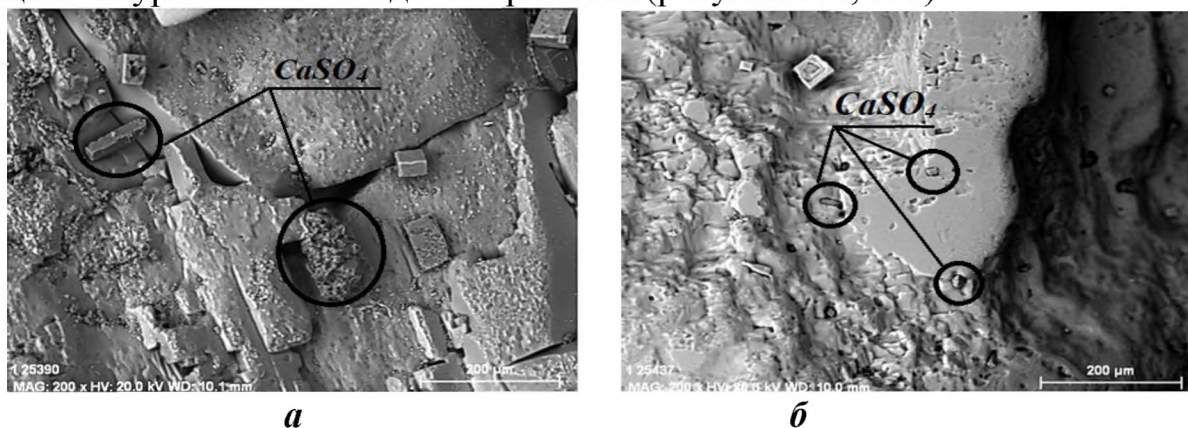


Рисунок 10 – Микрофотография поверхности кристаллов флотационных (а) и галургических (б) отходов после гидромеханической обработки, $\times 200$

В свою очередь, использование УЗ-обработки позволяет эффективно отделять плотно удерживаемые примесные частицы, значительно повышая степень очистки галитовых агрегатов.

Для математического описания зависимости степени очистки галита (r) от длительности УЗ-обработки (τ) использовано двухпараметрическое уравнение:

$$r = 1 - \exp(-k \cdot \tau^n) \quad (1)$$

где k , n – кинетические константы, τ – длительность обработки, с.

Константу скорости отделения примеси рассчитывали по формуле:

$$K = n \cdot k^{1/n} \quad (2)$$

Константы скорости отделения примеси для флотационных и галургических отходов представлены в таблице 3.

Результаты показали, что повышение интенсивности выше $9,4 \text{ Вт/см}^2$ не приводит к дальнейшей интенсификации процесса очистки.

Таблица 3 – Константы скорости отделения примеси CaSO_4

Галитовые отходы, полученные при флотационном обогащении		Галитовые отходы, полученные при галургическом обогащении	
$I, \text{Вт/см}^2$	K	$I, \text{Вт/см}^2$	K
$0 (\text{г/м})^*$	0,0013	$0 (\text{г/м})^*$	0,0010
6,1	0,0021	6,1	0,0023
9,4	0,0035	9,4	0,0040
12,8	0,0033	12,8	0,0037

Для галитовых отходов, образованных галургическим и флотационным методами обогащения, получены математические зависимости коэффициентов k и n от интенсивности УЗ-воздействия.

Для флотационных отходов зависимость выражена уравнениями:

$$k=0,003 \cdot \exp(0,731 \cdot I), \quad n=0,032 \cdot \ln(I)+0,052 \quad (3)$$

Для галургических отходов зависимость выражена уравнениями:

$$k=0,004 \cdot \exp(-0,07 \cdot I), \quad n=0,187 \cdot \ln(I)+0,308 \quad (4)$$

Подставляя в уравнение (1) установленные зависимости коэффициентов k и n , получим математическое описание процесса УЗ-обработки. Показано, что повышение интенсивности выше $9,4 \text{ Вт/см}^2$ не приводит к дальнейшей интенсификации процесса очистки. Установленные зависимости позволяют адекватно рассчитать длительность процесса УЗ-обработки галитовых отходов для достижения заданной степени очистки.

Пятая глава посвящена разработке технологии УЗ-очистки галитовых отходов от примесей сульфата кальция с возможностью получения технического раствора хлорида натрия и/или технической соли. Технологическая схема включает в себя следующие переделы:

1. Транспортировка и дробление твердых галитовых отходов;
2. Предварительная классификация галитовых отходов по крупности $0,8 \text{ мм}$;
3. Измельчение класса более $0,8 \text{ мм}$ с поверочной классификацией по крупности $0,8 \text{ мм}$;
4. УЗ-обработка и гидросепарация суспензии с целью удаления CaSO_4 ;
5. Передел по приготовлению раствора NaCl включает следующие стадии:
 - 5.1. Растворение и вторичная классификация галитового сырья;
 - 5.2. Осветление раствора хлорида натрия;
 - 5.3. Сгущение и удаление шлама;
 - 5.4. Подача приготовленного раствора NaCl по трубопроводам в технологический процесс.
6. Передел по приготовлению технической соли включает стадии фильтрации и конвективной сушки галита.

Принципиальная технологическая схема получения технического раствора NaCl и/или технической соли представлена на рисунке 11. При использовании в качестве сырья флотационного галитового отвала возможно исключение первой стадии предварительного измельчения.

Данный способ производства отличается простотой аппаратно-технологического оформления и обеспечивает получение продукта с остаточным содержанием сульфата кальция менее $0,55 \text{ мас.}\%$.

По результатам расчета установлено, что для ввода в эксплуатацию производства мощностью $2,8 \text{ млн. м}^3/\text{год}$ технического раствора хлорида натрия и 50 тыс. тонн/год технической соли необходимы инвестиционные затраты в размере $35,555 \text{ млн. руб.}$ Экономический эффект от реализации предлагаемой технологии составит $19,902 \text{ млн. руб./год}$. Дисконтированный срок окупаемости инвестиций не превысит 2 лет.

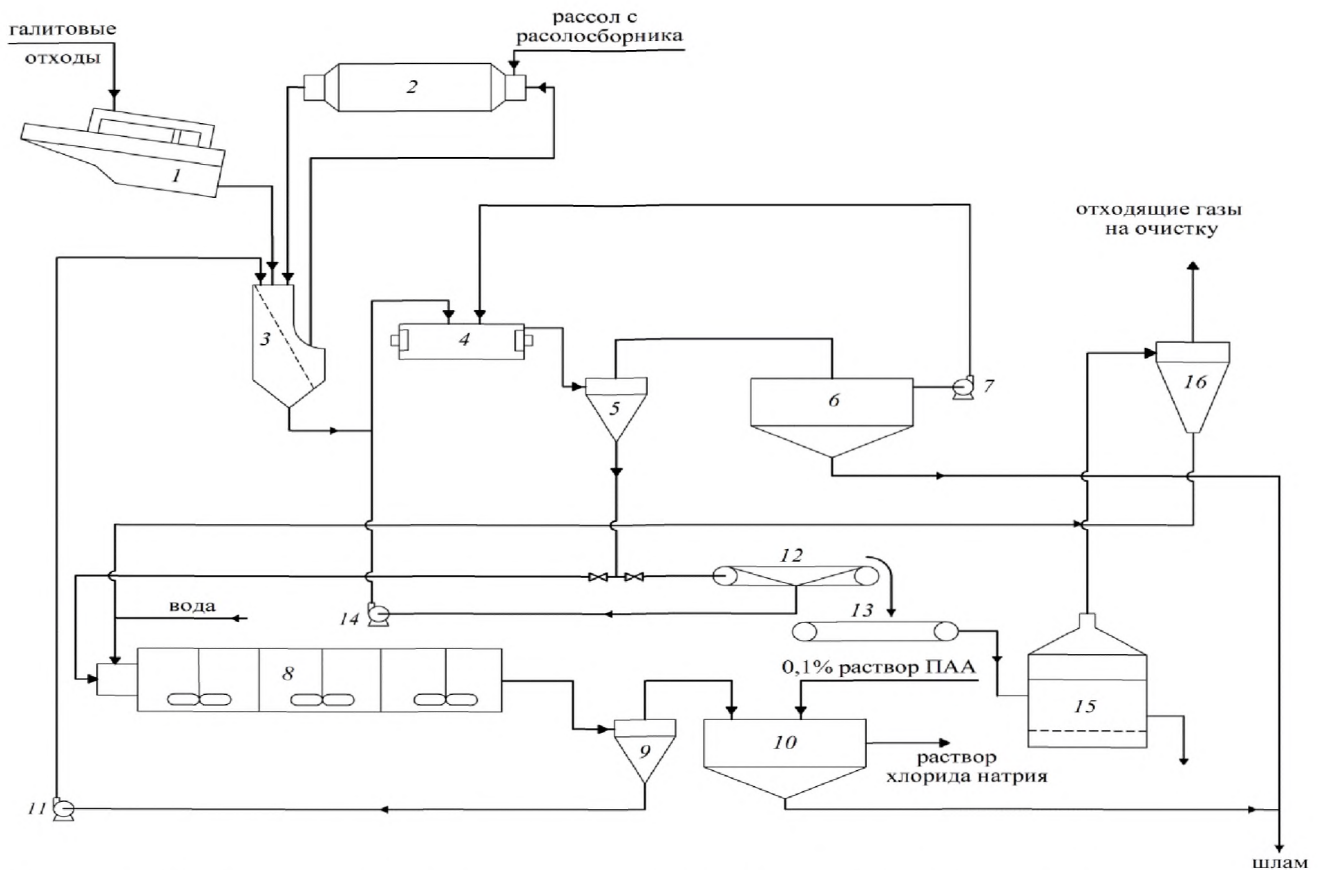


Рисунок 11 – Принципиальная технологическая схема производства технического раствора NaCl и технической соли с УЗ-обработкой: 1 – виброгрохот-дробилка; 2 – мельница стержневая; 3 – дуговое сито; 4 – аппарат с УЗ-оборудованием; 5,9 – гидроциклон; 6,10 – сгуститель; 7,11,14 – центробежный насос; 8 – аппарат-растворитель; 12 – вакуум-фильтр; 13 – транспортер; 15 – печь КС; 16 – циклон

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Обобщены литературные данные по методам переработки твердых галитовых отходов калийной промышленности. Рассмотрены перспективные методы использования галитовых отходов в качестве вторичного сырья. Изучен опыт реализации технологических процессов обогащения и переработки минерального сырья с помощью ультразвукового воздействия.

2. Определен фазовый состав сульфатных примесей в галитовых отходах в зависимости от способа обогащения сильвинита и условий хранения отходов. Показано, что при галургическом обогащении в карьерной соли сульфат кальция представлен в форме ангидрита и дигидрата, а в галитовом отвале примесь находится только в форме ангидрита. При флотационном обогащении сильвинита CaSO_4 в галите представлен в форме ангидрита вне зависимости от способа складирования отходов. Выявлено, что доля сульфата кальция, локализованного на поверхности галитовых агрегатов, полученных при флотационном обогащении, составляет около 60,5%, а на отходах, полученных при галургическом обогащения – 52,5%. Доля CaSO_4 , прочно удерживаемого галитом за счет адсорбции и окклюзии составляет около 17% и 29% соответственно.

3. Установлено влияние технологических параметров УЗ-обработки на эффективность процесса очистки галитовых отходов от примесей сульфата

кальция. Показано, что УЗ-обработка суспензии галита в турбулентном режиме ($Re=7500$) при соотношении Ж:Т=5:1 с интенсивностью $9,4 \text{ Вт/см}^2$ при амплитуде колебаний 80 мкм в течение 6 мин позволяет достичь степени очистки галита от сульфата кальция не менее 80%.

4. На основании проведенных исследований установлены особенности отделения частиц CaSO_4 от кристаллов галитовых отходов в процессе гидромеханической и ультразвуковой обработки водно-солевых суспензий галита. Показано, что для удаления примесных включений, слабо закрепленных на поверхности крупных кристаллов галита, достаточно гидромеханической обработки. Для очистки от примеси, внедренной в поверхностный слой кристаллов за счет адсорбции и окклюзии, эффективно применение метода ультразвукового воздействия. Установлено, что при УЗ-обработке суспензии галитовых отходов эффективность очистки галита повышается на 24-35% по сравнению с гидромеханической обработкой. Показано, что отделение труднорастворимой примеси CaSO_4 происходит за счет кавитационного эффекта, создаваемого ультразвуковыми колебаниями.

5. Разработана технология ультразвуковой очистки галитовых отходов от примесей сульфата кальция, включающая стадии дробления, классификации, ультразвуковой обработки и гидросепарации суспензии галита с последующим получением раствора хлорида натрия и/или технической соли с остаточным содержанием $\text{CaSO}_4 \leq 0,55\%$. Данная технология может быть востребована в производстве кальцинированной и каустической соды с использованием в качестве сырья твердых галитовых отходов производства хлорида калия ПАО «Уралкалий».

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Работы, опубликованные в ведущих рецензируемых научных изданиях, и в изданиях, приравненных к ним:

1. Нисина, О.Е. Влияние интенсивности ультразвукового воздействия на степень очистки галитовых отходов от примеси сульфата кальция/ О.Е. Нисина, С.В. Лановецкий, О.К. Косвинцев // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. –2018. – Т.61, № 12. – С. 122-128 (**Scopus, Web of Science, Chemical Abstracts**).

2. Нисина, О.Е. Влияние параметров ультразвуковой обработки на остаточное содержание сульфата кальция в твердых галитовых отходах / О.Е. Нисина, С. В. Лановецкий, О.К. Косвинцев // Вестник технологического университета. – 2018. – Т. 21, № 8. – С. 70-73.

3. Нисина, О.Е. Разработка способа очистки карьерной соли от сульфата кальция/ О.К. Косвинцев, О.Е. Нисина, С.В. Лановецкий // Химическая технология. –2014. – Т. 15, № 6. – С. 321-324.

Наиболее значимые работы, опубликованные в других изданиях:

4. Нисина, О.Е. Особенности процессов удаления сульфата кальция из твердых галитовых отходов калийных обогатительных фабрик / О.Е. Нисина, С.В. Лановецкий, О.К. Косвинцев // Материалы XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Том 3.– Санкт-Петербург, 2019. – С.326.

5. Нисина, О.Е. Влияние ультразвукового излучения на очистку агрегированных кристаллов галита / О.Е. Нисина, С.В. Лановецкий, О.К. Косвинцев // Тезисы докладов X Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» – Суздаль, 2018. – С. 377-378.

6. Нисина, О.Е. Исследование ультразвукового излучения на эффективность очистки галитовых отходов от примесей / О.Е. Нисина, С.В. Лановецкий, О.К. Косвинцев // Материалы Всероссийской конференции студентов и молодых учёных «Молодёжная наука в развитии регионов». – Березники, 2018. – С. 252-254.

7. Нисина, О.Е. Исследование влияния ультразвукового и гидромеханического воздействия на эффективность очистки кристаллов хлорида натрия / О.Е. Нисина, С.В. Лановецкий, О.К. Косвинцев / Тезисы докладов IX Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего» – Иваново, 2016. – С.66-67.

8. Нисина, О.Е. Совершенствование технологии очистки карьерной соли способом ультразвукового воздействия / А.П. Середкина, О.Е. Нисина, О.К. Косвинцев // Тезисы докладов XVII региональной научно-практической конференции «Химия. Экология. Биотехнология-2015». – Пермь, 2015. – С. 127-128.