

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

На правах рукописи

НИСИНА ОЛЬГА ЕВГЕНЬЕВНА

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

05.17.01 - Технология неорганических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Лановецкий С.В.

ПЕРМЬ - 2020

Оглавление

Введение	5
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ГАЛИТОВОГО СЫРЬЯ ОТ ПРИМЕСИ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ	11
1.1. Классификация галитовых отходов калийной промышленности при производстве хлорида калия	11
1.2. Перспективы использования твердых галитовых отходов в качестве вторичного сырья	13
1.3. Перспективы использования ультразвука при переработке минерального сырья	26
Выводы по главе 1	41
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	44
2.1. Методы анализа химического состава галитовых отходов	44
2.2. Методика проведения экспериментов по очистке галитовых отходов от примеси сульфата кальция с использованием ультразвукового воздействия	47
2.3. Методика выполнения рентгенофазового анализа	48
2.4. Методика определения гранулометрического состава галитовых отходов	50
2.5. Методика исследования структуры поверхности галита при помощи сканирующей электронной микроскопии	52
2.6. Методика рентгеноспектрального микроанализа состава и структуры галитовых отходов	53
2.7. Методика измерения размеров частиц с помощью лазерного анализатора	53
2.8. Методика определения алифатических аминов в твердых галитовых отходах	55

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ГАЛИТОВОГО ОТВАЛА И КАРЬЕРНОЙ СОЛИ ОТ ПРИМЕСИ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ	56
3.1. Изучение физико-химических свойств карьерной соли и галитового отвала	56
3.2. Влияние параметров ультразвукового воздействия на эффективность процесса очистки галитовых отходов от примеси сульфата кальция	61
3.3. Исследование влияния технологических факторов на эффективность процесса очистки галитовых отходов от примеси сульфата кальция	68
Выводы по главе 3	74
ГЛАВА 4. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ОЧИСТКИ ГАЛИТОВЫХ ОТХОДОВ ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДАХ ОБОГАЩЕНИЯ КАЛИЙНЫХ РУД	76
4.1. Исследование влияния методов обогащения сильвинитовой руды на дислокацию и содержания примеси сульфата кальция при ультразвуковой обработке	76
4.2. Влияние ультразвукового воздействия на потери полезного компонента	89
Выводы по главе 4	90
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ГАЛИТОВЫХ ПРОДУКТОВ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ	92
5.1. Пилотные испытания по очистке галитового отвала от примеси сульфата кальция при помощи ультразвуковой обработки с использованием промышленных составов	92
5.2. Описание технологического процесса и схемы производства галитовых продуктов с низким содержанием сульфата кальция с помощью ультразвуковой обработки	96
5.3. Подбор оборудования для ультразвуковой обработки	100

5.4. Техничко-экономическое обоснование совершенствования производства технического раствора и технической соли хлорида натрия	103
Выводы по главе 5	111
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	112
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	114
ПРИЛОЖЕНИЯ	131
Приложение А. Акты внедрения	132
Приложение Б. Количественная схема производства технического рассола и технической соли с ультразвуковой обработкой	134

Введение

Актуальность темы исследования

При переработке калийно-магниевых руд 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. Ehristoc, 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 реактивов 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.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ГАЛИТОВОГО СЫРЬЯ ОТ ПРИМЕСИ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

1.1. Классификация галитовых отходов калийной промышленности при производстве хлорида калия

Верхнекамское месторождение калийно-магниевых солей является одним из крупнейших по добыче сильвинитовых руд. Сильвинит используется как основное сырье для получения калийных удобрений [1]. При его переработке отходами производства являются твердые галитовые отходы, глинисто-солевые шламы, техногенные рассолы и пылегазовые выбросы [2]. В зависимости от состава руды при получении одной тонны хлористого калия образуется 3,5-4 т галитовых отходов [3]. Перечисленные отходы засоляют почву близлежащих территорий, подземные и поверхностные воды, что негативно сказывается на состоянии окружающей среды [4].

Преобладающими отходами калийной промышленности являются твердые галитовые отходы (галитовые отвалы), состоящие преимущественно из хлористого натрия. Так же в их составе присутствуют примеси хлористого калия и магния, сульфата кальция, брома, нерастворимых остатков и некоторые другие компоненты [5, 6].

Усредненный состав галитовых отвалов ПАО «Уралкалий» составляет: NaCl – 91,0-96,0%; KCl – 0,2-2,5%; MgCl₂ – 0,2%; CaSO₄ – 2-3%; нерастворимый остаток (н.о.) – 1,0-1,5% [7-10]. При флотационном методе обогащения калийно-магниевых руд в отходах может содержаться 8-10 г/т флотореагентов, преимущественно солянокислых аминов. Твердые галитовые отходы складированы на открытых площадках (солеотвалах), тем самым повышая техногенную нагрузку на окружающую среду.

Наиболее эффективными методами снижения количества твердых галитовых отходов являются методы позволяющие извлекать только сильвинитовые руды без выемки промежуточного прослоя галита. Селективная

выемка обеспечивает резкое повышение качества извлекаемой руды (до 35-37% KCl), уменьшение потерь ценного компонента и снижение количества образуемых твердых галитовых отходов, что приводит к сокращению размеров солеотвалов и снижению региональной экологической нагрузки [3, 11, 12]. Так же экономически и экологически целесообразным является использование твердых галитовых отходов в качестве вторичного сырья.

Глинисто-солевые шламы – это суспензии труднорастворимых соединений (силикаты, сульфаты, карбонаты) в рассоле с концентрацией растворенных солей около 200 г/л. Концентрация нерастворимых примесей в глинисто-солевом шламе значительно выше, чем в твердых галитовых отходах. При получении 1 тонны хлорида калия образуется 0,6 м³ шламов с содержанием твердой фазы около 0,32 тонны. Шламы складировать в шламохранилищах, что приводит к ухудшению состояния природной среды [13, 14]. Для снижения вероятности поступления минеральных стоков шламохранилищ в почву по всему ложу и откосам ограждающих дамб укладывают противofильтрационных экраны. Существуют методы утилизации глинисто-солевых шламов, позволяющие применять переработанные шламы как интенсификаторы твердения и минеральные пластификаторы строительных растворов, как замену глинистым растворам при бурении скважин в геологоразведочном деле, в сельском хозяйстве для внесения в обедненные песчаные, супесчаные и торфяные почвы в качестве питательных и структурообразующих добавок [15, 16].

Техногенные рассолы формируются в процессе обогащения калийно-магниевого руд, а также в результате растворения атмосферными осадками карьерной соли, складированной на солеотвалах. Жидкие калийные отходы скапливаются в специальных бассейнах – рассолоборниках, шламохранилищах и прудах-отстойниках. Часть отстоявшихся рассолов используется повторно в технологическом процессе – «оборотные» рассолы, так же практикуется подземное захоронение и регулируемый сброс избыточных рассолов в объекты поверхностной гидросферы [17, 18]. Годовые объемы избыточных рассолов

каждого Верхнекамского рудника составляют от 100 тыс. м³ до 1,5 млн. м³. Вследствие дренажа рассолов через ложе шламохранилищ и накопительных бассейнов происходит засоление окружающих почв и грунтовых вод. Наиболее перспективным способом утилизации техногенных рассолов комбинатов является подземный сброс в поглощающий горизонт, развитый вблизи кровли соляной залежи, направленный на охрану подземных и поверхностных вод [19-22].

Пылегазовые выбросы образуются в процессе сушки и гранулирования концентрата хлорида калия. Данные технологические процессы приводят к образованию выбросов диоксидов азота и серы, оксида углерода, хлористого калия и других загрязнителей, которые отрицательно воздействуют на объекты окружающей среды. Основным компонентом пыли калийного концентрата является хлорид калия, а так же небольшое количество нерастворимого остатка [4].

Из всех рассмотренных видов отходов калийной промышленности, по химическому составу и способу хранения, наибольшую перспективу как вторичное сырье представляют галитовые отвалы. Только на солеотвалах ПАО «Уралкалий» складировано около 500 млн. тонн галитовых отвалов, что практически в десять раз больше чем количество глинисто-солевых шламов в шламохранилищах [19]. Такое большое количество доступного сырья повышает экономическую целесообразность переработки твердых галитовых отходов. Эффективная переработка и дальнейшее использование твердых галитовых отходов позволит сократить площадь под хранение отходов и снизить техногенную нагрузку на окружающую природную среду региона.

1.2. Перспективы использования твердых галитовых отходов в качестве вторичного сырья

Благодаря высокому содержанию хлорида натрия твердые галитовые отходы часто используются как вторичное сырье во многих химических

производствах. Однако наличие сульфатов, хлоридов и других примесей значительно затрудняет переработку техногенных солевых образований [23, 24]. Одним из наиболее распространенных путей использования твердых галитовых отходов является переработка их на техническую соль. В зависимости от химического состава и качества очистки техническая соль может использоваться в дорожном и коммунальном хозяйстве. Кроме этого, техническая соль широко применяется в металлургии, газовой, нефтяной, энергетической, целлюлозно-бумажной промышленности и так далее [25].

Основной областью применения технической соли является использование ее в качестве самостоятельного антигололедного реагента [26] или компонента в комбинированном противогололедном составе [27-29]. Преимуществом использования технической соли, как антигололедного реагента является её доступность, эффективность и дешевизна. К недостаткам технической соли можно отнести высокую степень разрушения дорожного полотна и мостовых конструкций, коррозионное повреждение автомобильных кузовов, загрязнение почв обочины и стоков.

При использовании технической соли в комбинированных антигололедных составах негативное воздействие несколько снижается: увеличивается износостойкость дорожного полотна, снижается экологическая нагрузка на окружающую среду [30]. Также, техническая соль может использоваться в промышленности для обеспечения защиты от смерзания руды и других сыпучих материалов при отрицательных температурах во время транспортировки и хранения [31].

Техническая соль хлорида натрия используется в качестве недорогого реагента, для восстановления катионита при умягчении воды методом натрий-катионирования. Этот метод основан на свойстве ионообменных материалов менять ионы различных элементов, не оставляющих накипь на нагретых поверхностях, на ионы магния и кальция [32,33].

Техногенные галиты могут использоваться для получения пищевой и кормовой соли. Сложность производства пищевой и кормовой соли связана с тем, что при флотационном способе переработки сильвинитовой руды в галите присутствуют нежелательные примеси в виде флотационных реагентов, главным образом алифатических аминов. Для удаления аминов необходимо вводить дополнительные технологические операции позволяющие очистить получаемую соль от органических веществ. Используемые технологии очистки от примеси солянокислого амина включают в себя введение в галит добавок нитрата аммония или хлората натрия, при реакции с которыми амины разлагаются, и последующее прокачивание соли при температуре 200-300°C [15, 34], это приводит к значительному удорожанию конечного продукта и экономической нецелесообразности проекта. Поэтому удобнее использовать галитовые отвалы, получаемые при галургическом способе производства хлористого калия.

Разработаны способы комплексной переработки галитовых отходов, основанные на извлечении микрокомпонентов (магния, брома, золота и т.д.) [24] и применения оставшегося состава для получения кормовой и пищевой соли, а так же других продуктов [23]. Однако существующие методы комплексной переработки технологически сложны и экономически нецелесообразны.

В нефтегазодобывающей отрасли техническая соль используется при приготовлении промывочных жидкостей и буровых растворов, которые необходимы для проведения буровых работ и ремонте скважин. Так же техническая соль используется для размягчения почв при бурении скважин в зимнее время или в вечной мерзлоте [15].

В строительстве техническая соль применяется в качестве противоморозного компонента в строительных смесях, а так же ее используют для ускорения гидратации и лучшего схватывания смеси. Широко применяется хлорид натрия в магнезиальных стяжках и декоративных изделиях из магнезитобетона. При производстве силикатного кирпича, добавка хлорида

натрия повышает устойчивость изделия к резким температурным перепадам [35].

Твердые галитовые отходы используются как сырье для получения раствора хлорида натрия (рассола), который применяется для производства кальцинированной соды, гидроксида натрия, хлора, хлористо-водородной кислоты, сульфата натрия и т.д [23,35]. В металлургии раствор хлорида натрия используется для получения магнетита из железосодержащего сырья электрохимическим способом, а так же техническая соль применяется для хлорирующего обжига [36].

При использовании галитовых отходов в химической промышленности и металлургии важную роль играет качество получаемой технической соли и возможность ее дальнейшей очистки в наименьшее количество стадий. Таким образом, использование твердых галитовых отходов в качестве сырья является целесообразным для химических и металлургических предприятий расположенных вблизи разрабатываемых калийных месторождений.

В рамках Березниковско-Соликамского промышленного узла возможно использовать техногенные галиты в качестве сырья в содовой и металлургической промышленности. На данный момент АО «Березниковский содовый завод» перерабатывает до 1 млн. тонн в год твердых галитовых отходов, а при увеличении объемов производства планирует перерабатывать до 1,5 млн. тонн [37].

1.3. Анализ существующих и перспективных методов очистки хлорида натрия и его растворов от примесей сульфата кальция

Перспективным направлением переработки твердых галитовых отходов является получение раствора хлорида натрия, который используется в качестве сырья в производстве кальцинированной соды аммиачным методом. Этот метод основан на насыщении водного раствора хлорида натрия аммиаком и

углекислым газом с образованием бикарбоната натрия, который в дальнейшем подвергается кальцинации и переходит в карбонат натрия [38].

Одной из примесей неблагоприятно влияющей на процесс получения кальцинированной соды, является сульфат кальция. Растворимость сульфата кальция в растворах хлорида натрия значительно выше, чем в воде. Например, растворимость CaSO_4 в воде при 25°C составляет $2,08 \text{ г/дм}^3$, в насыщенном растворе NaCl растворимость CaSO_4 равна $5,82 \text{ г/дм}^3$ [35].

На данный момент, на большинстве содовых предприятий, для очистки рассолов используются процессы на основе реакций ионного обмена, при которых происходит осаждение нежелательных примесей в виде малорастворимого осадка. Очистка рассола от осадка всегда является лимитирующей стадией приготовления рассола.

Существуют множество методов очистки рассолов с помощью ионообменных реакций. Самым простым из которых является содовый, при котором в рассол добавляют только Na_2CO_3 , осаждающий в виде труднорастворимых солей ионы Ca^{2+} и частично Mg^{2+} [23]. Так как эффективность очистки от ионов магния при этом методе очистки невелика, то в промышленных условиях он практически не используется.

Наиболее широкое распространение получил известково-содовый метод, при котором в очищаемый рассол вводят соду и известковую суспензию (известковое молоко), при этом очередность и количество вводимых реактивов зависит от количества соединений магния в рассоле [39-41]. При использовании данного метода происходит более полная очистка от ионов кальция и магния.

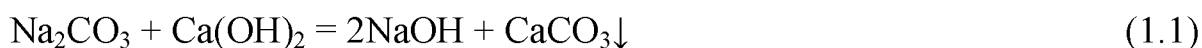
Так же известен известково-сульфатно-содовый метод, протекающий в две стадии. На первой стадии в рассол вводят сернокислый натрий и известь, при этом происходит очистка рассола от растворимых солей магния и кальция. На второй стадии рассол очищается от сульфата кальция путем карбонизации его диоксидом углерода и введением в него Na_2CO_3 [42]. Этот метод преимущественно используется в производстве пищевой соли. Для реализации

этого метода в производстве кальцинированной соды требуется дополнительное количество CO_2 , объем которого ограничен из-за использования в основном технологическом процессе.

Существенным недостатком этих способов является длительность осаждения образующихся осадков. Сложность процесса осаждения заключается в высокой дисперсности осадка. Для интенсификации процесса осветления в рассол вводят высокомолекулярные флокулянты, например полиакриламид.

На Березниковском содовом заводе для очистки рассола от ионов кальция и магния используют заранее приготовленный реактив, получаемый при смешении раствора кальцинированной соды и известкового молока [43].

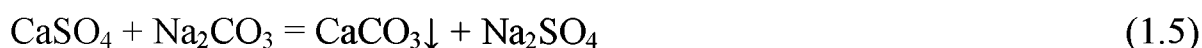
При этом протекает следующая реакция:



образовавшийся гидроксид натрия вступает в реакцию с соединениями магния:



Избыток гидрокарбоната натрия осаждает кальциевые соли по реакциям:



В результате SO_4^{2-} переходит в очищенный рассол по реакции (1.5) в концентрации эквивалентной растворимости сульфата кальция в рассоле.

На стадии регенерации аммиака при обработке фильтровой жидкости известковым молоком высокое содержание SO_4^{2-} приводит к образованию гипса и инкрустации колонной аппаратуры [37,44]. На данный момент специальной очистки рассола от сульфатов до концентраций, позволяющих исключить гипсование оборудования отделения регенерации аммиака, не производится [45, 46]. При этом проблема негативного воздействия SO_4^{2-} в производстве кальцинированной соды обсуждается достаточно давно.

Очевидно, что существует два направления решения проблемы очистки рассола от сульфатов:

1. снижение концентрации сульфатов в рассоле в процессе его получения (предварительная очистка);
2. снижение концентрации сульфатов в процессе очистки рассола.

К первому направлению относятся методы фракционного растворения галита, которые основываются на различной скорости растворения полезного компонента и нежелательных примесей. Так как сульфат кальция растворяется значительно медленнее хлорида натрия, то отношение концентраций $\text{CaSO}_4:\text{NaCl}$ в твердой соли существенно выше, чем это отношение в рассоле, образующемся при растворении соли. Таким образом, изменяя условия растворения соли, можно варьировать содержание примесей сульфатов в рассоле [35,47]. Основными влияющими на процесс факторами являются, продолжительность контакта соли с водой, интенсивность перемешивания, температура и соотношение концентраций ионов кальция и сульфата в соли. В связи с непостоянством химического состава галита, данный метод не нашел практического применения.

Известны способы [48, 49], в которых для повышения эффективности фракционного растворения хлорида натрия предлагается подача расчетных количеств осадительных реагентов (NaOH , Na_2CO_3) в воду, подаваемую на растворение соли. Реализация этого приема, очевидно, может быть затруднена вследствие быстрого зашламливания солерастворителя и частой необходимости процесса регенерации.

Известны несколько способов понижения растворимости солей, основанные на комбинации процессов охлаждения и кристаллизации [50-52]. Недостатком этих способов является сложность эксплуатации необходимого оборудования и большие теплоэнергетические затраты.

Существуют способы снижения содержания CaSO_4 в рассоле путем добавления ингибиторов растворения [38, 53-56]. Наиболее эффективными

добавками являются те, которые в качестве активной группы в своем составе содержат сульфонат-, карбоксилат-, фосфат-, сульфит-радикалы [56]. Применение даже низких концентраций добавок позволяет уменьшить содержание сернокислого кальция примерно в 1,5 раза по сравнению с растворением без добавления ингибиторов.

В промышленных условиях известен способ получения рассола с пониженным содержанием сернокислого кальция за счет добавления в воду, подаваемую на растворение соли гексаметафосфата натрия, замедляющего растворение CaSO_4 [57]. Недостатком такого способа является узкий диапазон концентраций хлорида натрия, при котором ингибиторы оказывают существенное влияние на растворимость CaSO_4 . Так при концентрации 100 г/л NaCl эффективность действия добавок невелика, потому что сульфат кальция успевает раствориться в большом объеме воды до достижения его равновесной концентрации. При содержании хлорида натрия больше 300 г/л в суспензии в большом избытке содержится твердая фаза, на которой адсорбируется ПАВ, при этом снижая стабилизирующее действие добавки [58, 59].

В способе получения очищенного рассола для уменьшения содержания сернокислого кальция в качестве реактивов, замедляющих растворение сульфата кальция, авторами [60] предлагается использовать флокулянты, а именно - полимеры лигносульфоната, сополимеры лигносульфоната и акриловой кислоты, полиакриловую кислоту, биополимеры массовая доля которых составляет от $0,1 \cdot 10^{-5} \%$ до 0,2% массы воды.

Швейцарская компания Krebs [61], разработала технологию, позволяющую снижать растворимости ангидрита в рассоле путем введения комплексного реагента, который характеризуется высокой эффективностью и приемлемыми невысокими расходами. Существенным недостатком данного предложения является высокая стоимость предлагаемой технологии.

Второе направление решения проблемы очистки рассола от сульфат-ионов и частично от кальция, в производстве кальцинированной соды представлено

реагентными методами осаждения сульфатов, методами ионного обмена и нанотехнологиями.

В работе [62-63] предлагается очистку рассола для производства соды выполнять в так называемом «горячем» режиме при 75-100 °С в три стадии. На последней стадии предусматривается удаление SO_4^{2-} из очищенного от ионов Mg и Ca рассола. Примеси сульфатов, по утверждению авторов, осаждаются из рассола в виде комплекса $5\text{CaSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Осаждение производят добавлением в очищенный рассол раствора CaCl_2 при температуре 72-80°С и молярном соотношении $\text{SO}_4^{2-}:\text{Ca}^{2+}$ не менее 0,25 при перемешивании. Минимальная остаточная концентрация иона SO_4 в рассоле, по утверждению авторов, исключает возможность образования инкрустаций в оборудовании отделения дистилляции. Однако технология предполагает значительные энергозатраты в производстве соды на подогрев рассола для очистки и последующее его охлаждение перед подачей на абсорбцию, что является существенным недостатком представленной технологии.

Существуют множество методов очистки основанных на содово-каустической обработке рассола [64-67]. Представляет интерес метод очистки рассола, включающий содово-каустическую обработку с последующим растворением образующегося осадка в HCl. Образовавшийся раствор хлорида кальция может быть использован для выделения сульфат-ионов [66, 68]. Предлагаемый способ сложен и поэтому не находит применения в промышленности.

Существует эффективный метод отделения примеси из рассола, который используется при получении хлора и едкого натра основанный на осаждении SO_4^{2-} хлоридом или карбонатом бария. В производстве кальцинированной соды данный способ не используется в связи с возможностью попадания токсичных веществ в продукцию [44].

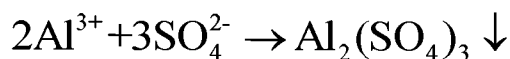
Представляет интерес способ очистки рассола основанный на реакции сульфат-ионов с хлористым кальцием, в результате реакции происходит

образование и осаждение гипса. Процесс протекает при повышенной температуре [69]. Так же, в производстве хлора, хлоропродуктов и едкого натра применяется способ регулирования содержания сульфатов в рассоле путем сброса обратного (сульфатного) рассола на стадии выпарки электролитической щелочи. Обратный рассол выводят из технологического цикла или очищают. В содовом производстве такой возможности нет.

Следующий способ очистки сульфат-ионов из водных растворов хлоридов щелочных металлов основан на очистке рассола путем взаимодействия SO_4^{2-} в кислой среде с гранулированной ионообменной смолой, несущей гидроксид циркония. В этом случае SO_4^{2-} адсорбируется на водный оксид циркония путем ионообменной реакции, далее водный оксид циркония с адсорбированными сульфат-ионами отделяется от водного раствора и диспергируется в другом водном растворе, чтобы таким образом заставить его реагировать со щелочью и выделить сульфат-ионы в водный раствор. По описанному методу адсорбция и десорбция происходят быстро и эффективно [70].

В патентной литературе описан способ выделения SO_4^{2-} из сточных вод, основанный на обработке воды смесью суспензии гидроксида кальция и низкоосновного оксихлорида алюминия [71]. Недостатком этого способа является повторное попадание в воду соединений хлора в значительных объемах и недостаточная очистка рассола от SO_4^{2-} .

Для очистки сточных вод от SO_4^{2-} так же может быть использована смесь известкового молока и высокоосновного $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ в щелочной среде [72]. Применение высокоосновного оксихлорида алюминия обеспечивает существенное снижение сульфатов и не допускает превышение по концентрации хлоридов выше допустимых значений. Данный факт можно объяснить меньшим содержанием хлора в высокоосновном ($\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$), чем в низкоосновном ($\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$) при равном количестве алюминия, являющегося осадителем SO_4 -ионов по реакции:



При протекании реакции $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ значительно снижает активность в результате полимеризации. Недостатком данного метода является длительность протекания процесса (до 16 ч) и необходимость использования большого количества реагентов. Способом устранения указанных недостатков является введение в смесь известкового молока и высокоосновного оксихлорида алюминия и небольшого количества ортофосфорной кислоты. При подкислении $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ полимерные связи разрываются, и вводимый компонент восстанавливает свою активность, что приводит уменьшению времени необходимого для протекания реакции до 30 мин вместо 15-16 часов.

Для выделения из сточных и природных вод SO_4^{2-} предложен способ постепенного выпаривания воды с последующим выделением сульфата кальция. Последний отделяют, жидкую фазу охлаждают до начала кристаллизации и осаждают мирабилит. Пульпу фильтруют, из жидкой фазы изотермически кристаллизуют хлорид натрия [73, 74].

Для очистки солевых растворов интересными являются способы, основанные на понижении растворимости солей при глубоком охлаждении [75-77]. Основным недостатком этих способов является сложность эксплуатации необходимого оборудования и большие теплоэнергетические затраты.

Существуют способы очистки, основанные на использовании высаливателей (органических растворителей). Чаще всего в качестве высаливателей используют спирты, например этанол. [78, 79]. При введении органических растворителей происходит изменение жидкой фазы раствора, что ограничивает его дальнейшее использование.

Разработан ионообменный метод отделения сульфат-ионов от растворов солей. При использовании гелеобразного соединения циркония гидратируемая гидроокись циркония находится в виде студенистого осадка. Преимуществом данного способа является возможность удаления сульфат-ионов, без использования токсичных веществ [80].

Канадская фирма BioteQ Environmental Technologies [81] разработала ионообменную технологию обработки технологических стоков путем удаления сульфатов и обессаливания (GYP-CIX Process). Преимуществом этой технологии является использование для регенерации ионообменной смолы недорогих реагентов - извести и серной кислоты вместо гидроксида натрия и соляной кислоты. Кроме того, обрабатываемые технологические стоки не требуют предварительной фильтрации. При использовании описанной технологии степень очистки от сульфатов составляет 94-97%. Технологическое решение было использовано в опытно-промышленной установке в Южной Африке для обработки минеральных стоков.

Значительными недостатками существующих способов очистки рассолов с помощью принципа ионного обмена являются невысокая скорость процесса, необходимость расходования значительных количеств реагентов на регенерацию ионитов, длительность процесса регенерации и промывки, трудности утилизации образующихся стоков [82].

Очистка растворов путем нанофильтрационного разделения на мембранах играет все более заметную роль в химической промышленности. Известны методы мембранной фильтрации, применяемые для удаления сульфата из концентрированного раствора хлорида магния. Процесс нанофильтрации проводят на пористых полимерных мембранах с отрицательным поверхностным зарядом. Реализация способа приводит к отказу от химических реагентов и снижению энергозатрат [83].

В работе зарубежных авторов [84] представлены результаты лабораторных исследований и производственных испытаний по очистке от ионов калия, брома и сульфатов сбросных маточных растворов после выпарки, образующихся в производстве высококачественной вакуумной соли. Разработана технология, по которой выделенные на мембранах сульфаты возвращаются в начало процесса на очистку рассола от ионов кальция, количество сбросных маточников при этом сокращается на 95 %. К недостаткам мембранных методов очистки можно

отнести высокую стоимость и низкую производительность мембранных установок.

Анализ научной литературы и патентно-информационных источников показал, что снижение содержания сульфата кальция в галитовом сырье, которое используется для получения рассола в производстве кальцинированной соды, является актуальной проблемой зарубежной и отечественной промышленности.

Представленные выше методы получения растворов с низким содержанием сульфата кальция основаны на удалении SO_4^{2-} и Ca^{2+} из уже приготовленных рассолов или недопущение попадания сульфата кальция в рассол при его получении.

На данный момент основным направлением совершенствования технологии очистки водно-солевой суспензии и рассола от примеси сульфата кальция является повышение эффективности процесса очистки с помощью введения поверхностно-активных веществ и реактивов в водно-солевую суспензию или уже приготовленный рассол. Основным недостатком описанных способов является необходимость использования дорогостоящих реагентов, а также необходимость их промышленного производства. Кроме того, высокое содержание сернокислого кальция в рассоле увеличивает расход реагентов необходимых для удаления примеси и приводит к снижению показателей качества конечных продуктов переработки. Поэтому целесообразно разработать способы и технологии очистки галитового сырья от примеси сульфата кальция, позволяющий повысить эффективность процесса на стадии механической (предварительной) очистки. Это существенно снизит количество вводимых в процесс реагентов и позволит оптимизировать дальнейший процесс получения кальцинированной соды.

1.3 Перспективы использования ультразвука при переработке минерального сырья

Одним из эффективных методов акустического ускорения реакционных процессов и процессов обработки в жидких и гетерогенных средах является использование упругих колебаний в ультразвуковом диапазоне частот (> 20000 колебаний в секунду) [85-86].

При распространении ультразвуковых волн в жидких и жидкодисперсных средах возникает эффект кавитации и ряд вторичных явлений, такие как акустические течения, микроударные волны, кумулятивные струйки, поверхностные эффекты, звукохимические и электрокинетические процессы, сонолюминесценция и другие. С помощью вышеперечисленных явлений достигается интенсификация технологических процессов при воздействии ультразвука [87].

На данный момент принято считать, что из всех акустических эффектов наибольший вклад в интенсификацию химико-технологических процессов вносит ультразвуковая кавитация. Под ультразвуковой кавитацией понимается образование парогазовых пузырьков при снижении давления в жидкости до давления насыщенного пара. При воздействии ультразвука даже небольшой интенсивности (от $1,5 \text{ Вт/см}^2$) в жидкости возникает переменное акустическое давление, при котором жидкость попеременно испытывает сжатие и растяжение. При этом в области разрежения образуются жидкостные разрывы (кавитационные пузырьки) заполненные газом и паром данной жидкости. Во время полупериода сжатия, кавитационный пузырек схлопывается, образуя ударную волну. При массовом схлопывании кавитационных пузырьков наблюдается эффект образования кумулятивных струек приводящих к существенному механическому воздействию на поверхность твердой фазы [88].

Возникновению кавитации в жидких и жидкодисперсных средах способствует наличие зародышей кавитации, которые представлены микропузырьками газа или твердыми частицами. На поверхностях твердых

частиц всегда существуют концентраторы напряжений в виде дефектов поверхности, на которых появляются зародыши кавитации. Под действием интенсивного ультразвукового воздействия на гетерогенную среду с несущей жидкой фазой наблюдается явление капиллярности, приводящее к увеличению скорости и глубины поступления жидкости в капиллярные каналы твердых частиц. Явление капиллярности, вызванное ультразвуком, основывается на ударном действии кумулятивных струй и давлении, возникающем при схлопывании кавитационных пузырьков вблизи выхода капилляра на поверхность. Так же пузырьки жидкости проникают в поры и трещины, где при схлопывании приводят к мощному ударному воздействию, способствующему дополнительному разрушению материалов [89-91].

Под акустическими течениями понимаются перемещения газовой или жидкой среды при распространении ультразвуковых волн. Скорость акустических течений зависит от вязкости среды, а так же частоты и интенсивности ультразвука. Эффект акустических течений используется для интенсификации массообменных процессов в гетерогенных средах, например при ультразвуковой очистке твердых тел в жидких средах [92].

Ультразвуковая кавитация сопровождается и другими физико-химическими явлениями. Так, в момент схлопывания пузырька наблюдается слабое свечение, причинами которого является нагрев газа в пузырьке до температуры выше 100°C и дальнейшее его схлопывание при высоком давлении. Это приводит к возникновению эффекта сонолюминесценции (свечения жидкости). Яркость свечения зависит от количества газа в пузырьках, поэтому свечение жидкости слабо и становится заметным только при низком освещении [93-94].

Под действием кавитации так же могут наблюдаться и специфические процессы, например, звукохимические реакции, протекание которых без ультразвука маловероятно. В их основе лежит механизм разрыва химических связей. Поэтому, ультразвуковая кавитация может приводить к активации химической реакции. Свечение жидкости и химические реакции, протекающие

под действием ультразвука, являются связанными процессами и могут оказывать взаимное влияние, но также они могут протекать независимо друг от друга [86]. Кроме того, в результате ультразвукового воздействия в жидкости могут возникнуть поверхностные электрические явления в виде краткосрочных импульсов. Их причинами являются отрицательно заряженные кавитационные пузырьки [94]. Также есть вероятность протекания электрокинетических явлений, проявляющихся в направленном движении заряженных частиц. Такие явления наблюдаются в жидкодисперсных средах и основаны на повышении подвижности носителей заряда. Это приводит к направленному движению одной фазы относительно другой в направлении от излучателя под действием давления ультразвуковых волн [95].

В последнее время в нашей стране и за рубежом проводится множество исследований направленных на изучения возможности использования ультразвуковой кавитации для повышения эффективности физико-химических процессов. При этом современные ультразвуковые технологии позволяют создавать новые и повышать эффективность существующих технологических процессов.

Согласно классификации, предложенной В.Н. Хмелевым и соавторами в работе [96] все процессы, реализуемые при помощи ультразвука, можно разделить на три основные категории (рисунок 1.1). В зависимости от состояния обрабатываемой среды процессы можно разделить на процессы, протекающие в жидких и газообразных средах, а так же твердых (термопластичных) материалах. Для химико-технологических процессов наибольший интерес представляет использование ультразвука для интенсификации процессов в жидких и жидкодисперсных средах.

Применение ультразвуковых технологий



Рисунок 1.1 – Классификация технологий, для интенсификации которых применяется ультразвук

Удаление поверхностных загрязнений. Для повышения эффективности процессов обогащения минерального сырья и переработки вторичных минеральных ресурсов перспективными являются способы подготовки и предварительной очистки рудного и техногенного сырья. Эти способы преимущественно основаны на процессах очистки поверхности частиц, вскрытии трещин и разрушении сростков и агломератов. Кавитационное воздействие, происходящее в гетерогенной среде с несущей жидкой фазой,

усиливается на границе раздела жидкость – твердое. Поэтому ультразвуковая обработка представляет особый интерес при обогащении минерального и техногенного сырья. [97].

Еще в 40-х годах XX века V. Peterson провел исследования по использованию ультразвука для очистки поверхности минералов [98]. В этих исследованиях автор изучал механизмы разрушения акустическим полем поверхности частиц сульфидных минералов. Ультразвуковое воздействие на пульпы проводилось в присутствии флотореагентов и непосредственно в процессе обогащения. В результате исследований установлено, что в преимущественном количестве случаев предварительная обработка свинцовых и медных руд повышает извлечение полезного компонента в концентраты. Кроме того, при воздействии ультразвука повышается флотационная способность минералов, что приводит к уменьшению количества используемых собирателей.

Исследования V. Peterson не нашли в тот момент промышленного применения ввиду отсутствия технологий позволяющих использовать ультразвуковое воздействие в промышленных объемах. На данный момент существует ультразвуковое технологическое оборудование, основанное на пьезокерамических излучателях, а также генераторы, позволяющие обеспечить требуемые параметры обработки. Это снижает затраты и повышает надежность ультразвукового оборудования при эксплуатации [99].

При обогащении полезных ископаемых и переработке вторичного минерального сырья возникает потребность в усовершенствовании и интенсификации процессов очистки сырья от поверхностных образований, это происходит из-за постоянно снижающего качества сырья и повышения требований к чистоте получаемых продуктов. Существующие способы очистки основаны на разрушении и отделении минеральных поверхностных загрязнений, шламистых покрытий и пленок механическими методами (селективное разрушение, механическая оттирка и т.д.) [100]. При этом необходимо учитывать, что прочность связей между первичными агрегатами сырья и

поверхностными образованиями могут быть значительными, поэтому использование существующих методов очистки не всегда обеспечивает требуемую степень очистки.

Необходимость снижения потерь полезных компонентов и повышение требований к качеству получаемых продуктов приводит к необходимости совершенствования как технологий предварительной очистки сырья, так и режимов, используемых этими технологиями. В таких условиях, использование ультразвуковых технологий может привести к положительному технологическому эффекту.

Институтом «Уралмехобр» проводились исследования по ультразвуковому воздействию на водные минеральные суспензии. Эти исследования были направлены на изучение возможности очистки различных минералов от поверхностных загрязнений. Установлена перспективность использования ультразвуковой обработки для интенсификации процесса очистки минерального сырья от оксидов железа [101].

В работе [102] представлена технология очистки поверхности частиц кварцевых песков от окислов железа. Применяемая ранее технология механической оттирки песков не позволяла добиться полного удаления оксидов, даже при продолжительности процесса 30-40 мин. Использование ультразвукового воздействия с частотой 20 кГц и интенсивностью 3 Вт/см² позволила сократить продолжительность обработки до 2-5 минут, и значительно повысить эффективность очистки песков от оксидов. Так же изучению возможности удаления примесей с поверхности частиц кварцевого песка посвящена работа представленная в [105]. Исследования проводились на хвостах обогащения (кварцевых песках) Верхнеднепровского горно-металлургического комбината. Наиболее показательные результаты получены при обработке пульпы высокой плотности. Длительность ультразвукового воздействия в сравнении с механической оттиркой существенно уменьшилась и составила не более 3-х минут. Использование дополнительного подогрева пульпы, обеспечило

снижение содержания железа в получаемом продукте с 0,2 до 0,06-0,08 %.

На кафедре химических технологий ПНИПУ проводились исследования, направленные на установление возможности использования ультразвука для обработки водно-солевых суспензий сильвинитовой руды. Авторами установлено, что ультразвук повышает степень отделения нерастворимого остатка в 2-4 раза и увеличивает эффективность его удаления на 20-38% по сравнению с механическим обесшламливанием [103, 104].

Ультразвуковые технологии так же используются для очистки природных алмазов. На поверхности и в трещинах алмазных кристаллов часто присутствуют загрязнения, образующиеся в результате осаждения из расплавных и флюидных фаз различных минералов и битумов, причем эти загрязнения могут иметь переслаивающийся характер. Наличие поверхностных образований на кристаллах алмазов усложняет классификацию сырья по цвету и дефектности. Ультразвуковая обработка алмазосодержащего сырья продолжительностью 1-2 минуты при интенсивности 3-7,5 Вт/см² в диапазоне частот 22-130 кГц обеспечивает поддержание внутри кавитационного режима в шламовых образованиях, при этом происходит интенсивное удаление шламистых образований с поверхности алмазов [105].

Селективное разделение минерального и техногенного сырья. Для рациональной организации процесса обогащения руды на начальном этапе необходимо обеспечить оптимальную степень раскрытия зерен полезного компонента, освободить их от поверхностных и межзерновых примесей. При этом примеси нежелательных минералов могут находиться в руде в виде тонких прослоев между слоями полезного компонента, локализоваться в межзерновом пространстве и/или присутствовать в виде вкраплений внутри зерен. Поэтому для полного отделения примесных включений требуется измельчение руды до размеров зерна примеси, что приводит к большим энергозатратам и существенным потерям ценного компонента. Для каждого вида руды опытным путем установлена оптимальная степень раскрытия, при которой дальнейшее

измельчение нецелесообразно. При использовании ультразвуковой обработки минеральных пульп существенно повышается эффективность механических способов очистки сырья от примесей без значительного дополнительного измельчения. Конечно же, для получения требуемого эффекта необходим подбор оптимальных параметров ультразвуковой обработки и длительности её воздействия [106].

М.Н. Литвиновой и соавторами [107] проведены исследования по селективному разделению труднообогатимой золотосодержащей руды с применением ультразвука и реагентов. Акустическое воздействие проводилось при частоте 19,5 кГц с мощностью 8 Вт. Авторами установлена возможность интенсификации процесса разделения за счет использования ультразвуковой обработки и ПАВ.

Измельчение и диспергирование минерального и техногенного сырья. Одним из перспективных направлений использования ультразвука является измельчение твердой фазы суспензий. Исследования многих авторов показали, что этот процесс так же происходит за счет кавитации [108-111]. Наиболее интенсивное диспергирование проявляется при низкочастотной ультразвуковой обработке (18-22 кГц). Это объясняется тем, что интенсивность ультразвука, а значит и порог кавитации, прямо пропорциональны частоте ультразвука.

Под действием ультразвука наиболее просто диспергируются осадочные породы, такие как глина, глауконит, мергель и т.д. [112] Это связано, прежде всего, со слоистой и пористой структурой этих минералов.

При разрушении трудноизмельчаемых минералов используется чередование ультразвукового воздействия и механической обработки на измельчаемую руду. Комбинированный способ диспергирования слабо измельчаемых материалов приводит к накоплению микротрещин и последующему разрушению минерала по этим микротрещинам. В работе [114] установлено, что использовании комбинированного способа в 2-3 раза уменьшает продолжительность измельчения и в 1,5-2 раза снижает энергозатраты.

При изучении процесса цианирования золота в присутствии ультразвука [115] наблюдается положительный эффект от ультразвуковой обработки при повышенном статическом давлении. Установлены зависимости степени кавитационного разрушения от амплитуды колебаний излучателя и статического давления.

В работе Ф.А. Бронина [115] показано, что диспергирование в жидкой среде при повышенном статическом давлении хрома и тугоплавких окислов обеспечивает получение ультратонких порошков.

Ультразвуковая активация пульпы перед обогащением. Одним из направлений использования ультразвука в процессе обогащения полезных ископаемых является активации минеральных пульп непосредственно перед процессом обогащения. Под ультразвуковой активацией пульпы понимается безреагентное воздействие на структуру и свойства пульпы, которое позволяет улучшить свойства обрабатываемых материалов, а также ускорить последующие технологические процессы и оптимизировать их параметры. Ультразвуковая активация способствует деструкции поверхностных минеральных образований перед непосредственным процессом флотационного обогащения. Применение ультразвука является эффективным, так как в результате акустического воздействия в одних случаях сокращается продолжительность процесса флотации, а в других – уменьшается расход реагентов и повышается флотационная способность минералов.

Институтом геологоразведки цветных и благородных металлов (ЦНИГРИ) проводились исследования по влиянию ультразвука на извлечение золота из руд. Для проведения исследований применялись ультразвуковые установки компании «Александра-Плюс». Установлено, что за счёт дополнительного вскрытия зерен руды, а также интенсификации процесса растворения золота при цианировании на 24% увеличилось извлечение золота [116]. Так же в ЦНИГРИ проведены исследования по влиянию ультразвука на процесс переработки техногенного золотосодержащего сырья [117] По результатам проведенных исследований

доказана эффективность применения ультразвука для повышения показателей извлечения золота при цианидном выщелачивании золотосодержащего сырья.

Использование ультразвука для активации пульпы титано-циркониевых песков описано К.С. Акоповой и другими авторами в работах [118-120]. В результате исследований установлено, что кратковременное воздействие низкочастотного ультразвука интенсивностью $3,8 \text{ Вт/см}^2$ интенсифицирует процесс флотации исследованных минералов, а также значительно (3-15 раз) снижает расход флотоагентов.

Научно-исследовательским институтом «ГИНЦВЕТМЕТ» при участии компании «Александра-Плюс» выполнены исследования по влиянию ультразвука на смеси порошка химически чистого золота и пирита. Установлена зависимость между флотируемостью компонентов смеси и продолжительностью воздействия ультразвука. Обнаружено, что ультразвуковая обработка приводит к разрушению адсорбционного слоя реагента-собирателя на поверхности минералов. При этом флотационная способность минералов значительно снижается. Также отмечено, что эффективность ультразвуковой обработки зависит не только от параметров ультразвукового воздействия, но и от вида минерала. Это дает возможность использовать данный метод для селективной флотации [121]. Однако при ультразвуковой обработке несulfидных минералов, таких как барит, кальцит и других выяснилось, что их флотоактивность сохраняется даже при длительном «озвучивании» [122].

В работе [123] изучено влияние ультразвукового воздействия на процесс флотации карбонатно-флюоритовых руд. Ультразвуковой обработке с частотой 60 кГц подвергалась жидкая фаза пульпы. Установлено, что при ультразвуковом воздействии в доводочно-перечистных операциях возрастает селективность раскрытия минералов. При этом количество технологических операций в процессе переработки флюоритовых руд уменьшается, а извлечение полезного компонента возрастает на 7,9-9,5%.

В исследовании [124] проведены эксперименты по интенсификации флотационного разделения сульфидных минералов горизонта Меренского (Южная Африка) под воздействием ультразвука. Авторами изучены параметры предварительной ультразвуковой обработки (крупность размола, соотношение Ж:Т, температура пульпы, давление, частота и амплитуда ультразвука) влияющие на эффективность дальнейшего процесса флотации. Установлено, что после ультразвуковой обработки значительно возрастает флотационная способность сульфидов, при этом на силикаты ультразвук оказывает депрессирующее действие. Также отмечено, что предварительное «озвучивание» пульпы сокращается расход реагентов и интенсифицирует процесс флотации.

Таким образом, анализ научной литературы по теме исследования показал, что практическому применению ультразвуковых технологий посвящено большое количество отечественных и зарубежных работ. Интенсификация технологических процессов в гетерогенных средах с несущей жидкой фазой является одним из наиболее перспективных методов повышения эффективности процессов при переработке техногенного и рудного сырья в виде пульпы. Физические эффекты, наблюдаемые в жидкодисперсных средах под воздействием ультразвука, можно использовать для управления процессами переработки различных видов минерального сырья.

Промышленные ультразвуковые технологии. На данный момент во многих странах, в том числе и России, выпускается большое количество различного ультразвукового технологического оборудования, предназначенного для обработки в кавитационном режиме жидких и жидкодисперсных сред [125-128].

В зависимости от способа генерации ультразвуковых колебаний ультразвуковые излучатели можно разделить на две группы [96, 129]. К первой группе относятся излучатели, колебания в которых возбуждаются при столкновении потока газа или струи жидкости с препятствием, установленным на пути потока. Такие излучатели называются механическими. К преимуществам

использования таких устройств можно отнести простоту и надежность конструкции. К недостаткам можно отнести невысокий КПД, немонохроматичный спектр частот и трудность получения ультразвука высокой интенсивности в жидких средах [130].

Ко второй группе относятся электромеханические устройства, использующие двойное преобразование энергии. Эти устройства имеют следующий механизм действия: к преобразователю подводится электрическая энергия, которая частично преобразуется в энергию колебаний механической системы и за счёт колебаний механической системы в среде создаётся ультразвуковое поле. Наиболее часто используются устройства на основе магнитострикционных и пьезоэлектрических преобразователей [96,130].

Действие магнитострикционных ультразвуковых преобразователей, основано на явлении магнитострикции, то есть на том, что некоторые сплавы содержащие железо, никель или кобальт могут деформироваться (изменять линейные размеры) в магнитном поле. Магнитострикционные преобразователи отличаются низким электрическим сопротивлением, поэтому для получения большой мощности не требуются высокие напряжения. Магнитострикционные преобразователи могут генерировать звуковые колебания частотой от 5 до 150 кГц. При этом они обладают высокой механической прочностью и незначительной чувствительностью к изменению температур, что позволяет их использовать в теплообменном оборудовании. К недостаткам магнитострикционных преобразователей можно отнести необходимость постоянного использования системы охлаждения в процессе работы преобразователя [131-133].

Наибольшее распространение получили пьезоэлектрические преобразователи. Работа таких преобразователей основана на обратном пьезоэлектрическом эффекте, т.е. на способности некоторых материалов при воздействии переменного электрического напряжения высокой частоты деформироваться, то есть сжиматься и расширяться, так что вокруг

пьезоматериала возникает высокочастотное изменение давления, что и приводит к возникновению ультразвука. Основными материалами для производства пьезоэлементов являются кварц, турмалин и искусственный материал – цирконат титанат свинца [132].

Для использования ультразвукового воздействия на жидкие и жидкодисперсные среды применяются ультразвуковые технологические аппараты, которые представляют собой сложную систему блоков и элементов (рисунок 1.2) [96, 134]. Ультразвуковые аппараты для воздействия на жидкие и жидкодисперсные среды можно разделить на следующие группы:

- ультразвуковые ванны;
- ультразвуковые аппараты проточного типа;
- ультразвуковые аппараты колонного типа;
- модульные ультразвуковые излучатели, устанавливаемые в действующее технологическое оборудование.

Ультразвуковая ванна представляет собой специальное устройство для ультразвуковой обработки в кавитационном режиме среды налитой в ванну. Такие ванны чаще всего применяются для очистки предметов (инструменты, изделия, фильтроэлементы) в моющих растворах (технологические моющие средства, растворители и т.д.). Кроме очистки ультразвуковые ванны используются для интенсификации физико-химических процессов в жидких и жидкодисперсионных средах (перемешивание, растворение, эмульгирование и т.д.) [135, 136].

Ультразвуковые аппараты проточного и колонного типа применяются для воздействия на жидкие и дисперсные среды. Основной рабочей частью установки является конструкция в виде трубы, к наружной части которой прикреплены пьезокерамические ультразвуковые преобразователи. Внутри аппарата располагаются рабочие инструменты для ввода ультразвука в среду в зависимости от предназначения установки [137].

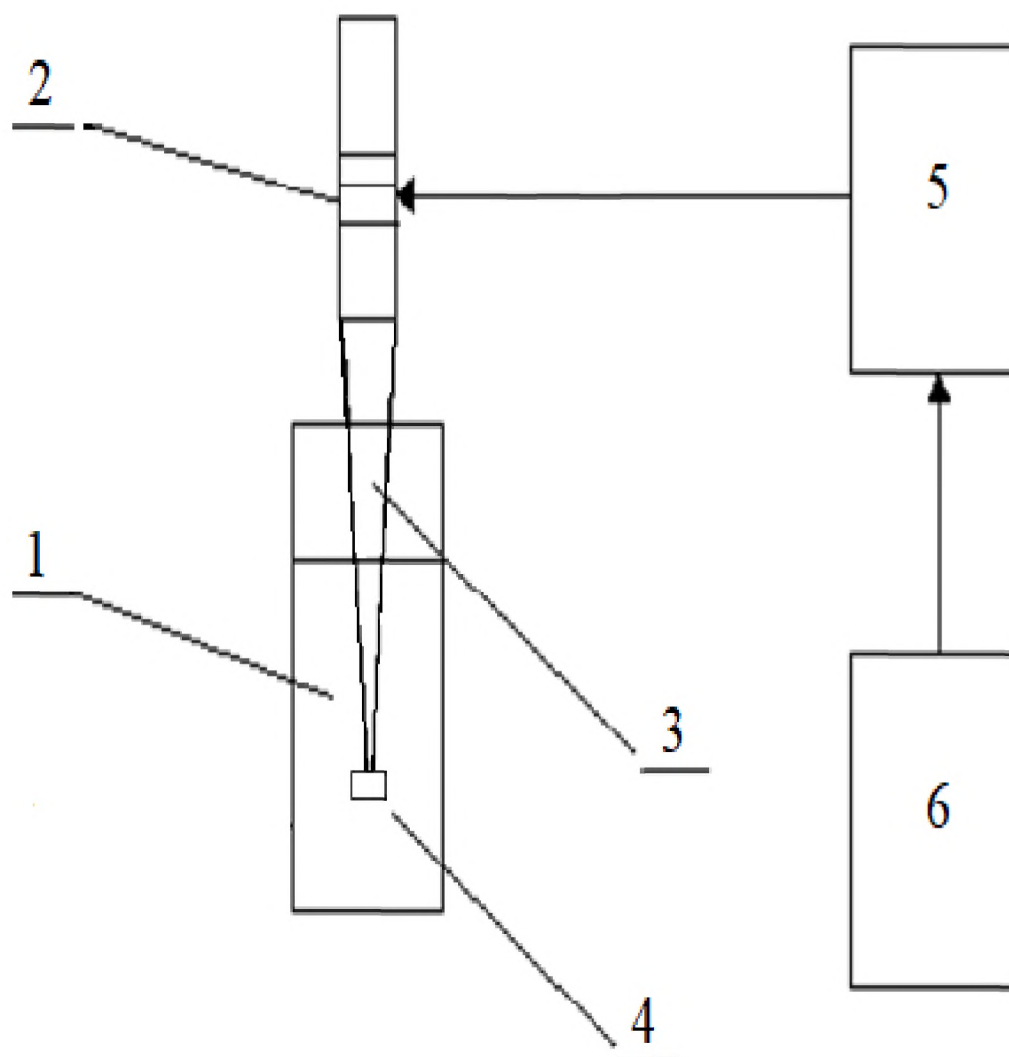


Рисунок 1.2 – Схема аппарата для обработки ультразвуком жидких и гетерогенных сред: 1 – емкость, в которой находится обрабатываемая среда; 2 – электромеханический преобразователь; 3 – концентратор ультразвуковых колебаний; 4 – преобразователь для ввода ультразвука в обрабатываемую среду; 5 – генератор тока высокой частоты; 6 – автоматизированная система контроля

В проточных установках ультразвуком обрабатывают протекающую в трубном пространстве жидкость. Чаще всего это используется для ускорения физико-химических процессов протекающих в среде. Так же такие установки нашли применение в технологиях по обеззараживанию жидкостей. Для этого установки дооснащают ультрафиолетовыми излучателями. Ультразвук в этом

случае имеет второстепенное значение и используется для диспергации скоплений микроорганизмов, кроме этого ультразвук обеспечивает чистоту кварцевых стекол и сохраняет их прозрачность [138].

В колонных установках происходит обработка пульп высокой плотности и сыпучих материалов, которые загружаются в верхнюю часть колонны. Рабочая жидкость (вода, растворы обрабатываемых веществ, растворы кислот и др.) противотоком подается снизу. Пульпа или сыпучее вещество постепенно движется вниз и смешивается с рабочей жидкостью. Ультразвуковая обработка интенсифицирует действие рабочей жидкости и обеспечивает более быстрое и полное протекание процессов [139].

Наиболее удобными являются модульные ультразвуковые системы. Они могут устанавливаться в уже действующее технологическое оборудование. Существуют ситуации, когда требуется модернизация уже действующего оборудования или замена недостаточно мощных или технологически устаревших ультразвуковых установок на более совершенные. Тогда наиболее удобным является использование встраиваемых или погружных ультразвуковых блоков.

Встраиваемые блоки жёстко крепятся в нужном месте на дне или стенке ёмкости через специально прорезанные для этого отверстия. Погружные блоки размещаются в ёмкости на опоре. При этом они могут перемещаться по объёму жидкости и извлекаться из ёмкости при производственной необходимости. Модульные установки могут использоваться для ультразвуковой очистки и ускорения физико-химических процессов в жидкодисперсных средах: дезинтеграции и диспергирования минеральных и техногенных материалов, растворения, перемешивания, экстракции, дегазации и т.д. Они позволяют использовать обычное ёмкостное оборудование как ультразвуковые ванны [140].

Ультразвуковые модули представляют собой герметичные конструкции из нержавеющей стали практически любой требуемой формы со встроенными в него пьезокерамическими ультразвуковыми преобразователями. Конкретная

конструкция, мощность и частота ультразвука подбираются исходя из технологических задач.

Таким образом, анализ состояния существующей ультразвуковой аппаратуры, применяемой для кавитационной обработки жидкой и жидкодисперсной среды, позволяет сделать вывод об успешном использовании ультразвуковых технологий в промышленности.

Выводы по главе 1

Анализ литературных данных и патентно-информационные исследования показали, что снижение содержания сульфата кальция в галитовых отходах является актуальной проблемой зарубежных и отечественных химических предприятий. Раствор хлорида натрия с низким содержанием сульфата кальция можно получить двумя путями. Первый путь предусматривает удаление сульфата кальция из уже приготовленного раствора. Второй путь направлен на предотвращение загрязнения раствора при его приготовлении. На данный момент основным направлением совершенствования технологии очистки рассолов от примеси сульфата кальция является повышение эффективности процесса очистки с помощью введения поверхностно-активных веществ и реактивов при приготовлении рассола. К значительным недостаткам этого направления относится использование дорогостоящих реагентов и необходимость их промышленного производства. Так же стоит отметить, что при высоком содержании CaSO_4 в рассоле увеличивается расход реагентов, что снижает показатели качества получаемых продуктов переработки и увеличивает его себестоимость.

Поскольку стоимость галитового сырья невысока, то увеличение количества вводимых реагентов является нецелесообразным. Совершенствование технологии удаления примесей из галитовых отходов сопровождается усложнением технологической схемы по причине увеличения количества стадий, проводимых непосредственно перед использованием сырья. Все это

ведет к повышению себестоимости получаемых продуктов. Поэтому целесообразно разработать способ очистки галитовых отходов от сульфата кальция, позволяющий повысить эффективность процесса на стадии механической очистки, что существенно снизит количество вводимых в процесс реагентов и позволит оптимизировать дальнейший процесс рассолоочистки.

Интенсифицировать исследуемые процессы можно за счет использования мощного ультразвукового воздействия, которое может привести к улучшению качественных показателей [89-92, 96, 98-121]. Положительный опыт, полученный на кафедре химических технологий ПНИПУ [103,104], говорит о перспективности использования ультразвука при воздействии на солевые минеральные суспензии в процессе обогащения. Однако, данные по использованию ультразвукового воздействия для очистки техногенных и минеральных галитов от примесей сульфата кальция в научной и патентной литературе отсутствуют.

В связи с вышеизложенным, цель работы заключается в разработке эффективной технологии ультразвуковой очистки галитовых отходов от примесей сульфата кальция до остаточной концентрации менее 0,55%.

Основные задачи исследований:

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

2. Оценить влияние ультразвуковых параметров (интенсивности, амплитуды УЗ-колебаний, длительность 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%.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Методы анализа химического состава галитовых отходов

Для получения рассола и технической поваренной соли в качестве сырья используются твердые солевые отходы калийной промышленности. Объектом исследований являлись отходы ПАО «Уралкалий», образующиеся как побочный продукт при флотационном и галургическом обогащении сильвинита. Состав галитовых отходов сложен и нестабилен, они представляют собой сложную механическую смесь, состоящую из хлоридов натрия, калия и магния с примесями сернокислого кальция и нерастворимых минералов. Поэтому содержание каждого из компонентов определяется последовательной количественной оценкой фактического содержания каждого компонента.

Содержание влаги и нерастворимого в воде остатка определяли гравиметрическим методом. Для определения количества влаги использовали метод высушивания до постоянной массы. Навеску отходов массой около 15 грамм, взвешенную до четвертого десятичного знака, высушивали в сушильном шкафу в течение 3 часов при температуре (105 ± 5) °С. По окончании сушки пробу помещали в эксикатор, выдерживали 30 минут и повторно взвешивали. Массовую долю влаги определяли как отношение массы убывшей влаги к массе пробы до высушивания, выраженного в процентах.

Массовую долю нерастворимого в воде остатка (Н.О.) определяли согласно ГОСТ Р 54345-2011 «Соль поваренная пищевая. Определение массовой доли нерастворимого в воде остатка гравиметрическим методом». Около 10 грамм сырья взвешивали с записью результата взвешивания в граммах 0,0001, пересыпали в стакан объемом 400 см³. Цилиндром добавлялось от 150 до 200 см³ горячей дистиллированной воды. Стакан помещали на кипящую баню, покрывали стеклом и оставляли на 30 минут. Далее раствор охлаждали до температуры (20 ± 5) °С и фильтровали в мерную колбу вместимостью 500 см³ при помощи воронки через фильтрующий фильтр с тиглем. Осадок на фильтре промывали горячей дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион

хлора. Объем используемой для промыва воды составлял не менее 350 см³. Дальнейшее высушивание нерастворимого в воде остатка проводили по методике описанной выше. Массовую долю нерастворимого остатка определяли как отношение массы сухого нерастворимого остатка к начальной массе пробы, выраженной в процентах.

Содержание хлорида калия определяли пламенно-фотометрическим методом анализа согласно ГОСТ 20851.3-93 «Удобрения минеральные. Методы определения массовой доли калия». Суть метода заключается в сравнении интенсивности излучения спектральных линий калия, образующихся в пламени при введении в него анализируемых растворов и растворов сравнения. При фотометрии оценивали наиболее интенсивные характеристические полосы калия 766,5 и 769,9 нм, при этом интенсивность излучения волны, пропорциональна концентрации калия в пробе.

Содержание хлорида магния определяли согласно ГОСТ Р 54352-2011 по массовой доле соли магния с помощью комплексометрического метода, в основе которого лежит свойство ионов магния количественно вступать в реакцию с комплексоном (трилон Б) с образованием прочных, растворимых в воде, бесцветных внутрикомплексных соединений. Высушивание нерастворимого в воде остатка проводили по методике описанной выше. Затем рассчитывали концентрацию магния в процентах и далее находили массовую долю хлорида натрия.

Количество сульфата кальция в пробе определяли по содержанию сульфат-ионов гравиметрическим методом, основанном на взаимодействии сульфат-иона с ионом бария, с образованием труднорастворимого мелкокристаллического осадка BaCl₂, с последующим прокаливанием осадка в муфельной печи при температуре (800 ± 5) °С и взвешивании прокаленного осадка на аналитических весах, с перерасчетом на сульфат кальция.

Содержание хлорида натрия определяли расчетным методом, как разницу между первоначальной массой образца и массой всех определенных в нем компонентов.

Усредненный химический состав твердых галитовых отходов представлен в таблице 2.1

Таблица 2.1 – Усредненный химический состав карьерной соли и галитового отвала

Наименование производства	Вид сырья	Массовая доля компонентов, %				
		KCl	NaCl	H ₂ O	MgCl ₂	CaSO ₄
БКПРУ-1 (галургическое обогащение)	карьерная соль	0,2	95,9	1,0	0,06	2,7
СКРУ-1 (галургическое обогащение)	галитовый отвал	1,5	95,1	1,2	0,07	2,1
БКПРУ-3 (флотационное обогащение)	галитовый отвал	1,8	94,6	1,3	0,12	2,1
БКПРУ-3 (флотационное обогащение)	карьерная соль	1,7	94,2	1,4	0,10	2,3
БКПРУ-4 (галургическое обогащение)	галитовый отвал	1,6	93,6	1,7	0,11	2,6
БКПРУ-4 (галургическое обогащение)	карьерная соль	1,4	93,2	1,8	0,08	2,7

При проведении исследований для приготовления насыщенных растворов использовали карьерную соль или галитовый отвал.

2.2. Методика проведения экспериментов по очистке галитовых отходов от примеси сульфата кальция с использованием ультразвукового воздействия

На рисунке 2.1 представлена установка для ультразвуковой обработки водно-солевых суспензий галитовых отходов.

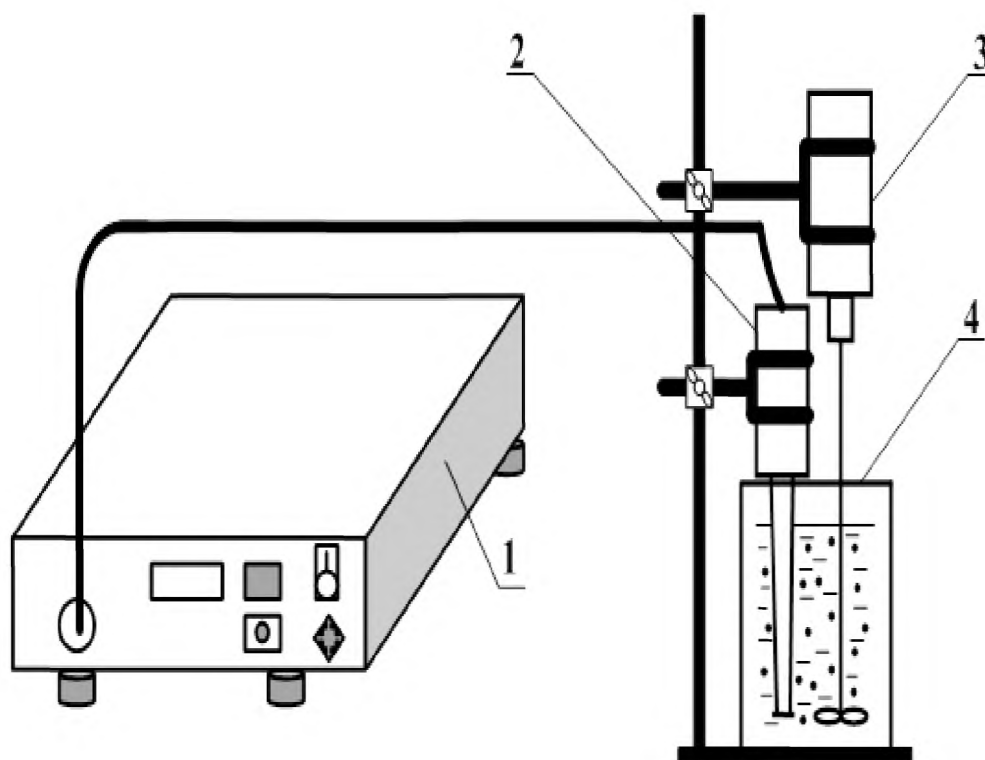


Рисунок 2.1 – Лабораторная установка для обработки суспензии ультразвуком:
1 - ультразвуковой генератор; 2 – преобразователь с волноводом-концентратором;
3 - мешалка с регулируемым числом оборотов; 4 – лабораторный стакан

Ультразвуковому воздействию подвергали суспензию галитовых отходов с размерами частиц менее 0,8 мм. Жидкой фазой служили насыщенный при 25°C раствор соответствующих галитовых отходов.

Источником ультразвуковых колебаний служила ультразвуковая лабораторная установка ИЛ 100-6/1 состоящая из генератора ультразвука (1) с

ультразвукового преобразователя с волноводом-концентратором (2). Номинальная рабочая частота установки составляла $22 \pm 10\%$ кГц, выходная мощностью 1500 Вт с последовательным изменением мощности 50%, 75%, 100% от номинальной. Различную амплитуду ультразвуковых колебаний в исследуемых жидкостях получали с помощью смены волноводов-излучателей, входящих в комплект лабораторной установки, коэффициент усиления 1:0.5, 1:1 и 1:2 (амплитуда колебания 0 до 80 мкм).

Расчет интенсивности ультразвукового воздействия проводили по формуле:

$$I = \frac{W_{ак.}}{S_{изл.}}, \quad (2.1)$$

где $W_{ак.}$ – ультразвуковая мощность установки (Вт), $S_{изл.}$ – площадь излучателя (см^2).

При проведении опытов величину критерия Рейнольдса изменяли в диапазоне $4900 < Re < 7500$. Продолжительность ультразвукового воздействия изменялась от 120 до 480 с. Соотношение жидкой и твердой фазы (Ж:Т) варьировали от 3:1 до 7:1.

По окончании ультразвуковой обработки жидкость над осадком декантировали. Оставшуюся твердую фазу высушивали и анализировали на содержание CaSO_4 . Для контрольных экспериментов использовали гидромеханическую обработку проб твердых галитовых отходов соли без ультразвукового воздействия.

2.3. Методика выполнения рентгенофазового анализа

Рентгенофазовый анализ (РФА) - это метод идентификации кристаллических фаз, основанный на определении вещества в анализируемой пробе по набору его межплоскостных расстояний и относительным интенсивностям соответствующих рефлексов на рентгенограмме в сравнении с табличными эталонными значениями [141]. Анализ образцов галитового отвала и карьерной соли проводили при

помощи порошкового рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (рисунок 2.2.). Весь контроль за работой оборудования осуществляли посредством компьютера.



Рисунок 2.2 - Порошковый рентгеновский дифрактометр XRD-7000S, Shimadzu Corporation, Япония

Математическую обработку рентгенограмм производили с применением программы «XRD 6000/7000 Ver. 5.21», функциональные возможности которой представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 - Характеристики программного обеспечения «XRD 6000/7000 Ver. 5.21»

Основная обработка данных	Сглаживание
	Вычитание фона
	Отделение $K\alpha_2$ составляющей излучения
	Поиск пиков
	Корректировка систематической ошибки
Качественный анализ	Автоматический поиск с использованием пользовательской базы данных, опциональной базы данных ICDD PDF-4+ 2012.

Сканирование проводилось в диапазонах углов сканирования 10-30 и 35-80 градусов. Выбор данных диапазонов углов сканирования объясняется тем, что для хлористого натрия основной пик попадает в диапазон углов 2θ равный 30-35 градусам. Основной пик, характерный для NaCl, имеет большую интенсивность, при этом фазы примесей могут не зафиксироваться на рентгенограмме, чтобы устранить влияния данного факта были выбраны два диапазона сканирования, в которые не попадает основной пик хлорида натрия.

Условия проведения анализа (сканирования образцов на дифрактометре) представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3. – Параметры проведения анализа образца

Диапазон угла сканирования 2θ , град.	Рентгеновская трубка	Напряжение трубки, КВ	Ток трубки, мА	Скорость сканирования, град/мин	Шаг сканирования, град	Щели		
						DS, град	SS, град	RS, мм
от 10 до 30 от 35 до 80	Cu	30	30	1	0,01	1	1	0,15

2.4. Методика определения гранулометрического состава галитовых отходов

Гранулометрический состав галитовых отходов определяли по суммарному содержанию в них частиц различной крупности, выраженных в процентах по отношению к массе пробы, взятой для анализа. При проведении исследований использовали два способа ситового анализа: сухой рассев (рассев продукта в сухом состоянии) и мокрый рассев (просеивание в стоячей воде).

Сухой рассев. Определение гранулометрического состава отходов проводили ситовым методом. Для определения фракционного состава использовали

виброгрохот ПЭ-6800 (рисунок 2.3) с возвратно-поступательными винтовыми колебаниями с частотой 40 Гц.

Анализу подвергали образцы «влажного» сырья (с производственной влажностью). Сита устанавливали снизу вверх в порядке увеличения размера отверстий сит. Чтобы добиться полного разделения кристаллов по фракциям рассев производили в течение двенадцати минут. Далее полученные фракции взвешивали на аналитических весах с записью результата до третьего знака. Кристаллы, оставшиеся в ячейках сита, объединяли с остатком, согласно методике представленной в ГОСТ 21560.1-82. «Удобрения минеральные. Метод определения гранулометрического состава».

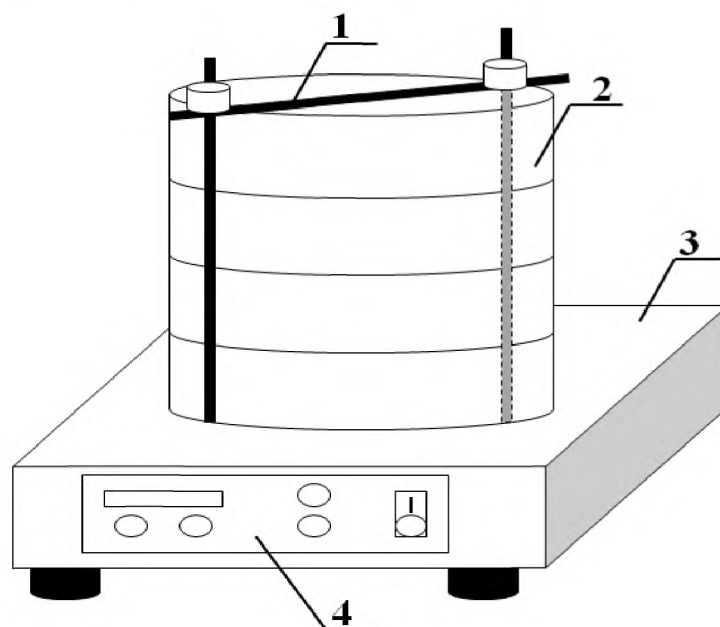


Рисунок 2.3 – Схема устройства для фракционного анализа:

1 – устройство крепления сит; 2 – комплект сит;

3 – виброгрохот; 4 - панель управления

Мокрый рассев. Галитовые отходы, высушенные до постоянной массы при температуре 50°C , взвешивали, после чего помещали на сито с наиболее крупным размером ячейки и погружали в насыщенный и отфильтрованный рассол тех же отходов. Просев на каждом сите осуществляли в течение 5 минут, после чего подситный продукт вместе с рассолом переливали на сито с меньшим размером

ячейки, а надситную фракцию высушивали до постоянной массы, взвешивали и определяли ее процентное содержание, принимая за 100% массу взятого для анализа сырья.

2.5. Методика исследования структуры поверхности галита при помощи сканирующей электронной микроскопии

Анализ поверхностной структуры образцов галитовых отходов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения «S-3400N» фирмы Hitachi High-Technologies Corporation (рисунок 2.4.). Принцип работы сканирующего электронного микроскопа заключается в сканировании поверхности образца узконаправленным пучком элементарных частиц с начальной энергией примерно 1-10 кэВ и дальнейшем анализе рентгеновского излучения появляющегося в результате взаимодействия электронов отраженных от поверхности частиц и исследуемого вещества [142].

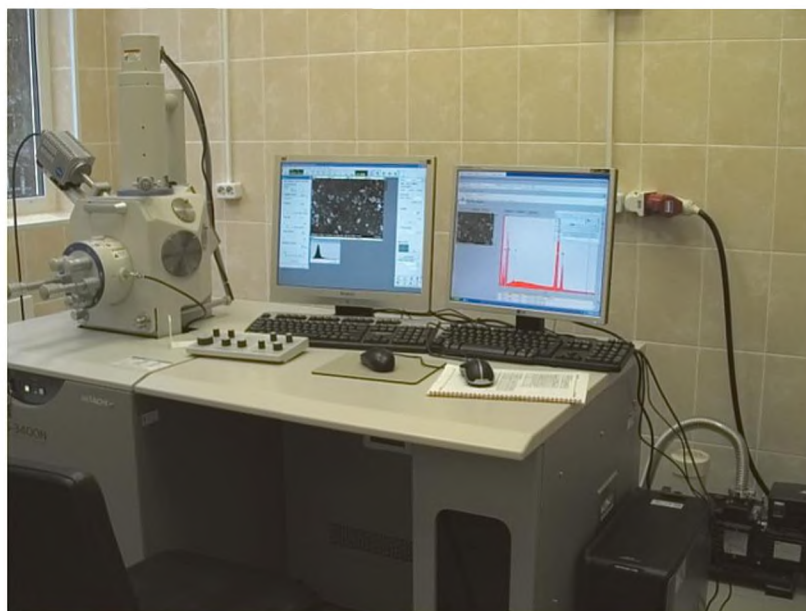


Рисунок 2.4 - Сканирующий электронный микроскоп S-3400N фирмы Hitachi High-Technologies Corporation

Для анализа образец галита загружали в вакуумную камеру микроскопа. Съемку и получение микрофотографий образцов осуществляли в режиме

детектирования обратно-рассеянных электронов (BSE). Разрешающая способность микроскопа при использовании детектора обратно-рассеянных электронов составляет 4,0 нм, а степень увеличения достигает 300000 крат при ускоряющем напряжении 0,3-30 кВ.

2.6. Методика рентгеноспектрального микроанализа состава и структуры галитовых отходов

Для изучения химического состава образцов галита применяли сканирующий электронный микроскоп S-3400N фирмы Hitachi, оснащенный волнодисперсионным рентгенофлуоресцентным спектрометром S4 Pioneer производства «Bruker». Образец, подвергаемый исследованию, помещали в вакуумную камеру и бомбардировали узконаправленным электронным пучком, при этом глубина воздействия с поверхностью образца составляла около микрона. Идентификация спектрального излучения позволила определить число элементов в образце и измерить количественную величину каждого элемента. Относительная погрешность электронного микроскопа Hitachi «S-3400N» составляет 1%, предел детектирования составляет 50 ppm.

2.7. Методика измерения размеров частиц с помощью лазерного анализатора

Изучение распределения частиц галитовых отходов до и после ультразвуковой обработки осуществляли с помощью лазерного динамического дисперсионного анализатора (ЛДДА) размера частиц «Mettler Toledo» FBRM D600 (рисунок 2.5). Для проведения измерений размера частиц датчик лазерного анализатора помещали в исследуемую жидкую среду с нужной концентрацией взвешенных частиц.

Данная система имеет следующий принцип действия. Узконаправленный лазерный луч, перемещается по окружности окна датчика и проникает на

небольшое расстояние в исследуемую жидкость. Когда луч пересекает границу частицы, то она начинает отражать и рассеивать свет луча. Рассеяние продолжается до тех пор, пока частица не заканчивается. Оптика FBRM регистрирует отраженный свет и превращает его электрический сигнал. Интервал времени рассеивания света от каждой частицы регистрируется и перемножается на скорость сканирования, таким образом, рассчитывается длина хорды частицы. Технология FBRM измеряет все частицы находящиеся на пути луча, в результате чего получается динамическое распределение хорд по длине.

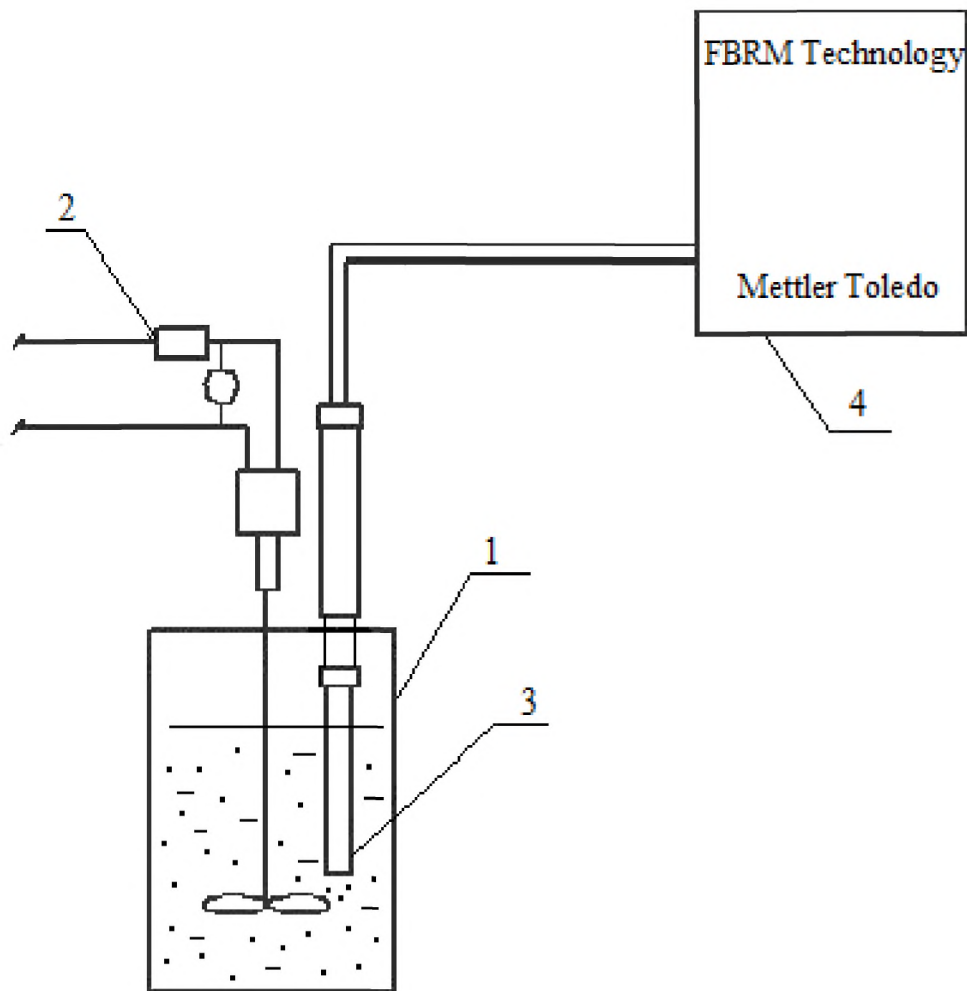


Рисунок 2.5 – Установка для измерения размеров частиц галитового сырья:

1- стакан с исследуемой жидкодисперсной средой; 2 - мешалка с электроприводом; 3- датчик лазерного анализатора; 4- лазерный анализатор

С помощью программного обеспечения FBRM D600 оценивали распределение частиц. Используемый метод позволил изучить распределение частиц по длинам хорд, а так же оценить количество частиц в суспензии. Кроме этого с помощью данного метода, можно провести анализ с выделением отдельных фракции с заданным диапазоном размера частиц.

2.8. Методика определения алифатических аминов в твердых галитовых отходах

Содержание алифатических аминов в пробах галитовых отходов определяли согласно методике предложенной профессором В.П. Живописцевым и соавторами [143]. Для проведения исследований применялся реактив аминон, использование которого обеспечивает высокую точность определения малых количеств высших алифатических аминов. Данный реактив и способ определения специально разрабатывались для определения алифатических аминов в калийных удобрениях и галитовых отходах.

Навеску анализируемых галитовых отходов весом 5 грамм растворяли в 80 г воды, после полного растворения вводили 20 мл ацетатного буферного раствора с рН 5-5,5. Полученный раствор перемешивали и измеряли рН с помощью универсального индикатора, при рН менее 5 вволи 3-4 капли 20% раствора гидроксида натрия. Далее к полученному раствору приливали 15 мл хлороформа и 6 мл аминона, содержимое перемешивали в течение 2-3 минут и отстаивали еще 1-2 минуты. В качестве контрольной пробы использовали аналогичный раствор, не содержащий растворенных галитовых отходов. Содержание аминов в пробе определяли с помощью калибровочного графика, построенного при определении оптической плотности стандартных растворов амина. Относительная ошибка определения малых количеств аминов составляла не более 5-10%.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ГАЛИТОВОГО ОТВАЛА И КАРЬЕРНОЙ СОЛИ ОТ ПРИМЕСИ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

3.1. Изучение физико-химических свойств карьерной соли и галитового отвала

Побочным продуктом обогащения калийно-магниевых руд является твердые галитовые отходы, которые используются во многих химических производствах в качестве сырья. Твердые галитовые отходы представляют собой кристаллический хлористый натрий, загрязненный растворимыми и нерастворимыми примесями. Повышенное содержание сульфата кальция в галитовых отходах увеличивает затратность технологий переработки, повышает вероятность выхода из строя технологического оборудования и снижает качество готовых продуктов.

С целью определения возможности повышения эффективности процесса очистки галитовых отходов от примеси сульфата кальция за счет применения внешних физических факторов, необходима оценка фазового и гранулометрического состава сырья, информация о структуре агрегатов галитовых отходов, а так же данные о локализации примеси сульфата кальция в кристаллах.

Объектом изучения выступает галитовый отвал поступающий непосредственно с обогатительных фабрик СКРУ-1, БКПРУ-3, БКПРУ-4, а так же складированная на солеотвалах карьерная соль фабрики БКПРУ-1 и БКПРУ-4 ПАО «Уралкалий». Усредненный химический состав твердых галитовых отходов представлен в таблице 2.1.

Фазовый состав галитовых отходов изучали с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000. На рисунке 3.1 вынесены сглаженные рентгенограммы образца галитового отвала, образованного при галургическом обогащении сильвинита, в диапазоне углов 2θ 10-30 градусов. Анализ результатов рентгенограммы показал, что интенсивность и положение рефлексов образца

соответствует фазам – NaCl, KCl и сульфата кальция в форме ангидрита, что соответствует фазовому составу компонентов в перерабатываемых рудах.

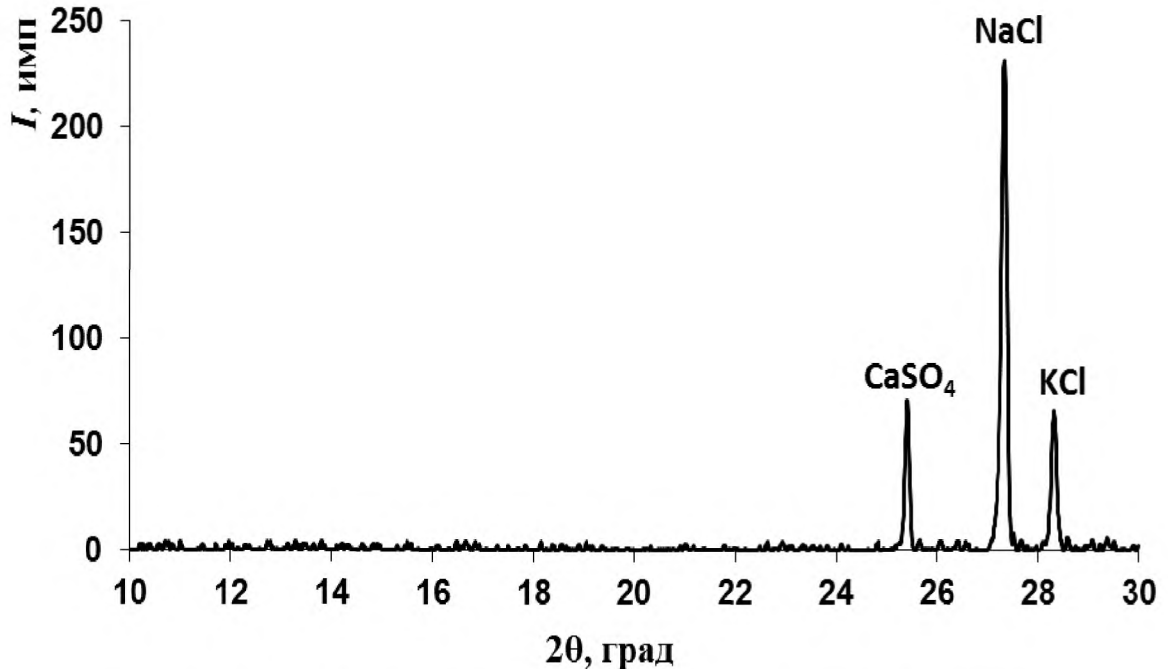


Рисунок 3.1 – Рентгенограмма образца «Галитовый отвал»
в диапазоне углов 2θ 10-30 градусов

Согласно рентгенограмме образца карьерной соли, образованной при галургической переработке руды, установлено, что образец состоит из хлорида натрия, хлорида калия и сульфата кальция. Сульфат кальция обнаружен в форме ангидрита и дигидрата (рисунок 3.2). Присутствие $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ обусловлено открытым способом хранения отходов, который способствует гидратации ангидрита в процессе взаимодействия с атмосферными осадками [144].

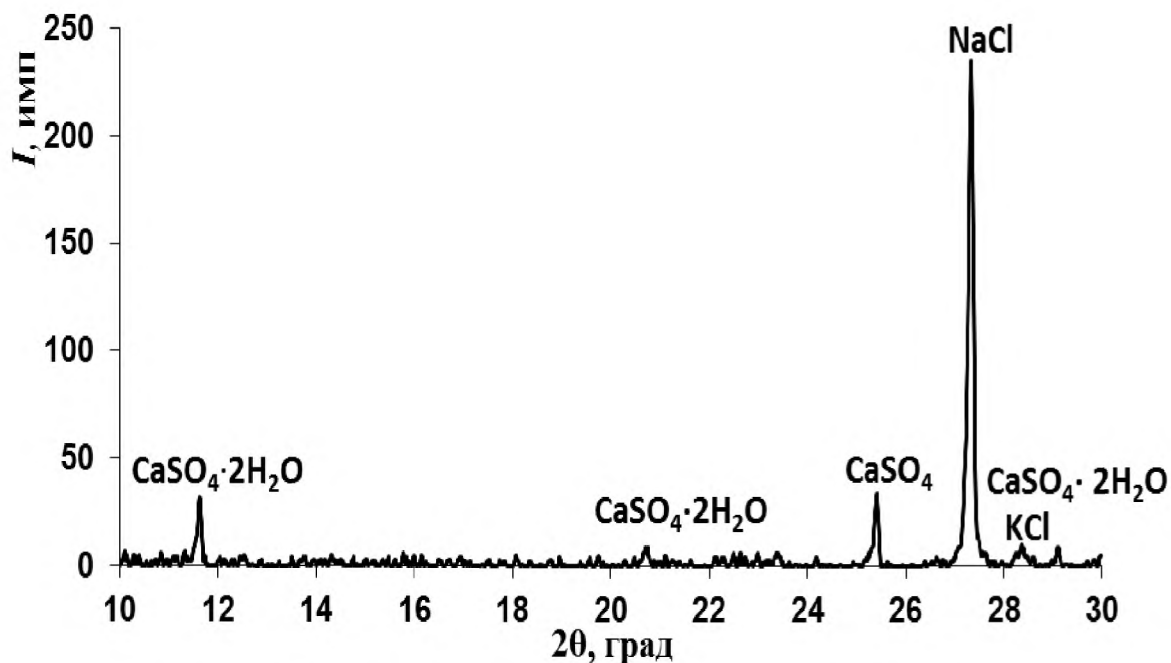


Рисунок 3.2 – Рентгенограмма образца «Карьерная соль»
в диапазоне углов 2θ 10-30 градусов

При флотационном обогащении сильвинитовой руды кристаллическая фаза CaSO_4 в галитовых отходах находится в форме ангидрита вне зависимости от способа складирования отходов.

Рентгенограммы всех исследуемых образцов в диапазоне углов 2θ 35-80 градусов показывают, что зафиксированные пики характерны только для хлорида натрия.

С целью оценки скорости перехода сульфата кальция в раствор хлорида натрия проведены исследования интенсивности растворения безводного и двуводного сульфата кальция в насыщенном растворе хлорида натрия (рисунок 3.3).

Показано, что скорость растворения дигидрата несколько превышает скорость растворения ангидрита, что объясняет более эффективный переход сульфата кальция в раствор с поверхности карьерной соли галургического обогащения.

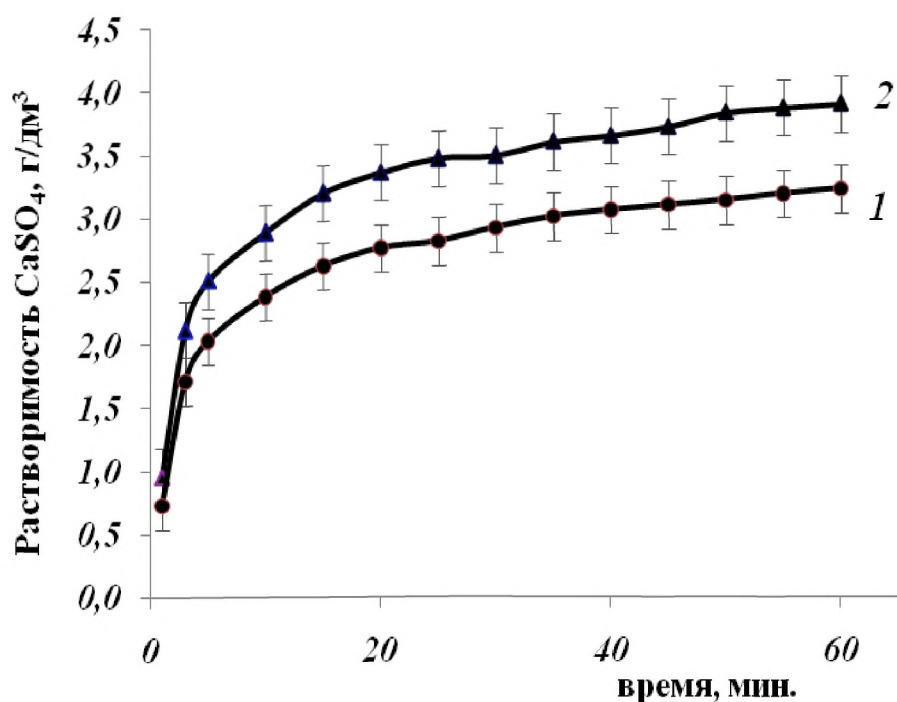


Рисунок 3.3 – Скорость растворения сульфата кальция в насыщенном растворе NaCl при температуре 20°C: 1- ангидрит CaSO₄; 2 - дигидрат CaSO₄

Из литературных источников известно [145], что при флотационном обогащении сильвинитовых руд на продуктах разделения образуется гидрофобная пленка солянокислого амина, которая экранирует поверхность кристаллов.

В работе проведены исследования флотационных галитовых отходов подтверждающие наличие алифатических аминов на кристаллах галитовых отходов (таблица 3.1). Именно наличием гидрофобной пленки солянокислого амина объясняется снижение способности ангидрита к гидратации.

Таблица 3.1 – Содержание примеси солянокислого амина в пробах галитовых отходов полученных при флотационном обогащении калийных руд

Вид отходов	Содержание примеси солянокислого амина, г/т
Галитовый отвал	8,7
Карьерная соль	8,2

Для определения исходного гранулометрического состава выполнен гранулометрический анализ твердых галитовых отходов. Для оценки фракционного состава проводился сухой рассев с естественной влажностью галитовых отходов, а так же мокрый рассев. Результаты рассевов представлены на рисунке 3.4.

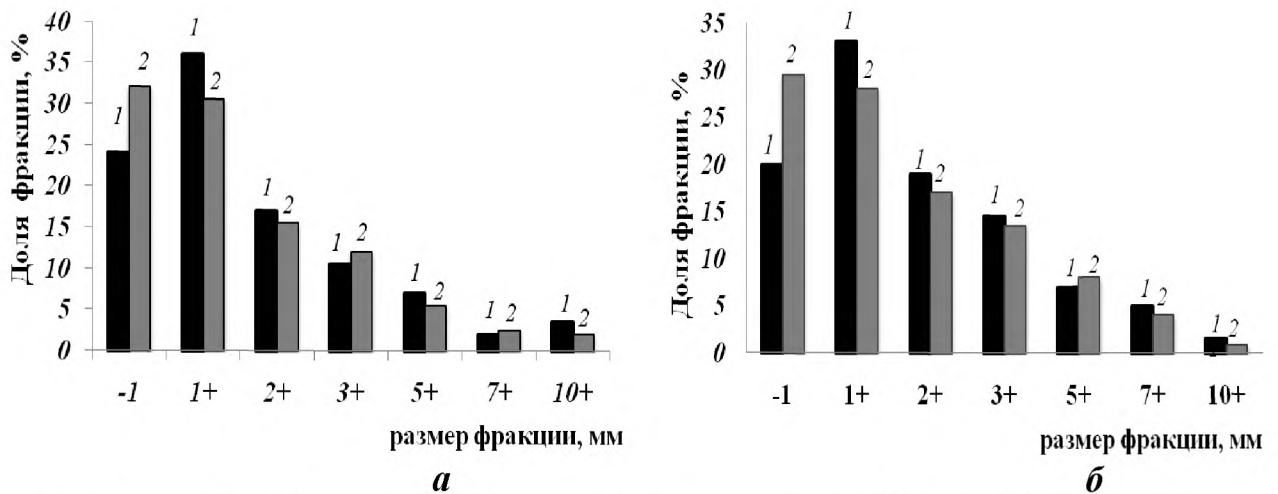


Рисунок 3.4 – Гранулометрический состав карьерной соли (а) и галитового отвала (б): 1– сухой рассев, 2 – мокрый рассев

Из полученных данных следует, что при мокром расसेве происходит увеличение доли мелкой фракции, образовавшейся предположительно в результате смыва микрочастиц с поверхности крупных кристаллов галитовых отходов, а так же за счет разрушения солевых агрегатов. Для подтверждения данного предположения при помощи электронного микроскопа с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром проведен анализ поверхности крупных частиц галита (рисунок 3.5 а, б).

Результаты исследований показали, что поверхность галита действительно усыпана достаточно мелкой фракцией кристаллических частиц сульфата кальция с размером частиц 20-80 мкм. По силе закрепления пылевидные частицы можно разделить на слабозакрепленные на поверхности галита частицы, которые попадают на поверхность агрегатов при рудоподготовке и обогащении, а так же частицы агрегированные поверхностью крупных сростков в процессе

формирования отходов [146]. По результатам рентгеноспектрального анализа установлено, что основным составляющим мелких частиц является CaSO_4 .

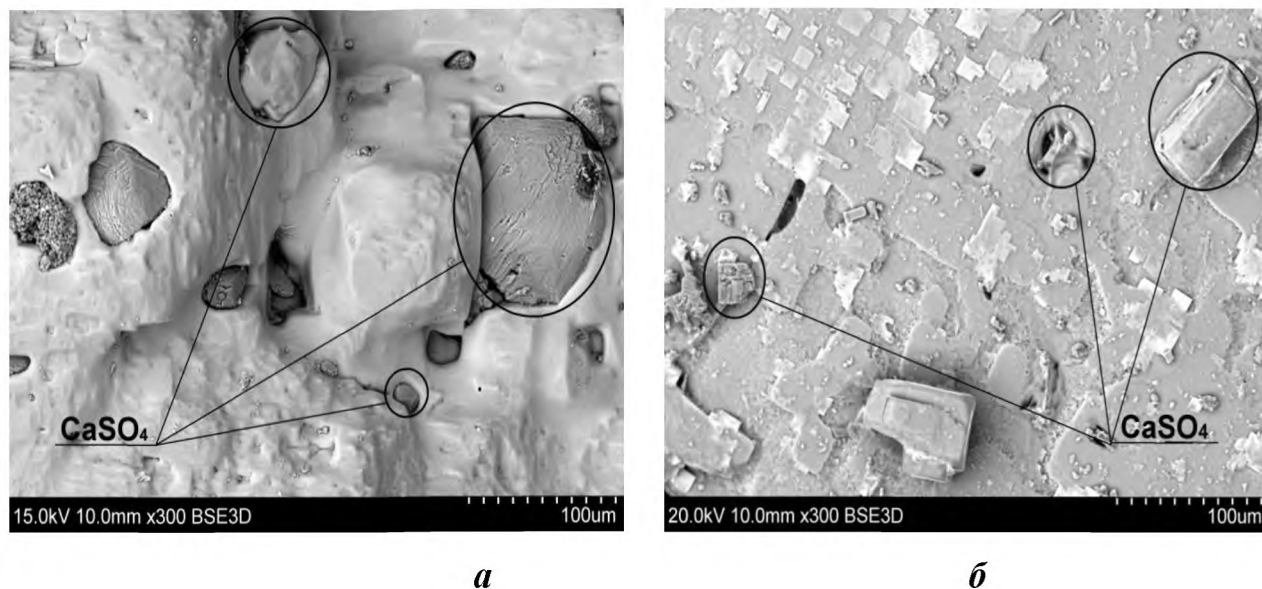


Рисунок 3.5 – Микрофотографии исследуемых образцов карьерной соли (а) и галитового отвала (б), $\times 300$

Результаты исследований и их анализ позволяют сделать вывод о том, что значительная часть примеси сульфата кальция в галитовом сырье представлена пылевидной фракцией покрывающей крупные агрегаты растворимых солей. Дальнейшие исследования будут посвящены изучению возможности удаления примеси с помощью физических методов обработки.

3.2. Влияние параметров ультразвукового воздействия на эффективность процесса очистки галитовых отходов от примеси сульфата кальция

Последующие исследования посвящены изучению влияния ультразвукового воздействия на степень очистки галитового отвала и карьерной соли от примеси сульфата кальция. По литературным данным, наименьшая интенсивность ультразвукового воздействия, при которой обнаруживаются кавитационные

эффекты в воде и водных растворах, составляет 2-3 Вт/см². На уровне граничных значений кавитации, давления ударных волн при схлопывании кавитационных пузырьков недостаточно для обеспечения максимальной эффективности технологического процесса. Из этого следует, что научный и практический интерес имеет стадия развитой кавитации, характеризующаяся образованием большого количества постоянно схлопывающихся парогазовых пузырьков и высоким уровнем давления ударных волн. При анализе научной литературы установлено [109,114, 132] что, оптимальная интенсивность ультразвукового облучения на водно-дисперсную среду колеблется в интервале 5-10 Вт/см².

Повышение интенсивности ультразвука приводит к вырождению кавитации и образованию активного кавитационного облака (т.е. мелких несхлопывающихся пузырьков), снижающего эффективность передачи ультразвуковых колебаний в объем. Первичные исследования влияния ультразвуковой обработки проводились на наиболее близком к граничному уровню, составляющем 9,4 Вт/см².

К важным характеристикам ультразвуковой обработки относят частоту ультразвуковых колебаний [88]. Известно, что при увеличении частоты ультразвуковой обработки повышается порог кавитации [89, 96], поэтому для обеспечения механического воздействия на твердую фазу суспензий преимущественно используют низкочастотные (20-60 кГц) ультразвуковые колебания. Так, в работе проводимой Вахрушевым и соавторами [103] представлены исследования влияния частоты ультразвука на эффективность процесса обесшламливания сильвинита в диапазоне частот 22-44 кГц. Авторами показано, что наиболее эффективно процесс отделения нерастворимого остатка от сильвинитовой руды протекает при частоте ультразвуковой обработки 22 кГц. В тоже время параллельно протекает процесс диспергации частиц руды. Эти эффекты объясняются тем, что при снижении частоты ультразвукового воздействия повышается степень кавитационной эрозии поверхности кристаллов, что приводит к росту степени очистки твердой фазы от примесей. Исходя из

проведенного литературного анализа, дальнейшие исследования проводились при частоте 22 кГц.

В таблице 3.2 представлено изменение остаточной концентрации CaSO_4 в твердой фазе суспензии после УЗ-обработки в зависимости от времени воздействия, соотношения жидкой и твердой фазы. Время обработки задавалось от 2 до 8 мин. Соотношение жидкой и твердой фазы обрабатываемой суспензии задавали от фактически сложившегося в технологии (3:1) до (5:1). В качестве контрольных опытов (К.О.) представлена гидромеханическая обработка без ультразвукового воздействия в течение 480 секунд.

Таблица 3.2 - Влияние технологических параметров на остаточную концентрацию сульфата кальция в твердой фазе суспензии, (мас. %)

Вид образца	Время воздействия, сек.	Остаточное содержание примеси сульфата кальция, мас. %	
		Ж:Т= 3:1	Ж:Т= 5:1
Карьерная соль	К.О.	1,45	1,31
	120	1,01	0,92
	240	0,81	0,72
	360	0,87	0,49
	480	0,75	0,48
Галитовый отвал	К.О.	0,99	0,92
	120	0,80	0,69
	240	0,71	0,54
	360	0,79	0,54
	480	0,54	0,49

Из анализа данных представленных в таблице 3.2 следует, что остаточное содержание сульфата кальция в галите после УЗ-обработки существенно ниже, чем после гидромеханической обработки суспензии. Минимальная длительность

УЗ-обработки позволяет снизить концентрацию сульфата кальция в твердой фазе на 20-35% в сравнении с наиболее длительным гидромеханическим воздействием. При снижении количества твердой фазы до соотношения Ж:Т=5:1 эффективность процесса очистки суспензии повышается, что объясняется снижением ультразвукового сопротивления среды на единицу объема.

При увеличении продолжительности УЗ-обработки до 480 секунд, эффективность процесса очистки повышается в 2-3 раза по сравнению с контрольным режимом. Кроме того установлено, что удаление основной части происходит за первые 360 секунд воздействия, далее концентрация сульфата кальция в галите снижается незначительно.

С целью определения оптимальных условий ультразвуковой обработки проведена оценка влияния режима УЗ-воздействия на эффективность очистки галитовых отходов от CaSO_4 . На рисунке 3.6 представлены результаты экспериментов по влиянию интенсивности и продолжительности ультразвукового воздействия на степень очистки галитовых отходов от примеси сульфата кальция.

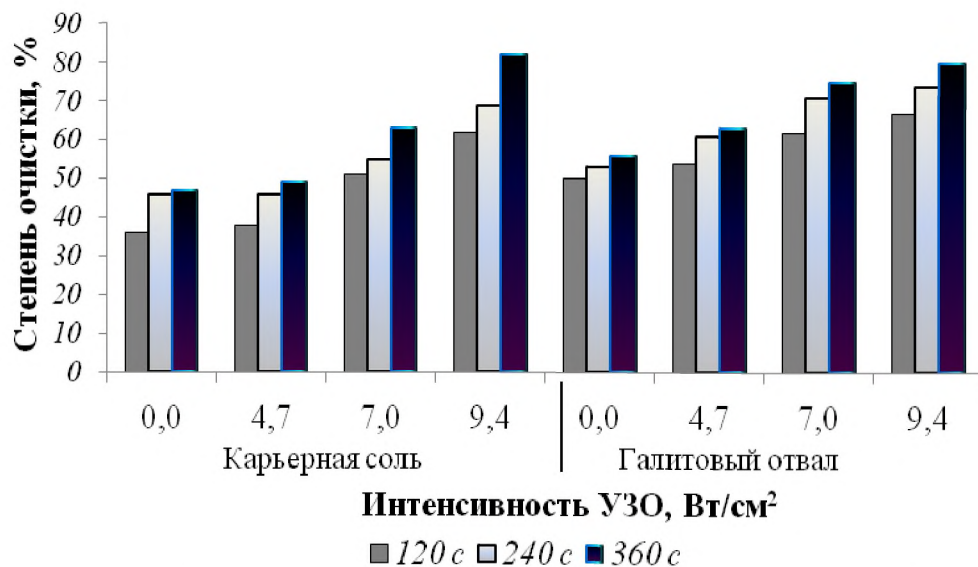


Рисунок 3.6 – Влияние интенсивности ультразвуковой обработки на степень очистки галитового сырья от примесей CaSO_4

Полученные данные подтверждают положительный эффект ультразвукового воздействия, который наблюдается независимо от способа формирования галитовых отходов. Эффективность процесса очистки возрастает с повышением интенсивности ультразвуковой обработки.

На основании полученных данных установлена эффективность ультразвуковой очистки в сравнении с гидромеханической обработкой (рисунок 3.7). Так, в интервале от 0 до 4,7 Вт/см² влияние ультразвука на степень очистки карьерной соли выражено слабо. Эффективность очистки карьерной соли от CaSO₄ не превышает 2%, а для галитового отвала составляет 8%. При увеличении интенсивности ультразвукового воздействия эффективность очистки карьерной соли по сравнению с гидромеханической обработкой значительно возрастает, достигая 35% при максимальном значении $I = 9,4$ Вт/см². В свою очередь для галитового отвала эффективность очистки с аналогичным ростом интенсивности УЗ-обработки меняется плавно по прямой достигая 24%.

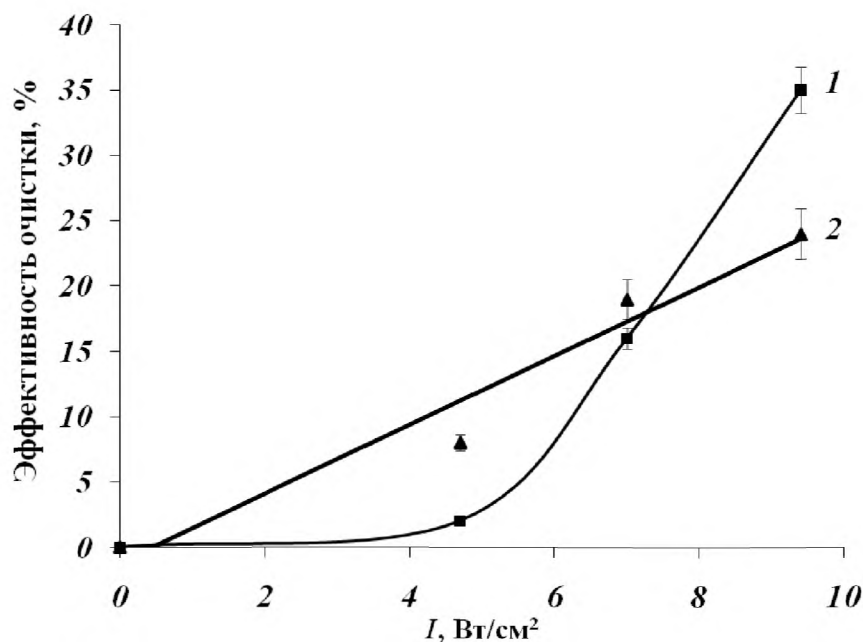


Рисунок 3.7 – Зависимость эффективности очистки карьерной соли (1) и галитовых отвалов (2) от интенсивности ультразвукового воздействия в течение 360 с

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 ультразвукового облучения в интервале от 0 до 4,7 Вт/см² 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 агрегатов 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 обрабатываемого продукта. В результате экспериментов установлено (рисунок 3.8), что при УЗ-обработке происходит интенсивное отделение пылевидной фракции (менее 80 мкм), преимущественно состоящей из сульфата кальция. Количество частиц среднего размера (160-520 мкм) практически не изменяется, но при этом происходит разрушение крупных агрегатов (520-800 мкм), что способствует высвобождению примеси находящейся в межкристаллическом пространстве.

Значимой характеристикой ультразвука является амплитуда механических колебаний излучающей поверхности. Амплитудой колебания называется максимальное смещение колеблющегося тела от положения равновесия [88, 96].

При одной и той же интенсивности ультразвука эффективность воздействия зависит от амплитуды колебаний звучащего тела (волновода-излучателя). В ходе исследований выполнена оценка влияния амплитуды ультразвуковых колебаний (λ) 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.

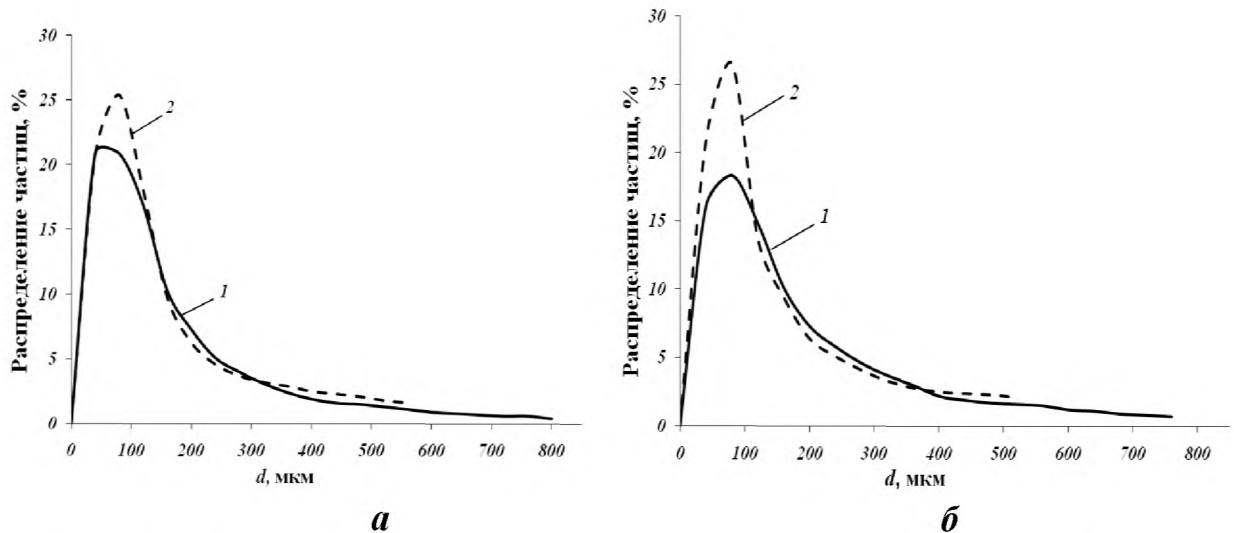


Рис. 3. 8 – Кривые распределения частиц а – галитового отвала, б – карьерной соли: а – без УЗ-обработки, б – с УЗ-обработкой ($I=9,4 \text{ Вт/см}^2$)

По результатам выполненных экспериментов установлена зависимость эффективности процесса очистки от амплитуды ультразвуковых колебаний для карьерной соли и галитового отвала. Показано, что при $\lambda = 20 \text{ мкм}$ эффективность ультразвуковой обработки выше для карьерной соли. Дальнейший рост амплитуды колебаний до 40 мкм приводит к повышению эффективности процесса очистки галитового отвала (рисунок 3.9.). Эти эффекты связаны с ранее рассмотренными условиями формирования отходов. При амплитуде 80 мкм эффективности очистки карьерной соли и галитовых отвалов от примеси CaSO_4 примерно равны вне зависимости от вида рассматриваемых отходов.

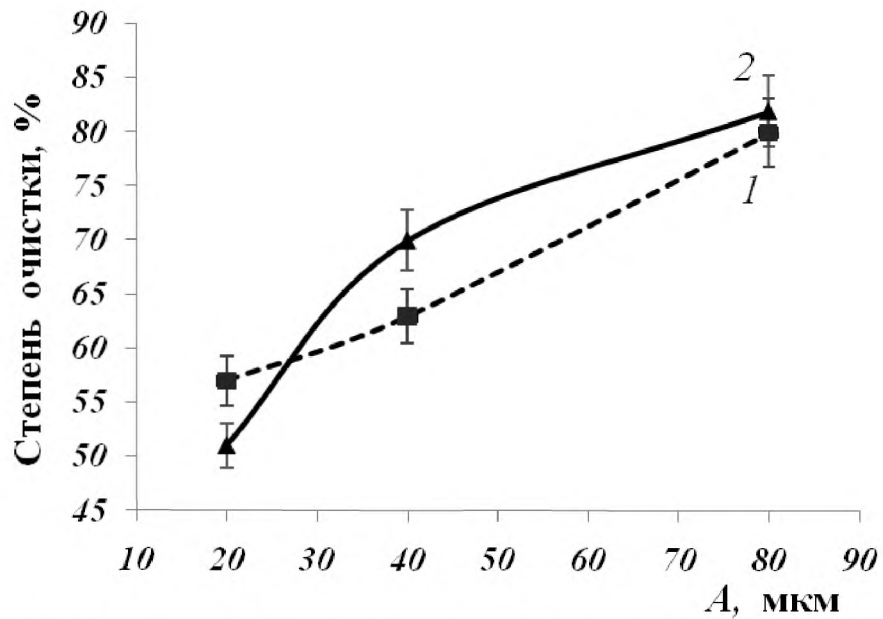


Рисунок 3.9 – Влияние амплитуды ультразвуковых колебаний на степень очистки галитового отвала (1) и карьерной соли (2) от CaSO_4

В результате исследований установлен оптимальный режим УЗ-воздействия (интенсивность обработки $9,4 \text{ Вт/см}^2$, частота ультразвуковых колебаний 22 кГц, амплитуда ультразвуковых колебаний 80 мкм, длительность 360 с), который обеспечивает высокую степень очистки продуктов от примесей CaSO_4 (карьерная соль – 82%, галитовый отвал – 80%). Данный режим был выбран при изучении влияния технологических факторов (гидродинамического режима, соотношения жидкой и твердой фазы, температуры обработки и крупности размола руды) на эффективность процесса очистки галитовых отходов от примеси сернокислого кальция.

3.3. Исследование влияния технологических факторов на эффективность процесса очистки галитовых отходов от примеси сульфата кальция

Влияние гидродинамических условий на процесс очистки

Гидродинамические условия могут оказывать значительное влияние на скорость процесса очистки. Для установления оптимальных гидродинамических условий процесса очистки галитовых отходов от примеси сульфата кальция в

присутствии ультразвука проведены исследования влияния интенсивности гидродинамического воздействия на степень очистки от примеси сульфата кальция.

Согласно полученным данным (таблица 3.3), в диапазоне $4900 < Re < 7500$ происходит увеличение степени очистки продуктов. При дальнейшем росте скорости перемешивания степень очистки галитовых отходов повышается только в контрольном режиме (без УЗО), а при использовании ультразвуковой обработки степень очистки практически не меняется.

При гидромеханической обработке отделение частиц примеси с поверхности происходит преимущественно за счет движения потоков омывающей жидкости. Этот процесс протекает достаточно медленно и не обеспечивает удаление примеси, которая находится в трещинах и углублениях. В присутствии ультразвука отделение примеси происходит более интенсивно, основная часть примеси сульфата кальция отделяется за счет кавитационного эффекта и акустических течений создаваемых ультразвуком.

Таблица 3.3 - Зависимость степени очистки галитовых отходов от критерия (числа) Рейнольдса, (мас.%)

Критерий (число) Рейнольдса	Степень очистки карьерной соли от CaSO ₄ , % мас.		Степень очистки галитового отвала от CaSO ₄ , % мас.	
	Без УЗО	УЗО	Без УЗО	УЗО
4900	47,2	75,7	53,1	76,1
6150	49,5	77,4	54,6	78,3
7500	52,3	82,1	56,2	80,2
8600	53,6	81,6	57,1	79,9
9800	54,2	81,9	57,8	80,4
11000	54,9	81,7	58,3	79,8

Влияние крупности размола галитового сырья

Размер частиц галитовых отходов может существенно влиять на эффективность процесса очистки твердой фазы суспензии от труднорастворимых примесей. Проведены исследования по установлению влияния крупности размола твердых галитовых отходов на эффективность процесса очистки от примеси сульфата кальция водно-солевых суспензий галита в присутствии ультразвука (таблица 3.4).

Таблица 3.4 - Влияние крупности размола галитовых отходов на эффективность процесса очистки от примеси CaSO_4 при ультразвуковой обработке, (мас. %)

Гранулометрический состав фракции	Степень очистки карьерной соли от CaSO_4 , мас. %	Степень очистки галитового отвала от CaSO_4 , мас. %
-1,0...+0,8	72,8	78,3
-0,8...+0,63	79,4	81,4
-0,63...+0,315	87,6	84,7
-0,315...+0,1	93,8	92,5
-0,1	98,2	97,9

Из полученных данных видно, что при уменьшении размера частиц эффективность очистки от примеси сульфата кальция увеличивается. Это связано с тем, что при дополнительном механическом воздействии на агрегаты снижаются силы межкристаллических связей между кристаллами растворимых солей и примесью, а так же возрастает доля вскрытого сульфата кальция, концентрирующегося внутри обрабатываемых кристаллов галитового сырья. Измельчение галитовых отходов до размеров меньше 0,8 мм обеспечивает эффективность очистки согласно технологическим требованиям.

Влияние температуры

Температурное влияние оценивалось в интервале от 20°С до 40°С с шагом в 5 градусов. Жидкая фаза суспензии представляла собой отфильтрованный раствор исследуемого сырья насыщенного по хлориду натрия при необходимой температуре.

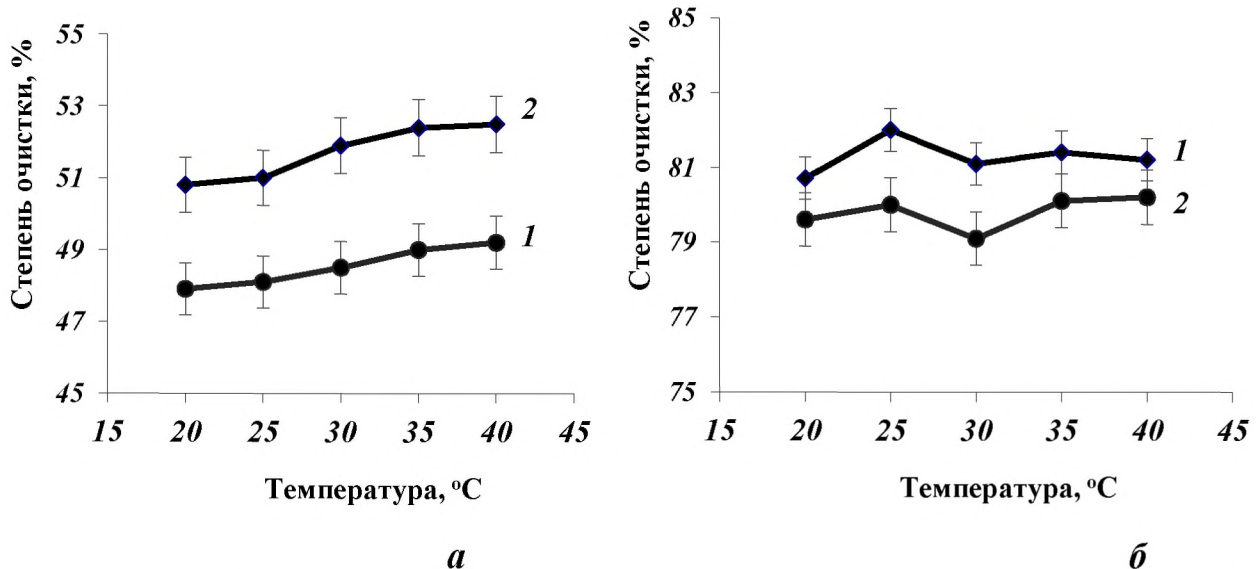


Рисунок 3.10 - Влияние температуры процесса очистки на степень очистки галитовых отходов при: а - гидромеханической обработке, б - ультразвуковой обработке. 1- карьерная соль; 2 - галитовый отвал

На рисунке 3.10. приведены зависимости степени очистки галитовых отходов от температуры. Видно, что с повышением температуры эффективность процесса очистки галита изменяется незначительно. При гидромеханической обработке с ростом температуры степень очистки незначительно возрастает. Это связано со снижением растворимости сульфата кальция при повышении температуры раствора, а так же с уменьшением прочности связи между частицами сульфата кальция и поверхностью кристаллов растворимых солей. Повышение температуры процесса очистки при ультразвуковом воздействии не приводит к существенному увеличению степени очистки галитовых отходов, так как вышеописанные эффекты нивелируются снижением эффективности кавитационного воздействия.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что температура в исследованном диапазоне существенно не влияет на эффективность процесса очистки от примеси сульфата кальция твердой фазы суспензии.

Влияние соотношения жидкой и твердой фазы в суспензии

Твердая фаза суспензии представлена навеской галитовых отходов. Жидкой дисперсионной средой являлся раствор соответствующих галитовых отходов, насыщенных по NaCl при 25°C. Объем жидкой фазы во всех опытах оставался постоянным. Полученные результаты представлены в таблице 3.5

Таблица 3.5 - Влияние соотношения фаз на степень очистки галитовых отходов от сульфата кальция при ультразвуковой обработке, (мас. %)

Соотношение Ж:Т	Степень очистки карьерной соли, масс. %		Степень очистки галитового отвала, масс. %	
	Без УЗ-обработки	УЗ-обработка	Без УЗ-обработки	УЗ-обработка
3:1	47,0	68,0	53,0	71,5
4:1	49,5	76,0	54,0	76,0
5:1	52,0	82,0	56,0	79,0
6:1	53,0	82,5	57,0	79,0
7:1	53,5	82,0	57,5	79,5

Анализ данных представленных в таблице 3.5 показал, что эффективность ультразвуковой очистки галитовых отходов существенно возрастает до соотношения Ж:Т=5:1, дальнейшее уменьшение твердой фракции не приводит к значительному повышению эффективности очистки [147]. Такая зависимость объясняется ростом удельной интенсивности ультразвука, приходящейся на каждую частицу галита в единице объема суспензии, а так же ограниченным количеством частиц примеси, которые можно отделить без дополнительной дезинтеграции агрегата галита.

Влияние состава дисперсионной среды суспензии на эффективность процесса очистки

Твердая фаза суспензии представлена навеской галитовых отходов. В качестве жидкой среды использовали насыщенный при 25°C раствор соответствующих галитовых отходов или насыщенный раствор хлорида натрия, полученный при растворении химически чистого NaCl. Соотношение жидкой и твердой фазы составляло 5:1 соответственно. Результаты экспериментов представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 - Сравнение эффективности выделения сульфата кальция из галитовых отходов при различном составе жидкой фазы суспензии, (мас. %)

Вид обработки	Содержание CaSO ₄ в твердой фазе после обработки, мас. %
Гидромеханическая обработка карьерной соли чистым насыщенным раствором NaCl	1,23
Гидромеханическая обработка галитового отвала чистым насыщенным раствором NaCl	0,87
Гидромеханическая обработка карьерной соли в насыщенном по NaCl растворе карьерной соли	1,31
Гидромеханическая обработка галитового отвала в насыщенном по NaCl растворе галитового отвала	0,98
Ультразвуковая обработка карьерной соли чистым насыщенным раствором NaCl	0,46
Ультразвуковая обработка галитового отвала чистым насыщенным раствором NaCl	0,44

Окончание таблицы 3.6

Вид обработки	Содержание CaSO ₄ в твердой фазе после обработки, мас. %
Ультразвуковая обработка карьерной соли в насыщенном растворе карьерной соли	0,54
Ультразвуковая обработка галитового отвала в насыщенном растворе галитового отвала	0,49

Поскольку основным веществом, из которого состоят галитовые отходы, является хлорид натрия (таблица 2.1) и длительность обработки не превышает 360 секунд, то состав дисперсионной среды не оказывает существенного влияния на остаточное содержание примеси CaSO₄ в твердой фазе (таблица 3.6).

Выводы по главе 3

1. Методом рентгенофазового анализа установлено, что фазовый состав сульфатных примесей в галитовых отходах зависит 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 CaSO₄ в галите представлен в форме ангидрита вне зависимости от способа складирования, это связано с наличием на поверхности кристаллов гидрофобной пленки солянокислого амина.

2. Установлено, что галитовые отходы состоят из крупных агрегатов растворимых солей покрытых слабозакрепленной пылевидной фракцией размером от 20 до 80 мкм, преимущественно состоящей из CaSO₄.

3. Исследовано влияние ультразвуковой обработки в кавитационном режиме на эффективность процесса очистки галитовых отходов от примеси сульфата кальция. Установлено, что при ультразвуковой обработке водно-солевых

суспензий галитовых отходов эффективность очистки повышается на 24-35% по сравнению с гидромеханической обработкой.

4. Установлено влияние технологических параметров ультразвуковой обработки на эффективность процесса очистки галитовых отходов от примесей сульфата кальция. Показано, что УЗ-обработка суспензии галита в гидродинамическом режиме ($Re=7500$) при соотношении Ж:Т=5:1 с интенсивностью $9,4 \text{ Вт/см}^2$ с частотой 22 кГц при амплитуде колебаний 80 мкм в течение 6 мин позволяет достичь степени очистки галита от сульфата кальция не менее 80% (карьерная соль – 82%, галитовый отвал – 80%).

ГЛАВА 4. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ОЧИСТКИ ГАЛИТОВЫХ ОТХОДОВ ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДАХ ОБОГАЩЕНИЯ КАЛИЙНЫХ РУД

4.1. Исследование влияния методов обогащения сильвинитовой руды на дислокацию и содержания примеси сульфата кальция при ультразвуковой обработке

Физико-химические свойства галитовых отходов в значительной мере определяются свойствами и составом исходной руды, а так же особенностями рудоподготовки и используемым методом обогащения. При сходном составе руды физико-химические свойства галитовых отходов преимущественно зависят от выбранного метода извлечения полезного компонента. Из всех известных методов обогащения сильвинитовых руд наиболее широкое распространение получили химический (галургия) и механический (флотация) методы.

Переработка руды флотационным методом основана на различной способности частиц сильвина и галита смачиваться водой при обработке специфически действующими реагентами [23]. При флотационном разделении сильвинита дополнительной проблемой вторичной переработки галитовых отходов является наличие примеси алифатических аминов, поэтому его использование предполагает введение дополнительных стадий очистки, что приводит к удорожанию конечного продукта. Содержание токсичных жирных аминов (используемых в качестве коллектора-собираателя сильвина) во флотационных отвалах составляет около 8 г/т. Известно, что амины в большей степени адсорбируются на поверхности частиц нерастворимого остатка, что позволяет использовать физические методы очистки для снижения содержания аминов в получаемом сырье.

Галургический способ получения хлорида калия из сильвинита основан на различной растворимости хлорида натрия и хлорида калия при их совместном присутствии [3, 23]. При галургическом обогащении сильвинита галитовые

отвалы не подвергаются дополнительной реагентной обработке и не содержат в своем составе органических примесей, что создает благоприятные условия для их дальнейшей переработки.

Объектом исследований являлись пробы галитового отвала образованного при флотационном обогащении сильвинита, содержащие 2,1 % сульфата кальция и галитового отвала галургического обогащения, содержащие 2,6% CaSO_4 . Необходимо отметить, что переработке подвергалась сходная по составу руда, добываемая на одном рудоуправлении.

На рисунках 4.1 и 4.2 представлены микрофотографии агрегатов галитовых отходов, полученных при обогащении сильвинитовой руды флотационным и галургическим методом. Все образцы представляют собой агрегаты неправильной формы, покрытые тонкодисперсной (пылевидной) фракцией. При этом наибольшее количество пылевидных частиц сконцентрировано в местах срастания кристаллов, а также в трещинах и неровностях поверхности.

Агрегаты галитовых отходов, полученных при флотационном обогащении (рисунок 4.1) имеют зерновую структуру, крупные частицы которой преимущественно состоят из хлорида натрия. Средний размер агрегатов и отдельных крупных кристаллов составляет около 0,6 мм. Независимо от размеров поверхность галита существенно загрязнена пылевидной фракцией. Видно, что степень покрытия поверхности крупных частиц составляет около 50-70%. Наименьшее скопление примеси наблюдается на ровных и гладких поверхностях и гранях.

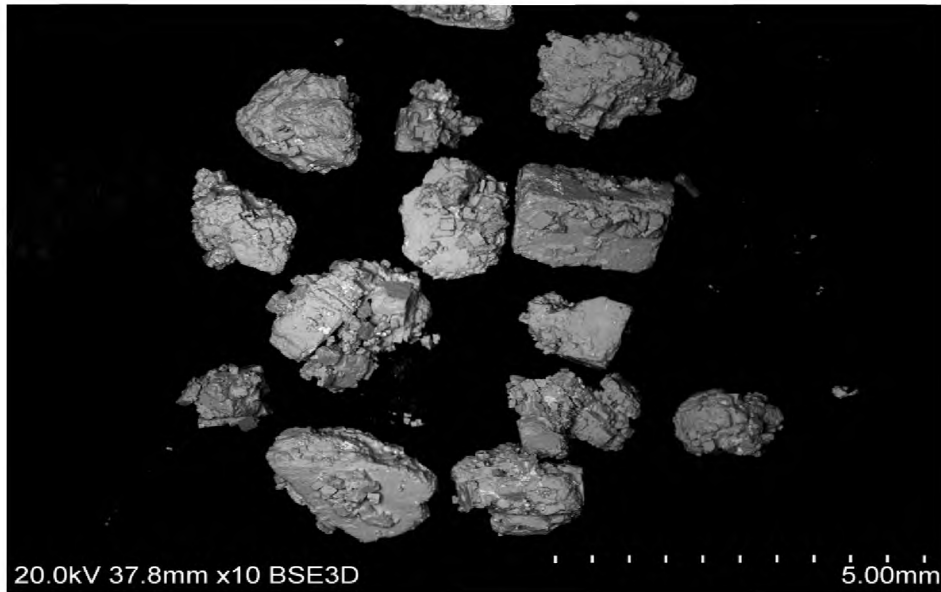


Рисунок 4.1 – Галитовые отходы, полученные при флотационном обогащении сильвинитовой руды, $\times 10$

Образцы галитовых отходов полученные при галургическом обогащении (рисунок 4.2.) представлены более крупными агрегатами, чем флотационные. Средний размер агрегатов и отдельных крупных кристаллов составляет около 3 мм. При этом мелкая фракция покрывающая частицы схожа с пылевидной фракцией флотационного отвала.

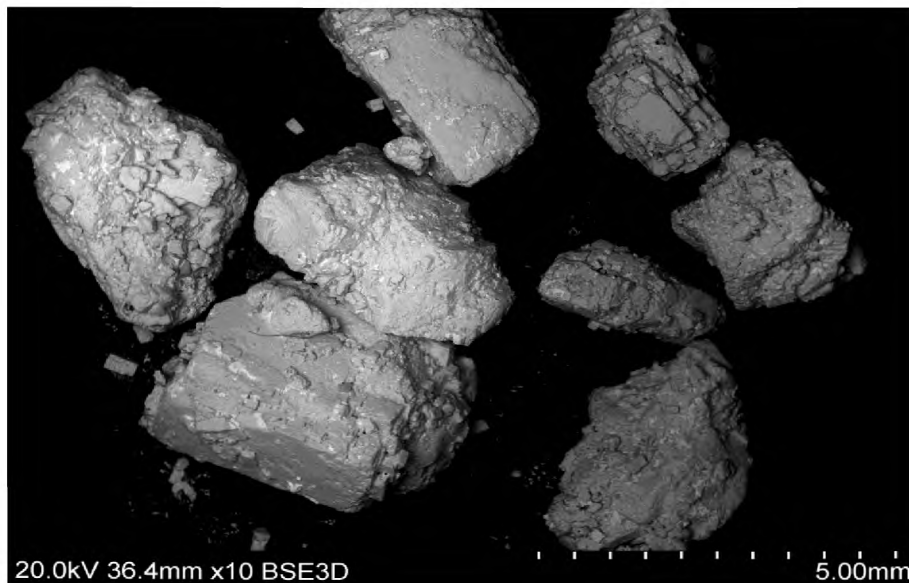


Рисунок. 4.2 – Галитовые отходы, полученные при галургическом обогащении сильвинитовой руды, $\times 10$

Таким образом, оптический анализ поверхности исследуемых образцов, поступающих на гидромеханическую обработку, показывает, что независимо от метода обогащения исходного сырья, поверхность солевых агрегатов сильно загрязнена мелкодисперсными частицами.

Локализация и сила закрепления примеси сульфата кальция на поверхности галита зависит от используемого метода обогащения руды. При флотационном обогащении сильвинита размер частиц руды не превышают 1 мм, что обеспечивает высокую степень раскрытия сростков, но приводит к образованию большого количества шламовых частиц, которые загрязняют поверхность сильвина и галита. За счет проведения обесшламливания руды происходит очистка поверхности частиц растворимых солей от нерастворимого остатка, в том числе и от CaSO_4 . Это связано с тем, что обесшламливание протекает при интенсивном гидромеханическом воздействии на пульпу с высоким содержанием твердой фазы (при последовательном гравитационном и флотационном обесшламливании). Как следствие, возникает эффект механической оттирки, способствующий частичной дезинтеграции сцементированных сростков, очистке поверхности галитовых частиц и их шлифовке. Основные частицы сульфата кальция, которые не удаляются с помощью гидросепарации, капсулированы в поверхность галита. Т.к. при флотационном обогащении не происходит растворения и перекристаллизации солевой фракции, то агрегированные частицы сульфата сформировались и закрепились в галите при генезисе солевых отложений. Нужно отметить, что частицы галитового отвала, образованные при флотационном обогащении, имеют плотную структуру и окатанную поверхность, количество частиц сульфата кальция жестко скрепленных с поверхностью галита, но не капсулированных в нее, незначительно. Это подтверждается микрофотографиями поверхности галитовых отходов после гидромеханической обработки (рисунок 4.3).

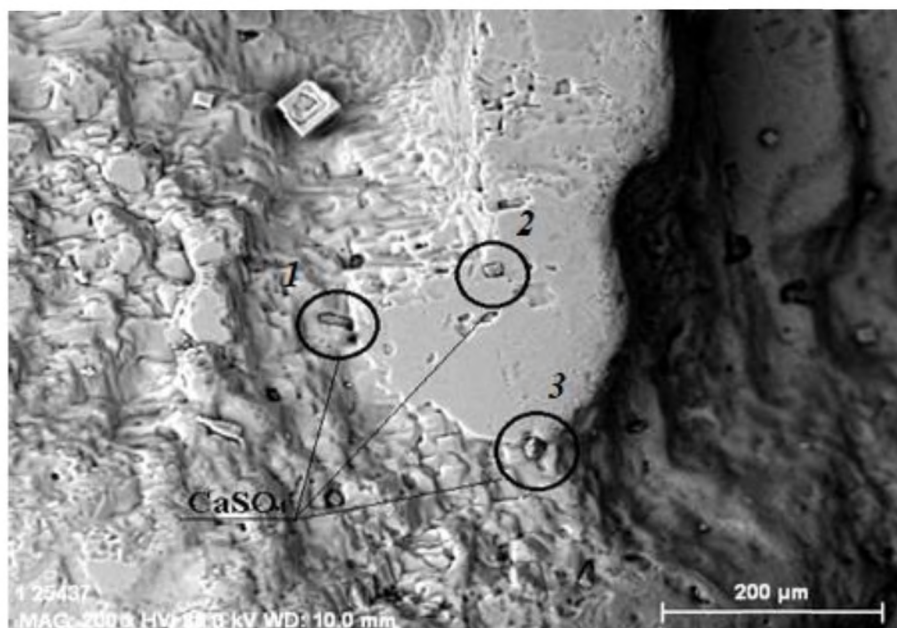


Рисунок 4.3 – Микрофотография образца флотационных галитовых отходов после гидромеханической обработки, $\times 200$

При галургическом обогащении сильвинитовой руды вследствие отсутствия предварительной стадии очистки от шлама, а так же по причине частичного растворения NaCl в процессе выщелачивания при высоких температурах процесса, происходит разрушение поверхностного слоя частиц галита и изменение его поверхностной структуры. Вследствие разрушения поверхностного слоя кристалла происходит высаливание к поверхности вкраплений примесей находящихся внутри кристаллов и агрегатов галита. Поверхность галита образованного при галургическом обогащении имеет большое количество неровностей, впадин и трещин, где закрепляются частицы CaSO_4 и других нерастворимых примесей. На рисунке 4.4 представлена микрофотография поверхности кристалла галита сформированного при галургическом обогащении сильвинита. Видно, что примеси на поверхности кристалла представлены в виде отдельных относительно крупных частиц размером около 60-80 мкм, а так же мелкодисперсных шламовых скоплений.

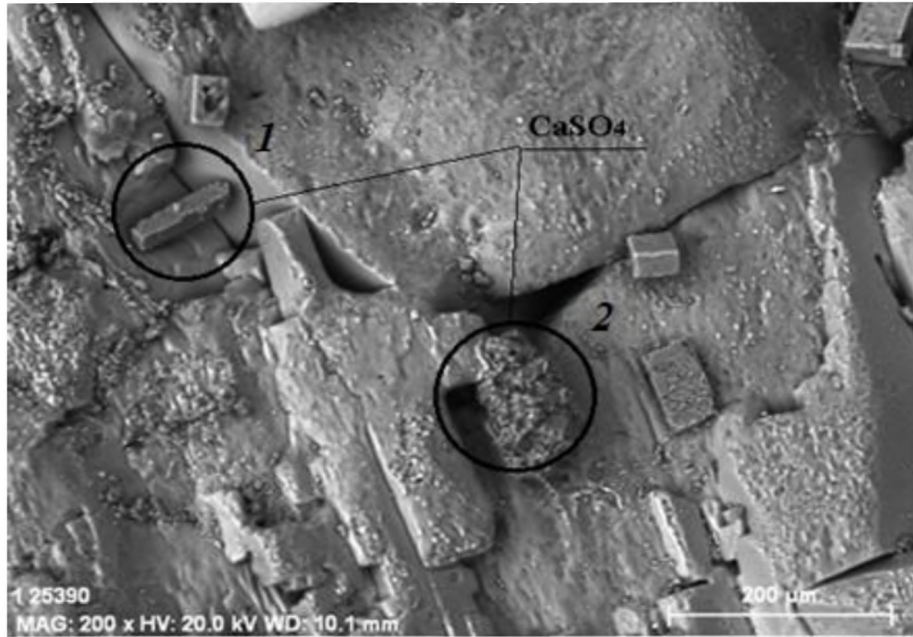


Рисунок 4.4 – Микрофотография образца галургических гипсовых отходов после гидромеханической обработки, $\times 200$

Элементный анализ образцов показал, что примесные частицы обнаруженные на поверхности отходов флотационного обогащения схожи между собой по составу и преимущественно состоят из сульфата кальция, а также содержат некоторое количество растворимых солей KCl и NaCl. Зафиксированные на поверхности галургического отвала единичные кристаллы примесей преимущественно состоят из CaSO_4 и растворимых солей, а мелкая шламистая фракция дополнительно в своем составе содержит кремний и алюминий, которые являются основными элементами нерастворимого остатка - Al_2O_3 , SiO_2 (таблица 4.1). Обозначение образцов в таблице 4.1. соответствует обозначению образцов на рисунках 4.3. и 4.4. соответственно.

Таблица 4.1 - Химический состав примеси в галитовом отвале после гидромеханической обработки

Вид сырья	Номер образца	Элементный состав примеси, мас.%								
		O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca
Галитовый отвал, полученный при флотационном обогащении сильвинита	1	30,44	11,56	-	-	-	18,60	12,25	-	27,14
	2	30,67	12,72	-	-	-	17,67	12,59	0,06	26,25
	3	38,21	12,88	-	-	-	14,43	13,18	0,69	20,61
Галитовый отвал, полученный при галургическом обогащении сильвинита	1	37,01	8,48	0,52	0,34	0,47	18,26	8,37	0,17	26,70
	2	38,72	7,43	0,65	4,83	5,21	13,53	8,57	2,1	18,96

Далее оценивалось влияние ультразвуковой обработки (при ранее установленных оптимальных условиях) на качество очистки поверхностного слоя агрегатов галита. На микрофотографиях образцов подвергшихся ультразвуковой обработке (рисунки 4.5, 4.6) видно, что при ультразвуковом воздействии на водно-солевую суспензию галитовых отходов происходит разрушение поверхностного слоя агрегатов, характеризующееся удалением сростков, крупных выступов и других неровностей поверхности. Этот эффект, известный как кавитационная эрозия, основан на дезинтеграции поверхностного слоя частиц за счет образования ударных волн при разрыве кавитационных пузырьков. Так как наибольшее количество пузырьков концентрируется на неровностях и в микропорах поверхности галита, то увеличение межфазовой поверхности позволяет отделить от агрегатов не только адгезионные частицы примеси, но и,

вследствие эрозии поверхностного слоя, обеспечивает частичное отделение капсулированных частиц сульфата кальция.

Частицы примеси находящиеся в трещинах и сколах поверхности отделяются за счет звукокапиллярного эффекта ультразвука. Данный эффект способствует повышению скорости проникновения жидкости с имеющимися зародышами кавитации в поры и каверны, образованию и схлопыванию в глубине трещин кавитационных пузырьков и вымыванию примеси.

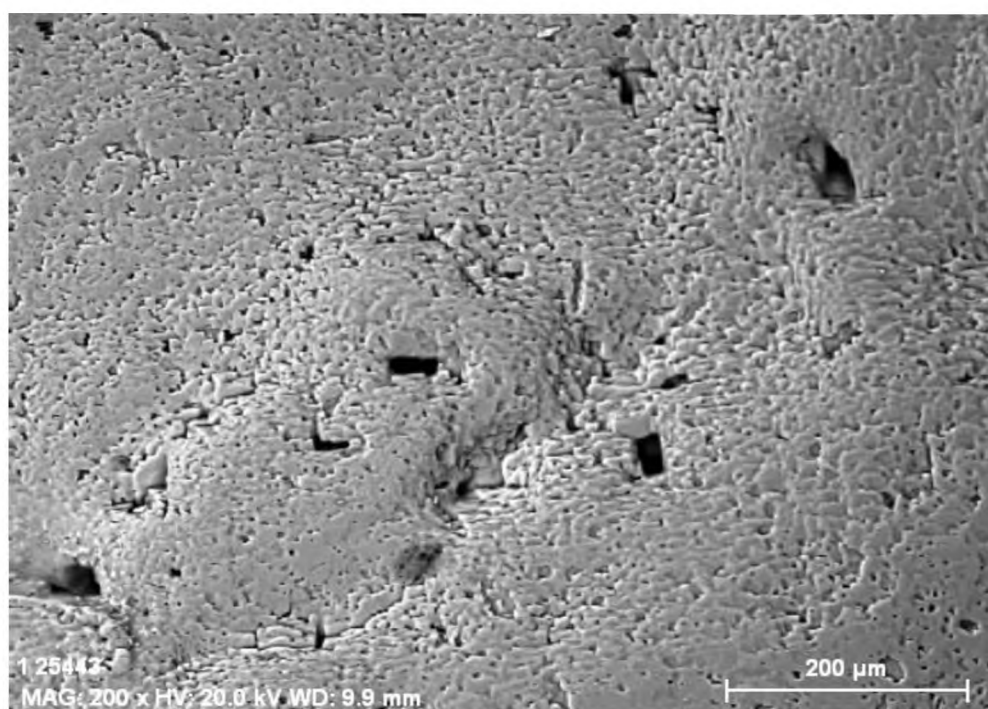


Рисунок 4.5 – Микрофотография образца флотационных галитовых отходов после ультразвуковой обработки, $\times 200$

Поверхность солевого агрегата галита образовавшегося при флотационном обогащении (рисунок 4.5) после ультразвуковой обработки имеет более гладкую и ровную структуру в сравнении с поверхностью агрегата галургических галитовых отходов (рисунок 4.6). Это объясняется более монолитной структурой кристаллов галита прошедших флотационный процесс.



Рисунок 4.6 – Микрофотография образца галургических галитовых отходов после ультразвуковой обработки, $\times 200$

Особенности ультразвуковой очистки поверхности кристалла галита от сульфата кальция связаны с несколькими акустическими эффектами. Так как процесс отделения примеси протекает в насыщенном растворе NaCl, то дополнительного растворения галита не происходит, а наибольший вклад в очистку поверхности кристаллов вносит ультразвуковая кавитация. На рисунке 4.7. представлена схема отделения примеси сульфата кальция от поверхности кристаллов галита вследствие УЗ-обработки.

Ультразвуковая волна проходящая через жидкую фазу создает области сжатия и разрежения. При этом в области разрежения массово образуются кавитационные пузырьки заполненные газом и паром, эти пузырьки концентрируются в неровностях и сколах поверхности. При сжатии, кавитационные пузырьки пульсируют и схлопываются, образуя ударные волны, приводящие к разрушению и отрыву от поверхности галита частиц, имеющих слабые межкристаллические связи с поверхностью. При этом могут отрываться как частицы нерастворимых примесей, так и частицы поверхностного слоя самого галита. Кумулятивные струйки образовавшиеся при схлопывании

пузырьков в трещинах и сколах приводят к разрушению примесей и их вымыванию (образованию каверн). К важным ультразвуковым эффектам относятся и акустические течения, которые перемещают жидкую среду при распространении ультразвуковых волн. Эффект акустических течений обеспечивает интенсификацию массообменных процессов и повышает однородность ультразвуковой обработки.

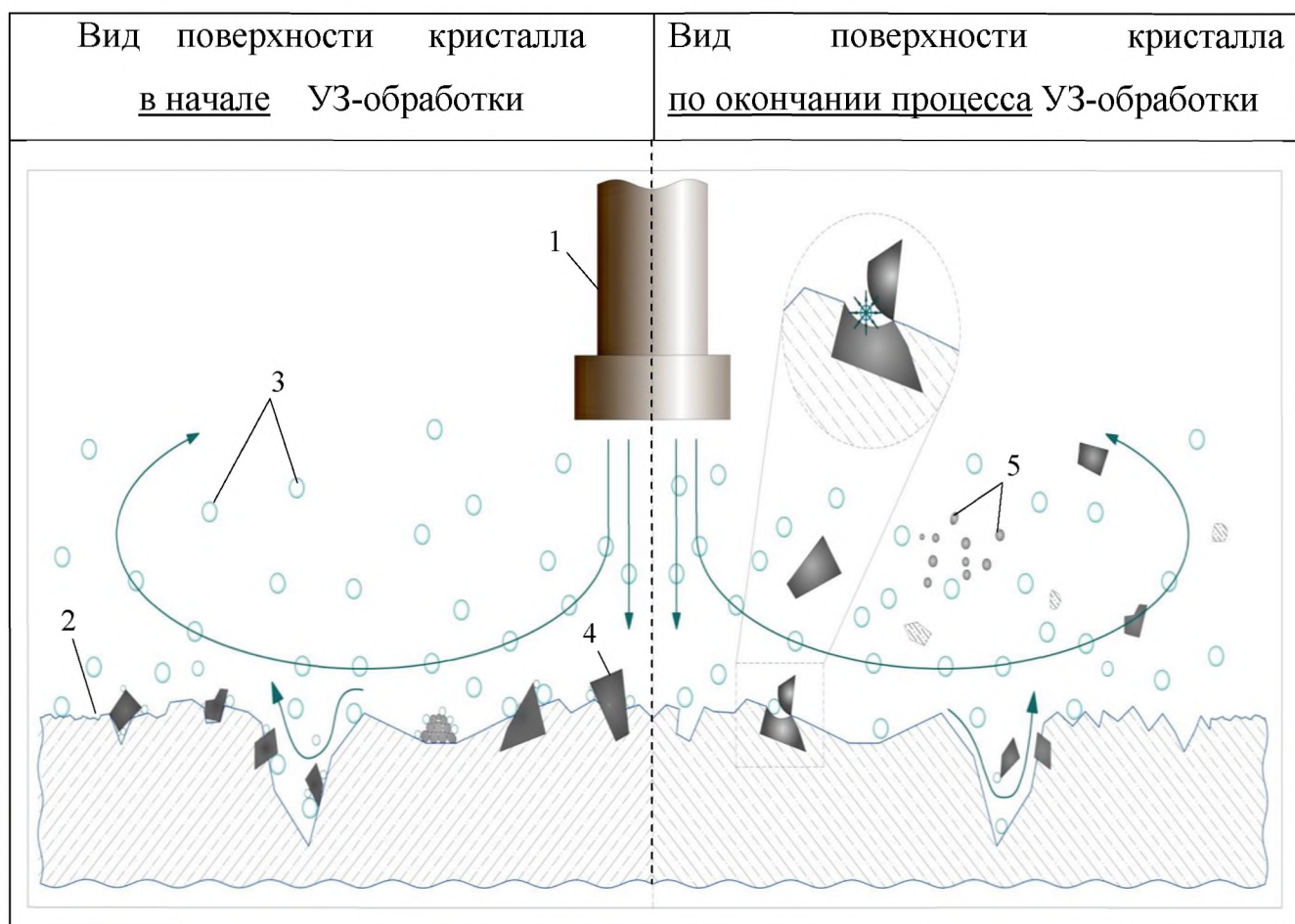


Рисунок 4.7. - Схема УЗ-очистки поверхностного слоя кристаллов галита от примеси сульфата кальция: 1 – ультразвуковой волновод-излучатель; 2 – поверхность галита; 3 – кавитационные пузырьки; 4 – частицы CaSO_4 ; 5 – частицы шлама

Для оценки содержания примеси на поверхности и внутри агрегата галитовых отходов проведены исследования оценивающие дислокацию примеси в образцах. 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. Для приготовления суспензий использовали насыщенный раствор NaCl при температуре 25°C . Объем жидкой фазы составлял 250 мл. Ультразвуковое воздействие проводилось при ранее установленных оптимальных условиях. По окончании обработки мелкая фракция вместе с насыщенным раствором отделялась от осадка путем декантирования, а образовавшуюся твердую фазу высушивали и анализировали на содержание CaSO_4 . В качестве контрольных опытов проводилась гидромеханическая обработка проб галитового отвала.

По результатам экспериментов установлено, что для удаления примесных включений слабозакрепленных на поверхности крупных кристаллов ($-0,8...+0,63$ мм) достаточно гидромеханической (Г/М) обработки (таблица 4.2). Для очистки от примесных кристаллов CaSO_4 , захваченных кристаллической поверхностью галитовых агрегатов за счет адсорбции и окклюзии, эффективно применение методов УЗ-воздействия.

Из данных полученных в результате эксперимента установлено, что в отходах образованных при флотационном обогащении доля сульфата кальция слабо закрепленного на поверхности солевых агрегатов составляет около 60,5% от общего количества примеси анализируемого образца. Доля CaSO_4 прочно закрепленного на поверхности и в микротрещинах не превышает 17%. Доля примеси дислоцируемой в межкристаллическом пространстве агрегатов составляет около 21%. Оставшаяся часть примеси не отделяема при измельчении и ультразвуковой обработке и не может быть выделена физическими методами очистки.

Таблица 4.2 – Влияние 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 , %	
		Г/М обработка а	УЗО I=9,4 Вт/см ²	Г/М обработка а	УЗО I=9,4 Вт/см ²
Галитовые отходы, полученные при флотационном обогащении сильвинита	-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 флотационном обогащении сильвинита	-0,8...+0,63	1,24	0,51	51,3	80,4
	-0,1	0,06	0,04	97,7	98,8

В галитовых отходах, полученных при галургическом обогащении сильвинитовых руд, доля слабо закрепленной фракции примеси составляет около 52,5%, а доля сульфата кальция прочно закрепленного и внедренного в поверхностный слой агрегатов составляет около 29%. Доля примеси CaSO₄ дислоцируемой внутри кристаллов и агрегатов составляет около 18%. Количество примеси находящейся в межкристаллическом пространстве сопоставимо с количеством примеси во флотационном галитовом отвале.

На основе выполненного оптического анализа и исследований дислокации примеси CaSO₄ установлено, что имеется разница в силе закрепления пылевидных частиц на поверхности галитовых агрегатов. Установлено, что большая часть примеси сульфата кальция, покрывающей поверхность флотационного галитового отвала, легко отделима, поскольку оседает на

поверхности агрегатов NaCl в процессе подготовки и обогащения руды. А вследствие отсутствия процесса перекристаллизации при образовании флотоотходов и плотной окатанной поверхности кристаллов галита, внедрения примеси в поверхность агрегатов NaCl не происходит. Это подтверждает слабые межкристаллитные взаимодействия частиц CaSO₄ с поверхностью агрегатов и высокую эффективность гидромеханической очистки от поверхностно закрепленных частиц. Ультразвуковая обработка обеспечивает более полное отделение поверхностных примесей сульфата кальция, а так же отделение примесей находящихся внутри кристалла в непосредственной близости от поверхности.

Галургический отходы имеют рыхлую и пористую структуру. В процессе формирования отходов галургического обогащения имеет место частичное растворения кристаллов галита, при этом образуются дефекты на кристаллической поверхности в которые встраиваются частицы CaSO₄. Все это приводит к тому, что гидромеханическая обработка не способна полностью очистить кристаллы галита от примесей. УЗ-обработка способствует разрушению наружного слоя агрегатов галита и удалению примесей сульфата кальция.

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

$$r = 1 - \exp(-k \cdot \tau^n) \quad (4.1)$$

где k , n – кинетические константы.

Константу скорости отделения примеси рассчитывали по формуле:

$$K = n \cdot k^{1/n} \quad (4.2)$$

Константы скорости отделения примеси для флотационных и галургических отходов представлены в таблице 4.3.

Результаты показали, что повышение интенсивности выше 9,4 Вт/см² не приводит к дальнейшей интенсификации процесса очистки.

Таблица 4.3 – Константы скорости отделения примеси CaSO₄

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 (Г/М)	0,0013	0 (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 ультразвукового воздействия.

Для флотационных отходов зависимость выражена уравнениями:

$$k=0,003 \cdot \exp(0,731 \cdot I), \quad n=0,032 \cdot \ln(I)+0,052 \quad (4.3)$$

Для галургических отходов зависимость выражена уравнениями:

$$k=0,004 \cdot \exp(-0,07 \cdot I), \quad n=0,187 \cdot \ln(I)+0,308 \quad (4.4)$$

Подставляя в уравнение (1) установленные зависимости коэффициентов k и n , получим математическое описание процесса ультразвуковой обработки. Показано, что повышение интенсивности выше 9,4 Вт/см² не приводит к дальнейшей интенсификации процесса очистки. Установленные зависимости позволяют адекватно рассчитать длительность процесса ультразвуковой обработки галитовых отходов для достижения заданной степени очистки.

4.2. Влияние ультразвукового воздействия на потери полезного компонента

Вследствие кавитационной эрозии поверхности галитовых агрегатов происходит отделение не только нежелательной примеси, но и потери полезного компонента. Для оценки возможных потерь хлорида натрия на стадии предварительной очистки галитовых отходов проведены исследования по

влиянию ультразвукового воздействия на потери NaCl в твердой фазе (таблица 4.4). Исследования проводились при ранее установленных оптимальных условиях ультразвуковой обработки. В качестве контрольных опытов проводилась гидромеханическая обработка проб галитовых отходов в течение 360 секунд.

Таблица 4.4 – Потери хлорида натрия при очистке галитовых отходов

Вид отходов	Потери NaCl, % (масс.)	
	Г/М обработка	УЗО I=9,4 Вт/см ²
Галитовые отходы, полученные при флотационном обогащении сильвинита	3,5	7,3
Галитовые отходы, полученные при галургическом обогащении сильвинита	3,6	7,9

Анализ данных показал, что ультразвуковое воздействие на солевую суспензию приводит к повышению потерь полезного компонента в твердой фазе не более чем на 4,5% в сравнении с гидромеханической обработкой.

Выводы по главе 4

1. По результатам исследований определено содержание и дислокация сульфата кальция во флотационных и галургических отходах. 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 сульфата кальция, прочно удерживаемого галитом за счет адсорбции и окклюзии, составляет около 17% и 29% соответственно.

2. Установлено, что для удаления примесных включений, слабо закрепленных на поверхности крупных кристаллов, достаточно гидромеханической обработки суспензии галитовых отвалов. Для очистки от примеси внедренной в поверхностный слой кристаллов и удаления примесей, распределенных по микротрещинам эффективно применение метода ультразвукового воздействия.

3. Показано, что акустическое воздействие на суспензию галита приводит к повышению потерь полезного компонента в твердой фазе не более чем на 4,5% в сравнении с гидромеханической обработкой. При этом качество флотационного галитового полупродукта повышается в 1,7 раза, а галургического – в 2,3 раза.

4. Установлены математические зависимости степени очистки продукта от интенсивности ультразвуковой обработки и продолжительности воздействия.

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ГАЛИТОВЫХ ПРОДУКТОВ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

5.1. Пилотные испытания по очистке галитового отвала от примеси сульфата кальция при помощи ультразвуковой обработки с использованием промышленных составов

Для проверки эффективности предлагаемого способа очистки с применением ультразвуковой обработки проведены пилотные испытания. Исследования проводились в лаборатории ОТК СОФ СКРУ-1 ПАО «Уралкалий» с использованием лабораторной установки и технологических потоков отделения технической соли. В процессе исследований определялась возможность получения технической соли с низким содержанием CaSO_4 из галитового отвала галургического производства.

На данный момент в производстве технической соли процесс очистки галита от CaSO_4 и глинистых примесей проводится последовательно на 3-х стадиях: в сгустителе, флотомашине и сгустителе. Разгрузка первого сгустителя (1 стадия обесшламливания) подается в 4-х камерную флотомашину (2 стадия обесшламливания) на шламовую флотацию. Камерный продукт поступает в разгрузочный карман флотомашины и далее в сгуститель (3 стадия обесшламливания), разгрузка которого самотеком направляется через буферную емкость на стадию обезвоживания. Эффективность обесшламливания определяется скоростью восходящего потока в сгустителях и крупностью частиц, подаваемых на флотацию.

Для проведения исследований были отобраны пробы суспензий на каждой стадии обесшламливания. Данные по отобраным образцам представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 - Перечень точек отбора проб используемых в испытаниях

Номер отобранного образца	Стадия обесшламливания	Точка отбора проб
Образец 1	1 стадия обесшламливания	Питание сгустителя типа «Брандес»
Образец 2	2 стадия обесшламливания	Питание флотомашины (разгрузка сгустителя «Брандес»)
Образец 3	3 стадия обесшламливания	Питание сгустителя типа «Брандес» (камерный продукт флотомашины)

На рисунке 5.1 представлена схема экспериментальной установки.

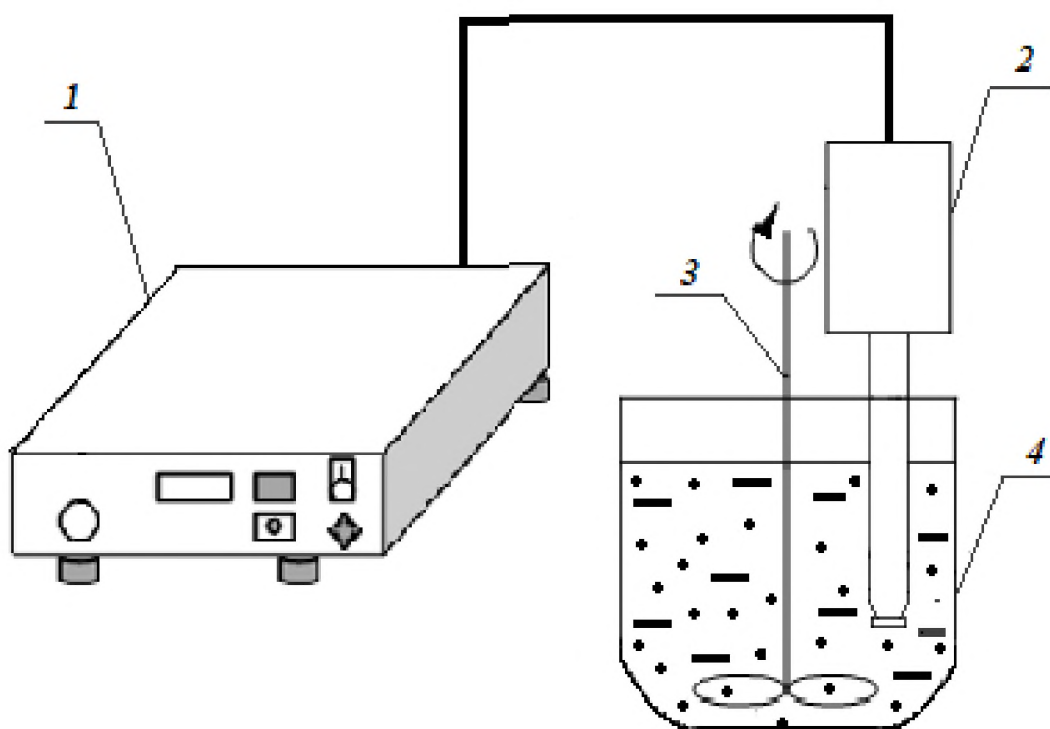


Рисунок 5.1 – Установка для проведения ультразвуковой обработки суспензии галитовых отходов: 1 – ультразвуковой генератор; 2 – преобразователь с волноводом-концентратором; 3 – мешалка с регулируемым числом оборотов; 4 – реактор

Интенсивность ультразвукового воздействия составляла $9,4 \text{ Вт/см}^2$, амплитуда колебаний 80 мкм. Отношение жидкой фазы к твердой (Ж:Т) соответствовало технологически установленным значениям. Длительность ультразвуковой обработки составляла 360 секунд. Полученные результаты представлены в таблице 5.2.

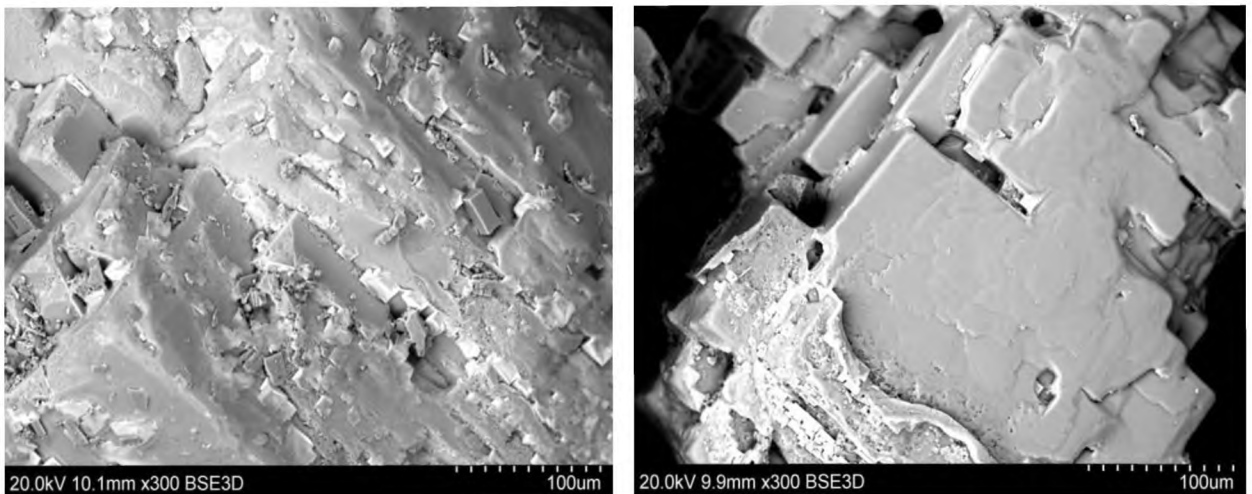
Таблица 5.2- Результаты химического анализа проб технологических потоков, прошедших ультразвуковую обработку

Наименование продукта	Характеристика продуктов ОС				
	Массовая доля, %				
	KCl	NaCl	MgCl ₂	CaSO ₄	H.O.
Питание сгустителя типа Брандеса (1 стадия обесшламливания)					
до	0,29	97,3	0,02	1,78	0,70
после УЗО	0,36	98,1	0,02	1,07	0,37
Питание флотомашины (2 стадия обесшламливания)					
до	0,35	97,5	0,05	1,49	0,50
после УЗО	0,43	98,0	0,05	1,03	0,32
Камерный продукт флотомашины (3 стадия обесшламливания)					
до	0,30	97,8	0,04	1,41	0,43
после УЗО	0,37	98,3	0,04	0,93	0,27

Установлено, что при УЗ-обработке интенсивностью $9,4 \text{ Вт/см}^2$ с амплитудой 80 мкм в течении 360 секунд среднее значение степени очистки по потокам составило 30%. Наибольшую эффективность ультразвуковое

воздействие обеспечило при обработке камерного продукта флотомашины, степень очистки составила 34%. Кроме того, при использовании ультразвука в 1,5-1,8 раза снижается содержание глинистых примесей в получаемом продукте.

На рисунке 5.2. приведены микрофотографии кристаллов, отобранных при проведении опытов на галургической фабрике СКРУ-1 ПАО «Уралкалий» из образца камерного продукта флотомашины до и после его обработки ультразвуком.



а

б

Рисунок 5.2 – Микрофотографии исследуемых образцов галитового отвала отобранного из технологического потока: *а* – до УЗ-обработки;

б – после УЗ-обработки, $\times 300$

Как видно из рисунка 5.2 до УЗ-обработки на поверхности основных кристаллов располагается большое количество мелких частиц, основная часть которых удаляется при обработке ультразвуком. На поверхности кристалла галита после УЗ-обработки образовались поры и каверны. Оставшиеся на поверхности кристаллов мелкие частицы находятся в трудноизвлекаемой форме или состоят из NaCl.

5.2. Описание технологического процесса и схемы производства галитовых продуктов с низким содержанием сульфата кальция с помощью ультразвуковой обработки

Для получения технического раствора хлорида натрия и/или технической соли с пониженным содержанием сульфата кальция в зависимости от нужд предприятия разработана принципиальная технологическая схема, включающая следующие переделы:

1. Транспортировка и дробление твердых галитовых отходов;
2. Предварительная классификация галитовых отходов по крупности 0,8 мм;
3. Измельчение класса более 0,8 мм с поверочной классификацией по крупности 0,8 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.

Предлагаемая технология получения технических рассолов (технической соли) из твердых галитовых отходов, с применением ультразвуковой обработки, обеспечивает получение продуктов высокого качества. Разработанное техническое решение отличается простотой и компактностью исполнения. Принципиальная технологическая схема получения сырого рассола и/или технической соли с использованием ультразвуковой обработки представлена на рисунке 5.3.

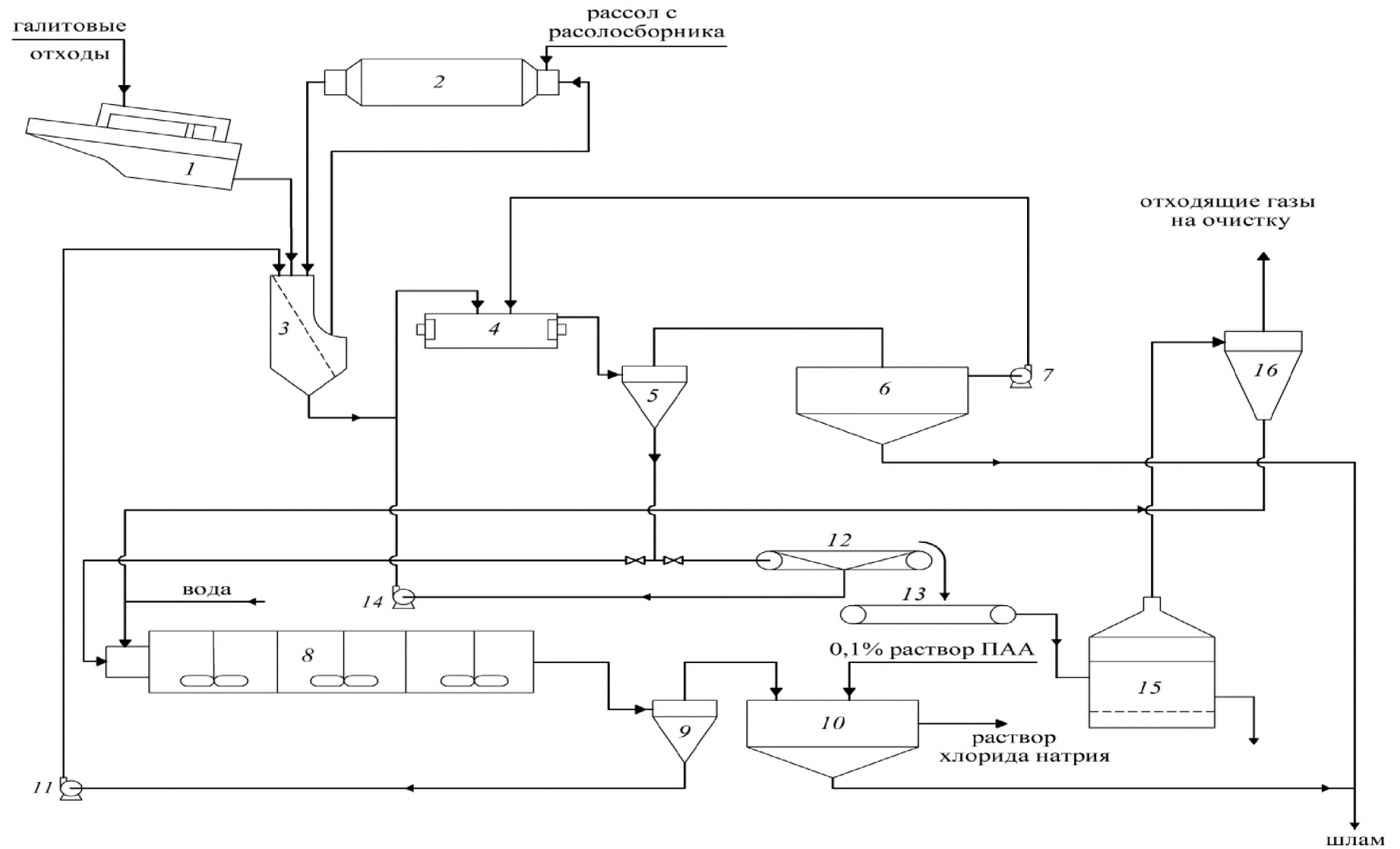


Рисунок 5.3 – Принципиальная технологическая схема производства технического рассола и технической соли с ультразвуковой обработкой

Спецификация оборудования:

1. Виброгрохот дробилка.
2. Мельница стержневая.
3. Дуговое сито.
4. Аппарат с мешалкой с дополнительным ультразвуковым оборудованием.
5. Гидроциклон для отмывки твердых галитовых отходов.
6. Сгуститель для отделения шлама.
7. Центробежный насос.
8. Аппарат-растворитель.
9. Гидроциклон для удаления твердых примесей из раствора.
10. Сгуститель для отделения шлама.
11. Центробежный насос.
12. Ленточный вакуум-фильтр.
13. Транспортер.
14. Центробежный насос.
15. Печь кипящего слоя.
16. Циклон.

Рыхление, доставка и дробление карьерной соли.

Карьерная соль с солеотвала после механического рыхления при помощи автотракторной техники отправляется в бункер узла дробления. Из приемного бункера сырье подается конвейером на виброгрохот-дробилку (позиция 1) откуда измельченный материал поступает на классификацию.

Предварительная классификация и измельчение галитового сырья.

Галитовые отходы поступают на дуговые сита (позиция 3). Надрешетный продукт после разбавления рассолом с расолосборника измельчается в стержневой мельнице (позиция 2), а далее через зумпф возвращается на сита, где классифицируется по крупности 0,8 мм. Подрешетный продукт сита подается в

аппарат с мешалкой (позиция 4), туда же направляется осветленный щелок из сгустителя (позиция 6).

Ультразвуковая обработка галитовой суспензии.

Для разбавления солевой пульпы в аппарат с мешалкой (позиция 4) направляется осветленный щелок из сгустителей (позиция 6) и отделенная жидкая фаза с ленточного вакуум-фильтра (позиция 12). Разбавление осуществляется до соотношения Ж:Т = 5:1. С помощью принудительного перемешивания достигается однородность распределения взвешенных частиц и равномерность ультразвукового воздействия на получаемую суспензию. Ультразвуковая обработка суспензии осуществляется с помощью электроакустических модулей на стенках аппарата. Эти модули соединяются с ультразвуковым генератором, вынесенным в шкаф управления.

После ультразвуковой обработки суспензия хлорида натрия направляется в гидроциклон (позиция 5). Под воздействием гидросепарации мелкая фракция, содержащая большую часть сульфата кальция, уходит в слив гидроциклона и направляется в сгуститель (позиция 6). Крупные фракции, имеющие пониженное содержание сульфата кальция направляются на приготовление целевых продуктов.

Растворение и вторичная классификация галитового сырья.

Растворение галитового сырья происходит в аппарате с мешалкой (позиция 8) предназначенном для растворения суспензии. В приемный карман аппарата-растворителя подается промышленная вода. В аппарате при смешивании с промышленной водой происходит интенсивное растворение хлорида натрия. Полученная суспензия из разгрузочного кармана аппарата-растворителя направляется в гидроциклоны (позиция 9), где происходит разделение суспензии. Пески гидроциклонов разгружаются в приемный желоб и далее перекачиваются на дуговые сита (позиция 3). Слив гидроциклона через пульподелитель подается в сгуститель (позиция 10).

Осветление раствора хлорида натрия, сгущение и удаление шлама.

Выделение взвешенных частиц глинисто-солевого шлама производится в сгустителях (позиция 10). Сгущенный шлам поступает в зумпф, где концентрируются глинисто-солевые отходы. Для ускорения процесса осветления вводится 0,1%-ный водный раствор полиакриламида. Слив сгустителя, являющейся готовым продуктом, поступает в бак и далее подается в технологический процесс производства кальцинированной соды. Раствор хлорида натрия, полученный по данной схеме соответствует требованиям ТУ 2152-001-00203944-2000.

Обезвоживание и сушка технической соли.

После обесшламливания в аппарате (позиция 5) пески гидроциклона обезвоживаются на ленточном вакуум-фильтре (позиция 12). Полученный кек с помощью транспортера (позиция 15) подается на сушку в печь кипящего слоя (позиция 16). Фильтрат с ленточного вакуум-фильтра (позиция 12) направляют в аппарат для ультразвуковой обработки (позиция 4). Высушенный хлорид натрия из печи КС поступает на складирование, а запыленный газ – на доочистку.

При использовании в качестве сырья галитовых отвалов флотационного обогащения возможно исключение первой стадии подготовки сырья – предварительного измельчения. По предлагаемой технологии, возможно одновременно получить оба целевых продукта или один из возможных, в зависимости от нужд предприятия.

5.3. Подбор оборудования для ультразвуковой обработки

Ультразвуковая обработка нашла широкое применение в химической промышленности, как эффективное средство энергетического воздействия на процессы протекающие в жидких средах. Низкочастотная ультразвуковая обработка оказывает воздействие на структуру и свойства твердых материалов

находящихся в жидкостях, а так же на качество и скорость протекания химических реакций.

Деагломерация и диспергирование минерального и техногенного сырья является одной из распространенных сфер применения ультразвукового оборудования. Эффект деагломерации и диспергирования основан на одновременном воздействии кавитации и акустических течений в суспензии. Циркулирующие потоки жидкости обеспечивают смыв мелкой фракции с поверхности крупных кристаллов. Ультразвуковая кавитация приводит к разрушению образований на единичные дисперсные частицы, обеспечивая эффект «оттирки».

Для обеспечения эффективного использования функциональных возможностей прибора очень важен правильный подбор параметров ультразвукового оборудования. Достижение требуемых режимов обработки обеспечивается применением ультразвуковых колебательных систем с излучателем специальной формы или одновременным использованием нескольких ультразвуковых излучателей, правильно размещенных в необходимом объеме. Для осуществления возможности одновременного массообменного и кавитационного процессов в суспензиях необходимо введение ультразвуковых колебаний интенсивностью $5 \dots 10 \text{ Вт/см}^2$.

Для обеспечения оптимальной интенсификации процессов деагломерации и диспергирования требуется подобрать оборудование максимальной эффективности. Среди существующих излучателей наибольшим К.П.Д. обладают пьезометрические преобразователи (около 80%), принцип их работы основан на преобразовании энергии электрического поля в механические ультразвуковые колебания [96].

Для реализации ультразвуковой обработки суспензии возможно использовать погружные или встраиваемые модули (рисунок 5.4) представляющие собой герметичные конструкции из нержавеющей стали необходимой формы со встроенными пьезокерамическими ультразвуковыми

преобразователями. Исходя из конкретных технологических задач подбирается конструкция модулей, а так же мощность и частота ультразвука. Погружные - погружаются в аппарат на опоре или подвесе, при необходимости, могут перемещаться по объёму жидкости и быстро извлекаться даже из заполненного аппарата. Встраиваемые модули, жестко устанавливаются на внутренней стороне стенки аппарата.



Рисунок 5.4 – Ультразвуковые модули, разработанные и изготовленные ООО "Александра-Плюс": *а* - погружной ультразвуковой модуль НО-400; *б* - встраиваемый ультразвуковой модуль НО-443.

Для ультразвуковой обработки в промышленных объемах, как правило, используется комплект из нескольких модулей, собранных в систему. Комплект из ультразвуковых модулей удобно монтировать внутри аппарата и варьировать количество модулей в зависимости от объема обрабатываемой суспензии. Правильно расположив ультразвуковые модули, можно эффективно обрабатывать большие объемы жидкодисперсных сред низкой вязкости.

На рисунке 5.5 представлена емкость с установленными ультразвуковыми излучателями от компании «Александра-Плюс».



Рисунок 5.5 – Пример аппарата с рабочим объемом 10 м^3 с установленной модульной системой, которая разработана и изготовлена ООО «Александра-Плюс»

5.4. Техничко-экономическое обоснование совершенствования производства технического раствора и технической соли хлорида натрия

Хлорид натрия является сырьем для производства многих химических продуктов, таких как хлор, каустическая сода, продукты нефтехимического комплекса, на базе которых производится множество востребованных товаров, например, различные виды пластмассы, алюминий, стекло, бумага, мыло и т.д. По результатам анализа литературных источников [23-37], хлорид натрия, в современных условиях, применяется более чем в 14 тысячах производств различных видов продукции.

Хлорид натрия и растворы на его основе относятся к наиболее крупнотоннажному химическому сырью. Мировое производство хлорида натрия за период с 1970 г. по 2018 г. увеличилось почти на 90% и составило около 300 тыс. тонн в год. Основные запасы природного галита в СНГ

сосредоточены на территории России (53,1%), на долю Белоруссии приходится 25,2%, Узбекистана – 12,6%. Другие государства обладают запасами менее 9% от общих по СНГ.

Динамика потребления хлорида натрия зависит от множества факторов, в том числе сложившейся экономической ситуации, как в промежуточных, так и конечных потребляющих отраслях, от погодных условий (теплая зима требует меньшего количества антигололедного реагента), норм по охране окружающей среды от загрязнений, принятых в конкретном государстве.

В последнее время в России наблюдается спад производства поваренной соли. В 2016-2018 годах в России снизилось производство поваренной соли в среднем на 2,4% по сравнению с аналогичным предыдущим периодом. Средняя цена производителей на соль поваренную в 2018 году выросла на 2,1% к уровню 2017 года и составила 4025,1 руб./тонн.

Из прогноза о росте цен на хлористый натрий следует, что в сложившейся экономической ситуации внедрение малозатратных технологий получения хлористого натрия становится еще более актуальной задачей на рынке сырья химической промышленности.

Крупнейшими предприятиями-потребителями хлорида натрия в России являются предприятия содовой промышленности, такие как АО «Березниковский содовый завод» (г. Березники, Пермский край) и АО «Каустик» (г. Волгоград), поэтому применение в качестве сырья, соответствующего техническим условиям, и получаемого по низкой стоимости из отходов калийной промышленности, является востребованным предложением на рынке технической соли.

Далее представлен укрупненный расчет экономической эффективности капиталовложений в совершенствование технологии производства технического раствора хлорида натрия при мощности 2800 тыс. м³/год и технической соли NaCl при мощности 50 тыс. т/год с пониженным содержанием сульфата кальция. Данная технология реализуется в непрерывном технологическом режиме с

применением ультразвуковой обработки. Плановый фонд времени с учётом простоев оборудования в планово-предупредительных ремонтах составляет 8040 часов.

Таблица 5.3 - Расчет затрат на технологическое оборудование и амортизационные отчисления

п/п	Наименование оборудования	Кол-во апп-в, принятых к монтажу	Оптовая цена одного аппарата, тыс.руб.	Стоимость всего оборудования, тыс.руб.	Амортизационные отчисления	
					Норма, %	Сумма, тыс. руб.
1	<i>Устанавливаемое технологическое оборудование:</i> Ультразвуковой модуль встраиваемый	57	550,0	28500,0	5	1425,00
	Емкость с мешалкой	3	270,0	810,0	5	40,5
	Центробежный насос	3	90,0	270,0	5	13,5
	Сгуститель	1	1000,0	1000,0	5	50,0
2	Итого оптовая стоимость оборудования			30580,0	5,0	1529,0
3	Затраты на доставку и установку оборудования (3% от пункта 2)			917,4	5,0	45,87

Окончание таблицы 5.3

п/п	Наименование оборудования	Кол-во апп-в, принятых к монтажу	Оптовая цена одного аппарата, тыс.руб.	Стоимость всего оборудования, тыс.руб.	Амортизационные отчисления	
					Норма, %	Сумма, тыс. руб.
4	Затраты на ввод в эксплуатацию имеющегося дополнительного оборудования			210,0	5,0	10,5
5	Общая стоимость технологического оборудования			31707,4		1585,37
6	Трубопроводы (5% от пункта 5)			1585,37	5,0	79,27
7	Электрооборудование (3% от пункта 5)			1131,22	5,0	56,56
8	Контрольно-измерительные приборы и автоматика (3% от пункта 5)			1131,22	5,0	56,56
Итого оборудование				35555,21		1777,76

Согласно данным представленным в таблице 5.3 видно, что модернизация технологии переработки галитовых отходов потребует объем денежных средств в размере 35555,21 тыс. руб.

При внедрении предлагаемого новшества в производство технического раствора хлорида натрия предполагается снижение расхода кальцинированной соды, как реагента для доочистки рассола от примеси соединений кальция. Часовое снижение расхода кальцинированной соды, как реагента для очистки сырого рассола:

$$\Delta P = P_{B1} - P_{B2} = 0,216 - 0,151 = 0,0648 \text{ т/час или } 0,19 \text{ кг/м}^3$$

В таблице 5.2. представлен расчет проектного изменения себестоимости производства рассола. Знаком «-» в таблице 5.4 обозначено снижение расходов на вспомогательные материалы.

Таблица 5.4 - Анализ изменения себестоимости производства технического раствора хлорида натрия

Статьи расхода	Единицы измерения	Затраты на единицу выработки			Затраты на годовой выпуск продукции, руб.
		Кол-во	Цена, руб.	Сумма, руб.	
Вспомогательные материалы					
Бикарбонат натрия	кг/м ³	-0,19	16,50	-3,14	-48792000,0
Вода	м ³ /м ³	0,9	1,10	0,99	2772000,0
Итого				-2,15	-6020000,0
Затраты энергии на технологические цели					
Электроэнергия	(кВт·ч)/м ³	3,00	3,45	10,45	2898000,00
Цеховые расходы (в т.ч. обеспечение безопасности производственной деятельности)				0,33	942000,00
Содержание и ремонт оборудования				3,4	9520000,0
Общая цеховая себестоимость				14,18	314160,00
Общехозяйственные расходы				3,15	8820000,0
Общая производственная себестоимость				4,26	15022560,0
Коммерческие расходы				0,12	336000,0
Полное изменение себестоимости				15,18	42504000,0

Из представленных в таблицах 5.4 данных видно, что с учетом последующего снижения количества реагента (кальцинированной соды) для доочистки рассола повышение себестоимости производства 1м³ раствора хлорида натрия составит 15,18 руб./ м³.

В таблице 5.5. представлен расчет проектной себестоимости производства рассола очищенного товарного.

Таблица 5.5 - Анализ себестоимости производства дополнительного целевого продукта (технической соли)

Статьи расхода	Единицы измерения	Затраты на единицу выработки			Затраты на годовой выпуск продукции, руб.
		Кол-во	Цена, руб.	Сумма, руб.	
Сырье и материалы					
Галитовый отвал	т/т	2,8	78,0	218,4	10920000,0
Вода	м ³ /м ³	0,65	1,10	0,715	35750,0
Итого				219,115	10944750,0
Затраты энергии на технологические цели					
Электроэнергия	(кВт·ч)/т	1,2	3,45	4,14	207000,0
Природный газ	м ³ /т	7,6	4,2	31,84	1592000,0
Цеховые расходы (в т.ч. обеспечение безопасности производственной деятельности)				0,41	20500,00
Содержание и ремонт оборудования				3,6	180000,0
Заработная плата рабочих (3 шт.ед.)				22,17	1108500,0
Страховые взносы				6,65	332500,0
Общая цеховая себестоимость				295,005	14957750,0

Окончание таблица 5.5

Статьи расхода	Единицы измерения	Затраты на единицу выработки			Затраты на годовую выпуск продукции, руб.
		Кол-во	Цена, руб.	Сумма, руб.	
Общехозяйственные расходы			4,15	207500,0	
Общая производственная себестоимость			299,155	14882750,0	
Коммерческие расходы			7,2	360000,0	
Полная себестоимость			299,275	14963750,0	

Из представленных в таблице 5.5 данных видно, что себестоимость производства 1 тонны технической соли составляет 299,275 руб./т.

Анализ ключевых технико-экономические показатели производства целевых продуктов

Обобщающим экономическим показателем эффективности производства является прибыль, которую приносит предприятию продукция в данном производстве.

Прибыль до внедрения ультразвуковой обработки рассчитывается по формуле:

$$P_1 = (C - C_1) \cdot V_1,$$

где C - цена 1 м³ очищенного рассола, руб.;

C_1 - себестоимость производства 1 м³ очищенного рассола, руб.;

V_1 - объем реализованной продукции, м³/год.

$$P_1 = (247 - 120) * 2800000 = 355,6 \text{ млн. руб /год}$$

Прибыль после внедрения проекта складывается из прибыли по реализации технического рассола и соли технической и определяется по формуле:

$$П_2 = ((C - C_2) * B_2 + (C' - C'_2) * B'_2)$$

где C_2 - себестоимость производства 1 м³ очищенного рассола, руб.;

B_2 - объем реализованного рассола после внедрения, м³/год.

C'_2 - цена 1 тонны соли технической, руб.;

C'_2 - себестоимость производства 1 тонны соли технической, руб.;

B'_2 - объем реализованной соли технической, т/год;

$$П_2 = (247 - 135,18) * 2800000 + (1800 - 299,275) * 50000$$

$$П_2 = 388,132 \text{ млн.руб./год}$$

Прирост прибыли до налогообложения определяем как разность между значением после реализации проекта и до его реализации:

$$\Delta П = П_2 - П_1 = 388,132 - 355,600 = 32,532 \text{ млн.руб./год}$$

В настоящее время действующая ставка налогообложения для Пермского края составляет 20 %.

Показатель «изменение чистой прибыли» определяется по формуле:

$$\Delta П_{\text{чист}} = \Delta П \cdot (1 - 0,2)$$

Тогда чистая прибыль составит:

$$\Delta П_{\text{чист}} = \Delta П * 0,8 = 32,532 * 0,8 = 26,025 \text{ млн.руб./год}$$

Срок окупаемости капитальных вложений:

$$T_{\text{ок}} = \frac{K_{\text{дон}}}{\Delta П_{\text{чист}}},$$

где $K_{\text{дон}}$ - дополнительные капитальные вложения на внедрение, млн. руб.

$$T_{\text{ок}} = \frac{35,555}{26,025} = 1,36 \text{ лет } (\approx 17 \text{ месяцев})$$

Расчет годового экономического эффекта проводили по формуле:

$$\mathcal{E} = \Delta П_{\text{чист}} - \varepsilon_{\text{д}} \cdot K_{\text{дон}}$$

где $\varepsilon_{\text{д}}$ - ставка по депозитным операциям, %.

$$\mathcal{E} = 26,025 - 0,1722 * 35,555 = 19,9024 \text{ млн.руб./год}$$

По результатам расчета установлено, что для ввода в эксплуатацию производства мощностью 2800 тыс.м³/год технического раствора хлорида натрия и 50 тыс.тонн/год технической соли необходимы инвестиционные затраты в размере 35,555 млн. руб. Экономический эффект от реализации предлагаемой технологии составит 19,902 млн. руб./год. Дисконтированный срок окупаемости инвестиций на внедрение технологии переработки твердых галитовых отходов не превысит 2 лет.

Выводы по главе 5

1. При проведении пилотных испытаний с использованием технологических потоков отделения технической соли СОФ СКРУ-1 ПАО «Уралкалий» обоснована и экспериментально подтверждена эффективность применения УЗ-обработки для интенсификации процесса очистки галитовых отходов от примеси сульфата кальция. Установлено, что при УЗ-обработке интенсивностью 9,4 Вт/см² с амплитудой 80 мкм в течении 360 сек эффективность очистки в среднем по потокам повышается на 30 %.

2. На основе результатов исследований разработана технология очистки галитовых отходов от примеси сульфата кальция с помощью ультразвуковой обработки. Данная технология может быть использована в производстве кальцинированной и каустической соды с использованием в качестве сырья твердых галитовых отходов производства хлорида калия ПАО «Уралкалий».

3. Выполнена экономическая оценка и показана эффективность от реализации предложенной технологии очистки галитовых отходов от примеси сульфата кальция. Экономический эффект от реализации предлагаемой технологии составит 19,902 млн. руб./год. Дисконтированный срок окупаемости инвестиций на внедрение технологии переработки твердых галитовых отходов не превысит 2 лет.

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 УЗ-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 ультразвуковой 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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудряшов, А.И. Верхнекамское месторождение солей / А.И. Кудряшов - Пермь: ГИ УрО РАН, 2001. – 429 с.
2. Бачурин, Б.А. Эколого-геохимическая характеристика отходов калийного производства / Б.А. Бачурин, А.Ю. Бабошко // Горный журнал. – 2008. – № 10. – С. 88-91
3. Ахметов, Т.Г. Химическая технология неорганических веществ. Книга 1: учебное пособие / Т.Г. Ахметов, Р.Т. Ахметова, Л.Г. Гайсин, Л.Т. Ахметова. – 2-е изд., стер. – Санкт-Петербург: Лань, 2016. – 688 с.
4. Максимович, Н.Г. Основы мониторинга окружающей среды при разработке месторождения калийных солей / Н.Г. Максимович, Е.А. Хайрулина // Инженерные изыскания. – 2012. – №8. – С. 20-30.
5. Тимонин, А.С. Инженерно-экологический справочник. Т.3 - Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2003. – 1024 с.
6. Савон, Д.Ю. Снижение воздействия отходов калийной промышленности на окружающую среду / Д.Ю. Савон, С.В. Шевчук, Р.В. Шевчук // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2016. – № 8. – С. 360-368.
7. Минерально-сырьевые ресурсы Пермского Края / под ред. А.И. Кудряшова. – Пермь: «Книжная площадь», 2006. – 464 с.
8. Голубцова, А.Н. Оценка воздействия на объекты окружающей среды при строительстве шламонакопителя Усольского калийного комбината / А.Н. Голубцова, С. В. Карманова // Transport. Transport facilities. Ecology. – 2015. – №3. – С. 21 – 28.
9. Сарапулова, Т.А. Характеристика жидких и твердых отходов калийного производства/ Т.А. Сарапулова, Е.В. Калинина // Материалы Всероссийской научно-практической конференции молодых учёных, аспирантов, студентов и школьников (с международным участием) "Химия.

Экология. Урбанистика", г. Пермь, 20-21 апреля 2017 г. – Пермь: Изд-во ПНИПУ, 2017. – С. 111-116.

10. Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот: информационно-технологический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 2 – 2015 / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. – М.: Бюро НДТ. – 2015. – 909 с.

11. Сиренко, Ю.Г. Совершенствование селективной выемки мощных калийных пластов при камерной системе разработки / Ю.Г. Сиренко, М.Ю. Брычков, Е.Р. Ковальский // Записки горного института. – 2010. – Т.186. – С. 79-81.

12. Важенин, Л.А. Селективная разработка калийных солей Верхнекамского месторождения / Л.А. Важенин, Г.Т. Грищенко // Известия УГГУ. – 2000. – №11. – С. 50-53.

13. Березюк, М.В. Экологическое воздействие на окружающую среду при добыче калийной соли в Пермском крае / М.В. Березюк, А.В. Румянцева // Проблемы устойчивого развития российских регионов: сб. докладов Всероссийской научно-практической конференции, г. Тюмень, 12 мая 2016 года. – Тюмень, 2016. – С.77-81

14. Лискова, М.Ю. Негативное воздействие, оказываемое на окружающую среду предприятиями по добыче и обогащению калийно-магниевых солей // Вестник ПНИПУ. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2017. – Т. 16, № 1. – С. 82-88.

15. Смычник, А.Д. Геоэкология калийного производства / А.Д. Смычник, Б.А. Богатов, С.Ф. Шемет – Мн.: «Юнипак», 2005. – 204 с.

16. Бачурин, Б.А. Эколого-геохимическая оценка продуктов переработки глинисто-солевых шламов калийного производства [Электронный ресурс] / Б.А. Бачурин, А.Ф. Сметанников, Е.С. Хохрякова // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 6. – Режим доступа: <http://www.science-education.ru/120-15442>

17. Трофимов, В.И. О перспективах подземного складирования (сброса) избыточных рассолов в надсолевые водоносные горизонты на Верхнекамском месторождении калийных солей / В.И. Трофимов, В.К. Липницкий, В.П. Морозов [и др.] // Проблемы захоронения промтоходов в глубокие горизонты земных недр: Материалы Второй республиканской научно-практической конференции, Саратов, 17-20 сентября 2001 г. – Саратов: Научная книга, 2001. – С. 111-112

18. Пат. 2188955 Российская Федерация, МКЛ Н 21 F 17/16. Способ подземного захоронения избыточных рассолов калийных предприятий / А.М. Поликша, Н.В. Кузнецов, В.К. Липницкий [и др.]; заявл. 11.02 2000; опубл. 10.09.2002, Бюл. № 25.

19. Бачурин, Б.А. Эколого-геохимическая характеристика отходов калийного производства / Б.А. Бачурин, А.Ю. Бабошко // Горный журнал. – 2008. – № 10. – С. 88-91.

20. Воробьева, Е. Инновационные технологии переработки отходов калийной промышленности / Е. Воробьева, Н. Крутько // Наука и инновации. – 2013. – Т. 6. – № 124. – С. 38-40

21. Шемет, С. Ф. Основные направления утилизации шламовых отходов калийного производства Белоруси / С.Ф. Шемет, А.С. Стромский, М.Г. Шемякина // Горный журнал. – 2012. – № 8. – С. 72-76.

22. Малиновская, Е.А. Особенности негативного воздействия на окружающую среду галургического способа переработки калийной руды / Е.А. Малиновская, И. А.Басалай // Промышленная экология: сборник трудов Международной научно-технической конференции, 27-28 октября 2015 г. – Минск: БНТУ, 2015. – С. 336-341.

23. Позин, М.Е. Технология минеральных солей. – Т.1. – Л.: Химия, 1974. – 492 с.

24. Лобачева, Г.К. Состояние вопроса об отходах и современных способах их переработки / Г.К. Лобачева, В.Ф. Желтобрюхов, И.И. Прокопов, А.П. Фоменко. – Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2005. – 176 с.
25. Садовникова, Л.К. Экология и охрана окружающей среды при химическом загрязнении / Л.К. Садовникова – М.: Высшая школа, 2006. – 333 с.
26. Руководство по борьбе с зимней скользкостью на автомобильных дорогах. Отраслевой дорожный методический документ / Росавтодор. – М.: ФГУП «Информавтодор». 2003. – 72 с.
27. Cain, N.P. Review of the effects of NaCl and other road salts on terrestrial vegetation in Canada / N.P. Cain et al. // Environment Canada, Commercial chemicals evaluation branch, 2001.
28. Пат. 2285712 Российская Федерация, МПК, С09К3/18. Антигололедный состав / Г.С. Меренцова, Е.В. Строганов. - № 2005122812/04; заявл. 18.07.2005; опубл. 20.10.2006.
29. Пат. 2044118 Российская Федерация, МПК, E01H10/00. Способ удаления снежно-ледяных покровов дорожных покрытий и противогололедный препарат «Кама» / В.В. Орешкин, С.В. Митюшов. - № 94033132/11; заявл. 13.09.1994; опубл. 20.09.1995.
30. Меренцова, Г.С. Экологическая оценка воздействия противогололедных материалов на окружающую среду в придорожной полосе / Г.С. Меренцова, Е.В. Строганов // Сборник 4-й Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и молодежь». Секция Строительство, подсекция Строительство автомобильных дорог и аэродромов. – АлтГТУ. – 2007.
31. Журавлёв, Н. П. Транспортно-грузовые системы / Н.П. Журавлёв, О.Б. Маликов. – М.: Маршрут, 2006. – 368 с.
32. Водоподготовка: Справочник /под ред. д.т.н., действительного члена Академии промышленной экологии С.Е. Беликова. М.: Аква-Терм, 2007. – 240 с.

33. Фрог, Б.Н. Водоподготовка / Б.Н. Фрог, А.Г. Первов – М.: Издательство АСВ, 2015. – 512 с.
34. Рахматов, Х. Б. Технология получения технического хлористого натрия из галитовых хвостов / Х.Б. Рахматов, М. А. Самадий, А.Н. Ахмедов // Молодой ученый. – 2015. – №19. – С. 60-63.
35. Фурман, А.А. Поваренная соль: Производство и применение в химической промышленности / А.А. Фурман, М.П. Бельды, И.Д. Соколов – М.: Химия, 1989. - 272 с.
36. Качурин, Н.М. Получение магнитных жидкостей из отходов / Н.М. Качурин, С.З. Калаева, С.А. Воробьев // Обогащение руд. – 2015. – №2, – С.47-52.
37. Тихонов, В.А. Технология содового производства / В.А. Тихонов, С.Г. Козлов, М.А. Куликов – Пермь, 2016. – 135 с.
38. Хуснутдинов, В.А. Производство извести и диоксида углерода. Добыча солей и очистка рассолов / В.А. Хуснутдинов, Р.Х. Хузиахметов – Казань: КГТУ, 2007. – 104 с
39. А.с. 412145 СССР, С01D3/16. Способ очистки рассолов / И.М. Цымбалов, А.А. Сони́на. – № 1698669/23-26; заявл. 16.09.1971; опубл. 25.01.1974
40. Пат. 2230029 Российская Федерация, С 01 D 3/16, С25В1/34. Способ донасыщения и очистки природного подземного рассола от примесей ионов кальция и магния / О. Г. Переволочанский, Н. В. Бугрова, Г. Л. Грошев и др. – № 2000131783/15; заявл. 18.12.2000; опубл. 10.06.2004
41. Пат. 2230029 Российская Федерация, МПК, С01D3/16, С25В1/34. Способ донасыщения и очистки природного подземного рассола от примесей ионов кальция и магния / О.Г. Переволочанский, Н.В. Бугрова, Г.Л. Грошев и др. – № 2000131783/15; заявл. 18.12.2000; опубл. 10.06.2004.
42. ГОСТ Р 58008-2017 Соль пищевая. Термины и определения. – М.: Стандартинформ, 2018. – 16 с.

43. Крепышева, И.В. Физико-химические и токсикологические свойства шлама содового производства / И.В. Крепышева, Л.В. Рудакова, С.Г. Козлов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2015. – № 1. – с. 335-342.
44. Хуснутдинов, В.А. Производство кальцинированной соды / В.А. Хуснутдинов, Р.Т. Порфирьева. – Казань: КГТУ, 2007. – 94 с.
45. Молчанов, В.И. О необходимости регулирования степени засульфачивания сырого рассола, получаемого из рапы Сиваша для производства соды кальцинированной / В.И. Молчанов, З.А. Малакей, И.С. Заразилов // Вестник национального технического университета «ХПИ». – 2003. – №11 – Т.1. – С. 93-98.
46. Малакей, З.А. Анализ современного состояния проблемы очистки рассолов от сульфатов // Химия и технология производств основной химической промышленности. – Харьков: 2007, Т. LXXV. – с. 191-196.
47. Фурман, А.А. Приготовление и очистка рассола / А.А. Фурман, С. С. Шрайбман; – Москва : Химия, 1966. – 232 с.
48. А. с. 80923 СССР, С01D 3/16. Способ очистки растворов поваренной соли/ И. Г. Беспалов, А. И. Смирнова. – № 387822; заявл. 26.11.1948; опубл. 01.01.1949
49. Elliot, D. Primary brine treatment operations, Eltech Chlorine [Электронный ресурс] / D.Elliot // Chlorate Seminar "Technology Bridge to the New Millennium", Cleveland, Ohio, 1999. – Режим доступа: <https://www.researchgate.net/publication/290201910>
50. Пат. 2060973 Российская Федерация, С 02 F 9/00. Способ переработки хлоридно-сульфатных сточных и природных вод / Г.Л. Перешеин, О.Ю. Новикова. – № 4829016/26; заявл. 28.05.1990; опубл. 27.05.1996.
51. Пат. 2102107 Российская Федерация, В01D 9/02. Способ кристаллизации солей из растворов / Э.П. Ржечицкий, А.Э. Ржечицкий, В.Т. Степанов и др. – № 95118196/25; заявл. 26.10.1995; опубл. 20.01.1998.
52. Пат. 5126019 США, С01D 3/06, С01D 3/00. Очистка рассола для хлор-

щелочных производств / J. Rutherford, W. Raymond. – №437177 заявл. 16.11.1989; опубл. 30.06.1992

53. Пат. 2064891 Российская Федерация, С 01 D 5/00. Способ выделения сульфата натрия из растворов / В.Н. Моисеев, И.М. Кошик, Л.В. Гавриленко и [др.] - № 94 94029709; заявл. 08.08.1994, опубл. 10.08.1996.

54. Фурман, А.А. Неорганические хлориды (химия и технология) / А.А. Фурман. – М. : Химия, 1980. – 416 с.

55. А.с. 1263279 СССР, С02F1/58, С01D5/00. Способ очистки технических и сбросных содовых растворов от сульфата натрия / В.И. Казбанов, Г.М. Рыбаченко. – № 97114504/12; заявл. 26.08.1997; опубл. 10.06.2001.

56. Посторонко, А.И. Применение поверхностно-активных веществ для снижения растворимости сернокислого кальция при добыче рассола / А.И. Посторонко, В.С. Ривный, Ю.М. Волков – В кн.: Химическая технология. Вып. 6. Киев: Наукова думка. – 1973. – С. 62-63.

57. Бабурина, М. С. Свойства и применение гексаметафосфата натрия / М.С. Бабурина – М.: НИИгипрохим-наука, 2000. –112с.

58. А.с. 285910 СССР, С01D3/04. Способ получения рассола / А.И. Посторонко, Я.Е. Махновский, В. И. Панов и др. – № 86456802/24; заявл. 23.06.1998; опубл. 20.05.2002.

59. А.с. 321473 СССР, С01D 3/04. Способ получения рассола / А.И. Посторонко, А.И. Кудряшов, А.С. Беспалый и др. – № 35972184/18; заявл. 04.11.1996; опубл. 18.05.2001.

60. Пат. 6846417 США, С01D 3/06 ,С01D 3/16. Комплексный ингибитор для приготовления очищенного рассола / Mayer J., Demmer, R. – № 007688, заявл. 10.07.2002, опубл. 25.01.2005.

61. Sedivy, V.M. Purification of salt for chemical and human consumption. KREBS Swiss // Industrial Minerals. – April 1996. – Режим доступа <http://www.krebs-swiss.com/salex.pdf>

62. Шапорев, В.П. Удаление сульфатов из рассола, предварительно очищенного от ионов магния и кальция, путем их осаждения раствором хлористого кальция / В.П. Шапорев, В.М. Титов // Вестник ХПИ. – Вып. 68. – 1999. – С. 28-34
63. Ткач, Г.А. Производство соды по малоотходной технологии. / Г.А. Ткач, В.П. Шапорев, В.М. Титов. - Харьков: ХНТУ, 1998. - 429 с
64. Пат. 2334678 Российская Федерация, МПК, С 01 D3/16, C01F11/46. Способ очистки водных растворов хлоридов металлов от сульфат-ионов / Е.П. Гордон, А.М. Митрохин и др. – № 2006131785/15; заявл. 04.09.2006; опубл. 28.09.2008.
65. А.с. 412145 СССР, С 01 D3/16. Способ очистки рассолов / И.М. Цымбалов, А.А. Сони́на. – № 1698669/23-26; заявл. 16.09.1971; опубл. 25.01.1974
66. Пат. 994407 Российская Федерация, МПК, С 01 D3/16, C01F11/46. Способ очистки раствора хлорида натрия / Е.П. Гордон, Н.И. Левченко и др. – № 2008116940/15; заявл. 28.04.2008; опубл. 20.11.2009
67. Кочкорова, З.Б. К вопросу о технологии очистки природной соли / З.Б. Кочкорова, Б.Ш. Калчаева, К.С. Сулайманкулов, А.С. Сатывалдиев // Наука и новые технологии, 2011, № 6. – С.71-72.
68. А.с. 994407 СССР, МПК, С 01 D3/16. Способ очистки раствора хлорида натрия / М.З. Рогозовская, Т.И. Конончук и др. – № 3328707/23-26; заявл. 10.08.1981; опубл. 07.02.1983.
69. А.с. 1286519 СССР, С 01 F5/30. Способ очистки хлормagneи́евых растворов от сульфат-ионов / Р.А. Марусяк, В.Т. Яровский и др. – № 394116; заявл. 21.06.1985; опубл. 30.01.1987
70. Пат. 2133702 Канада, С 01 D3/16. Процесс контроля сульфат-ионов в солевых растворах / Philippe Joubert. – № 95105795/13; заявл. 08.04.1994; опубл. 27.07.1999.

71. Посторонко, А.И. Применение поверхностно-активных веществ для снижения растворимости гипса при добыче рассола / А.И. Посторонко, Ю.М. Волков – В кн.: Вопросы химии и химической технологии. – Харьков, 1972. – Вып. 26. – С. 143-146.

72. Ehrstoc, J.K. Removel of Sulphate from Industrial Wastewater / J.K. Ehrstoc, J.Water. –1976. – V. 48. – P. 2084.

73. Сальникова, Е.О. Выбор осадителя при очистке сточных вод от сульфата кальция / Е.О. Сальникова, О.Г. Передерий // Цветные металлы, – 1983. – №12. – с. 22-24.

74. Пат. 2071451 Российская Федерация, МПК, С 09 К3/18. Способ очистки кислых сточных вод от сульфат-ионов / Л.М. Сурова, С.Ю. Сидельникова и др. – № 2005122812/04; заявл. 18.07.2005; опубл. 20.10.2006.

75. Пат. 2060973 Российская Федерация, МПК, С 02 F9/00. Способ переработки хлоридно-сульфатных сточных и природных вод / Г.Л. Перешеин, О.Ю. Новикова. – № 4829016/26; заявл. 28.05.1990; опубл. 27.05.1996.

76. Пат. 2102107 Российская Федерация, МПК, В 01 D9/02. Способ кристаллизации солей из растворов / Э.П. Ржечицкий, А.Э. Ржечицкий, В.Т. Степанов и др. – № 95118196/25; заявл. 26.10.1995; опубл. 20.01.1998.

77. Пат. 2064891 Российская Федерация, МПК, С 01 D5/00. Способ выделения сульфата натрия из растворов / В.Н. Моисеев, И.М. Кошик, Л.В. Гавриленко и др. – № 94 94029709; заявл. 08.08.1994, опубл. 10.08.1996.

78. Пат. 2243938 Российская Федерация, МПК, С 01 D5/00. Способ выделения сульфата натрия из растворов газоочистки электролитического производства алюминия / Э.П. Ржечицкий, А.Э. Ржечицкий, В.В. Кондратьев и др. – № 2003128476/15; заявл. 22.09.2003; опубл. 10.01.2005.

79. Матусевич, Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. – М.: Химия, 1968 – 304 с

80. Пат. 2133702 Корея, С 01 D3/16. Процесс удаления сульфат-иона присутствующего в солях / Philippe Joubert. – № 63251498/21; заявл. 18.08.1999; опубл. 14.08.2002.

81. BioteQ Enviromental Technologies Inc. The GYP-CIX process - Water treatment for sulfate removal and desalination. – Режим доступа: <http://www.bioteq.ca/sulfix.html>

82. Пат. 2140395 Российская Федерация, МПК, В 01 D61/02, С 01 F5/30. Способ удаления сульфата из концентрированных растворов $MgCl_2$ / Тор Торсен – №97118866/12, заявл. 12.11.1997, опубл. 27.10.1999.

83. Samhaber, W.M. Field test results of a nanofiltration application for separating almost saturated brine solutions of the vacuum salt production / W.M. Samhaber, K. Krenn, T Raab // ECCE. – Numberg. 25-28 June, 2001.

84. Doughty, T. Sulf-IX: Water treatment utilizing fluidized resin beds / T. Doughty, P. Littlejohn // 27th International Applied Geochemistry Symposium (IAGS) . April 20-24, 2015.– Режим доступа: <http://www.bioteq.ca/sulfix.html>

85. Шестаков, С.Д. Основы технологии кавитационной дезинтеграции / С.Д. Шестаков. – М.: ЕВА-пресс, 2001. – 253 с.

86. Промтов, М.А. Перспективы применения кавитационных технологий для интенсификации химико-технологических процессов// Вестник ТГТУ. – 2008. – Т.14. – №4. – с .861-869

87. Сиротюк, М.Г. Экспериментальные исследования ультразвуковой кавитации // Мощные ультразвуковые поля / Под ред. Л.Д. Розенберга – М.: Наука, 1968. – С. 168-220.

88. Щевьев, Ю.П. Основы физической акустики / Ю.П. Щевьев. – Санкт-Петербург : Лань, 2017. – 361 с.

89. Федоткин, И.М. Использование кавитации в технологических процессах/ И. М. Федоткин, А.Ф. Немчин. – К.: Вища шк., 1984. – 68 с.

90. Neppiras, E.A. Acoustic cavitation // Phys. Repts. –1980. – V. 61, N 3. – P. 159 –251.

91. Скворцов, С.П. Методы контроля параметров ультразвуковой кавитации // Наука и образование. – 2015. – № 2. – С. 83-100.
92. Резников, И.И. Физические основы использования ультразвука в медицине / И.И. Резников, В.Н. Фёдорова, Е.В. Фаустов [и др.] – Москва: РНИМУ им. Н.И. Пирогова, 2015. – 97 с.
93. Маргулис, М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция / М.А. Маргулис. – М.: Химия, 1986. – 286 с.
94. Маргулис, И.М. О механизме свечения при акустической и лазерной кавитации / И.М. Маргулис, М.А. Маргулис // Акустический журнал. – 2006. – Т. 52. – № 3. – С. 340-350.
95. Ланин, В.Л. Электрокинетические явления при воздействии ультразвука на жидкие среды // Электронная обработка материалов. – 2011. – №47 (4). – С.130-135.
96. Хмелев, В.Н. Ультразвуковые многофункциональные и специализированные аппараты для интенсификации технологических процессов в промышленности, сельском и домашнем хозяйстве / В.Н. Хмелев, Г.В. Леонов, Р.В. Барсуков, С.Н. Цыганок, А.В. Шалунов. Алт.гос.ун-т, БТИ.- Бийск: Изд-во Алт.гос.техн.ун-та, 2007. – 400 с.
97. Голых, Р.Н. Повышение эффективности ультразвуковой кавитационной обработки вязких и дисперсных жидких сред / Р.Н. Голых, В.Н. Хмелев, С.С. Хмелев, Р.В. Барсуков // Ползуновский вестник. – 2010.– № 3. – С. 321-325.
98. Петерсон, В. Изучение влияния ультразвука на флотацию. – В кн.: Флотация руд. Л.: Механообр, 1959. – Вып. 126. – С.186 –187.
99. Гроо Е.А. Исследование влияния ультразвуковой обработки для интенсификации процессов извлечения золота из труднообогатимого сырья / Е.А. Гроо, Н.К. Алгебраистова, А.М. Жижаев, А.С. Романченко, А.В. Макшанин // Горный информационно-аналитический бюллетень, 2012. – № 2. – С. 89-96.
100. Глембоцкий, В. А. Ультразвук в обогащении полезных ископаемых /

В.А. Глембоцкий, М.А. Соколов, И.А. Якубович – Алма-Ата: Наука, 1972. – 229 с.

101. Макавецкас, А.Р. Влияние кавитации на технологические свойства рудного и нерудного минерального сырья / А.Р. Макавецкас, Т.В. Башлыкова, Г.А. Пахомова [и др.] // Цветные металлы. –2007. – № 3. – С. 87-92.

102. Ревнивцев, В.И. Ультразвуковое обогащение минералов, покрытых поверхностными загрязняющими примесями / В.И. Ревнивцев, Ю.Г. Дмитриев // Применение ультразвука в машиностроении: Сборник докладов 4-й ежегодной научно-технической конференции. Москва, 1963. – 147 с.

103. Вахрушев, В.В. Обесшламливание сильвинитовой руды при ультразвуковой обработке [Электронный ресурс] / В.В. Вахрушев, В.А. Рупчева, В.З. Пойлов, О.К. Косвинцев // Инженерный вестник Дона. – 2012. – №4.–Ч.2.- Режимдоступа: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n4p2y2012/1369>

104. Вахрушев, В.В. Кинетика обесшламливания сильвинитовой руды при ультразвуковой обработке [Электронный ресурс] / В.В. Вахрушев, В.З. Пойлов, О.К. Косвинцев, О.А. Федотова // Инженерный вестник Дона – 2013. – № 2. - Режим доступа: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n2y2013/1638>

105. Чантурия, В.А. Исследование минеральных образований на поверхности алмазных кристаллов и условий их деструкции в процессах переработки текущих и отвальных хвостов алмазоизвлекающих фабрик/ В.А. Чантурия, Г.П. Двойченкова, А.С. Тимофеев, Ю.А. Подкаменный // Горный журнал. –2019. – № 2.– С. 61-65

106. Губин, Г.Г. Возможности улучшения качества железорудных концентратов на ГОКах Кривбасса / Г.Г. Губин, В.Г. Губина // Горный журнал – М.: Руда и металлы, 2001. – № 1. – С.45-47.

107. Литвинова, Н.М. Интенсификация процесса измельчения труднообогатимой золотосодержащей руды Албазинского месторождения. / Н.М. Литвинова, Т.Н. Александрова, Н.Г. Ятлукова, Е.И. Данилов // Горный журнал. – 2006. –№ 10. – С. 63-64.

108. Перов, В.А. Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых. / В.А. Перов, Е.Е. Андреев, В.Ф. Биленко – М.: Недра, 2007. – 301 с
109. Кардашев, Г.А. Физические методы интенсификации процессов химической технологии / Г.А. Кардашев. – М.: Химия, 1990. – 208 с.
110. Свиридов, Д.П. Оценка энергетической эффективности процесса кавитационного измельчения / Д.П. Свиридов, И.А. Семенов, Д.Н. Сучков, Б.А. Ульянов // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – № 3. – С. 103-105.
111. Свиридов, Д.П. Получение устойчивых дисперсных взвесей при помощи кавитации / Д.П. Свиридов, Д.Н. Сучков, Б.А. Ульянов, Д.Н. Ситников // Современные технологии и научно-технический прогресс. Тезисы докладов. – 2008. – № 1. – С. 24-28.
112. Isopescu, R. Modification of precipitated calcium carbonate particle size distribution using ultrasound field / R. Isopescu, M. Mocioi, M. Mihai, C. Mateescu, G. Dabija //Revista de Chimie. –2007. –58. – Pp. 246-250
113. Гершгал, Д.А. Ультразвуковая технологическая аппаратура/ Д.А. Гершгал, В. М. Фридман. – М.: Энергия, 1976. – 320 с.
114. Агранат, А.А. Ультразвук в гидрометаллургии: учеб. / А.А. Агранат, О.Д. Кириллов, Н. А. Преображенский - М., Metallurgia, 1969. – 352 с.
115. Бронин, Ф.А. Удаление заусенцев и диспергирование порошковых материалов при воздействии ультразвука / Ф.А. Бронин, А.П. Чернов – М.: Машиностроение, 1978. – 55 с.
116. Информационный отчет ФГУП ЦНИГРИ за 2010 г. по изучению влияния ультразвуковой обработки на извлечение золота из руд. - Режим доступа: http://alexplus.ru/Отчёт_ЦНИГРИ_2010.html
117. Владыкин, А.Ю. Влияние ультразвуковой обработки на технологические показатели переработки золотосодержащего сырья / А.Ю. Владыкин // Горный информационно-аналитический бюллетень. – М.: Горная кн. –2013. –№3. – С. 267-270.

118. Акопова К.С. Влияние предварительной ультразвуковой обработки минералов титано-циркониевых песков на процесс их флотации // Применение ультразвука в машиностроении: Сборник докладов 4-й ежегодной научно-технической конференции. Москва, 1963. – С.37-39.

119. Ультразвуковые методы интенсификации технологических процессов / под ред. П.И. Полухина. – М.: Metallurgiya, 1970. – 424 с.

120. Ozkan, S.G. Zum Einfluss von Ultraschall auf die Steinkohleflotation / S.G. Ozkan, H.Z Kuyumcu.// Aufbereitungs Technik. – 2006. –Bd. 47. – № 1/2. – S. 23-33.

121. Черных, С.И. К вопросу изучения влияния ультразвука, магнитных полей и электрического тока на флотацию золота / С.И. Черных, О.И. Рыбакова, Н.М. Лебедев, Т.И. Жирнова // Цветная металлургия. – 2003. – № 6. – С. 15-17.

122. Letmahe, C. Intensivierung der Schaumflotation durch Einsatz von Ultraschall / C. Letmahe, B. Benker, L. Günther // Aufbereitungs Technik. – 2002. – Bd. 43. – N 4. – S. 32–40.

123. Киенко, Л.А. Влияние ультразвуковой обработки пульпы на селективность флотации при обогащении карбонатно-флюоритовых руд / Л.А Киенко, Л.А. Саматова, О.В. Воронова // ГИАБ. –2013. – №4. – С. 172-178.

124. Aldrich C. Effect of ultrasonic preconditioning of pulp on the flotation of sulphide ores/ C. Aldrich, D. Feng // Minerals Engineering. – Vol.12. – Issue. –1999. – PP. 701-707.

125. Хмелев, В.Н. Источники ультразвукового воздействия. Особенности построения и конструкции / В.Н. Хмелев, С.С. Хмелев, С.Н. Цыганок, С.В. Левин – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2013. –196 с.

126. Александра-Плюс. Ультразвуковые технологии и оборудование [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.alexplus.ru

127. Hielscher - Ultrasound Technology [Электронный ресурс]. – Режим доступ: www.hielscher.com.

128. Ультразвуковая техника – Инлаб [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.utinlab.ru>.
129. Фридман, В.М. Ультразвуковая химическая аппаратура / В.М. Фридман. – М.: Машиностроение, 1967. – 212 с.
130. Ультразвук: Маленькая энциклопедия / Гл. ред. И.П. Голямина. – М.: Советская энциклопедия, 1979. – 400 с.
131. Белов, К.П. Магнитострикционные явления и их технические приложения / К.П. Белов. – М.: Наука, 1987. – 463 с.
132. Хмелев, В.Н. Разработка пьезоэлектрических ультразвуковых колебательных систем для интенсификации процессов / В.Н. Хмелев, С.С. Хмелев, С.Н. Цыганок, А.Н. Лебедев, А.Н. Галахов // Известия Тульского государственного университета. – Тула: Изд-во ТулГУ, 2010. – Вып. 1. – С. 147-148.
133. Пат. 2284215 Российская Федерация, МПК, В01F11/02, В01В1/08. Кольцевой магнитострикционный преобразователь / А.Е. Шестовских, А.Ю. Петров, В.И. Лузгин, Б.А. Кандалинцев. – № 2005104192/15, заявл. 16.02.2005. опубл. 27.09.2006, бюл. № 27
134. Хмелев, В.Н. Автоматизированное проектирование ультразвуковых колебательных систем / В.Н. Хмелев, А.Н. Лебедев, С.Н. Цыганок // Известия Тульского государственного университета: избранные труды участников II Международной электронной научно-технической конференции. – Тула, 2003. – С. 14-18.
135. Дежкунов, Н.В. Исследование повышения активности кавитации и качества очистки оптических поверхностей при обработке в комбинированном ультразвуковом поле / Н.В. Дежкунов, В.С. Томаль, В.Л. Ланин [и др.] // Контенант. – 2015. – № 1. – С. 1-12.
136. Большаков, Л.А. Кинетика и оптимизация ультразвукового обезжиривания поверхности титана // Химия и химическая технология. 2002. – Т. 45. – Вып. 5. – С. 81-84.

137. Верховых, А.А. Обзор работ по воздействию ультразвука на нефтяные системы / А.А. Верховых, А.К. Вахитова, А.А. Елпидинский // Вестник технологического университета, 2016. –Т.19. – Вып.8. – С. 37-43.

138. Пат. 2403085 Российская Федерация, МПК, В 01 J19/10. Ультразвуковой проточный реактор / Ю.А. Борисов, Г.В. Леонов, В.Н. Хмелев [и др.] – № 2009115487/05; заявл. 23.04.2009; опубл. 10.11.2010, Бюл. №31. – 9 с.: ил.

139. Mason, T.J. Sonochemistry: Theory, applications a. uses of ultrasound in chemistry / T.J. Mason, J.P. Lorimer – Chichester: Horwood, 1988. – XII, 252 с.

140. Петушко, И.В. Оборудование для ультразвуковой обработки. СПб: Андреевский издательский дом, 2005. – 166 с.

141. Сикерина Н.В. Расшифровка структур поликристаллических веществ/ Н.В. Сикерина, О.В. Андреев, Р.В. Шпанченко // Тюмень: Изд-во Тюменского гос. ун-та, 2008. – 64 с

142. Быков, Ю.А. Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный анализ. Аппаратура, принцип работы, применение / Ю.А. Быков, С.Д. Карпухин, М.К. Бойченко и др. // М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. – Режим доступа: <http://lab.bmstu.ru/rem/index/htm>

143. Живописцев, В.П. Фотометрическое определение малых количеств алифатических аминов бис-(4-диметил-аминофенил)-(1-п сульфифенил-3-метилпиразолон-5-ил)-карбинолом / В.П. Живописцев, Е.А. Селезнева, З.И. Брагина [и др.] // – Журнал аналитической химии, 1968. – Т.23. – Вып. 9. – С. 1391-1395.

144. 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.

145. Федотова, О.А. Исследование процесса смачиваемости пылевидного КСl, содержащего примеси флотореагентов / О.А. Федотова, М.В. Черепанова,

И.С. Потапов, В.З. Пойлов // Инженерный вестник Дона, 2013. – Т.24, №1. – С. 53-63.

146. 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.

147. 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.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Акты внедрения



Публичное акционерное общество
«УРАЛКАЛИЙ»

Пятилетки ул., д. 63, г. Березники,
Пермский край, Российская Федерация, 618426
телефон: +7 (3424) 296059, факс: +7 (3424) 296100
Internet: <http://www.uralkali.com>
ОКПО 00203944, ОГРН 1025901702188,
ИНН/КПП 5911029807/997550001

6.07.2018 № 18/8693

На № _____ от _____

АКТ

об использовании на ПАО «Уралкалий» результатов научно-исследовательской работы «Разработка технологии производства обессульфаченного хлористого натрия из галитовых отходов калийных фабрик при помощи ультразвука»

Руководитель: Косвинцев О.К., Нисина О.Е., Лановецкий С.В., Морева Е.В.

Настоящий акт составлен о том, что по результатам НИР «Разработка технологии производства обессульфаченного хлористого натрия из галитовых отходов калийных фабрик при помощи ультразвука» проведены опытные испытания получения технической соли с пониженным содержанием сульфата кальция.

Цель работы: экспериментальная проверка эффективности обессульфачивания галитовых отвалов при их переработке в соль Камскую поваренную с использованием ультразвуковой обработки суспензий.

Проведенные промышленные испытания показали, что при существующем технологическом режиме стадии обесшламливания галитового отвала в производстве соли Камской недостаточное извлечение CaSO_4 в сливы Брандесов обусловлено нестабильной работой отстойников Брандес.

По результатам лабораторных испытаний получены данные по эффективному отделению кристаллов сульфата кальция от хлорида натрия в присутствии ультразвука. Оптимальными параметрами получения технической соли с пониженным содержанием сульфата кальция является использование ультразвуковой обработки интенсивностью $W=9,4 \text{ Вт/см}^2$, продолжительностью не менее 6 минут при соотношении жидкой и твердой фазы Ж/Т=5:1, с последующим качественным отделением тонких фракций путем гидросепарации.

На основании выполненных исследований авторами разработана технология производства обессульфаченного хлористого натрия из галитовых отходов с помощью ультразвуковой обработки, позволяющая получить готовый продукт с пониженным содержанием сульфата кальция.

Технический



В.В. Лаук

АКТ

Об использовании в АО «Березниковский содовый завод» результатов НИР по теме «Совершенствование технологии очистки рассолов хлорида натрия для содового производства»

Исполнители: Косвинцев О.К., Нисина О.Е., Воронин В.В., Лановецкий С.В., Носкова Ю.В.

Настоящий акт составлен о том, что результаты НИР на тему «Совершенствование технологии очистки рассолов хлорида натрия для содового производства» приняты к использованию в компании АО «Березниковский содовый завод».

Авторами проведены исследования элементного, фазового и гранулометрического составов галитового отвала и карьерной соли галургического производства хлорида калия; оценено влияние ультразвуковой обработки суспензии карьерной соли на содержание примеси сульфата кальция. Разработаны и представлены рекомендации по достижению максимально возможной степени очистки технического рассола хлорида натрия за счет снижения примеси сульфата кальция в технической соли.

В результате проведенных исследований авторами представлены данные по совершенствованию технологии производства технического рассола хлорида натрия, с пониженным содержанием сульфата кальция, получаемого из твердых галитовых отходов. На основании проведенных исследований предложена технология предварительной очистки галитового сырья с применением ультразвуковой обработки, позволяющая получить готовый продукт с содержанием сульфата кальция $\leq 0,5\%$ (масс).

Главный технолог

АО «Березниковский содовый завод»



— А.Ф. Бухаринов

2018г.

**Количественная схема производства технического рассола
и технической соли с ультразвуковой обработкой**

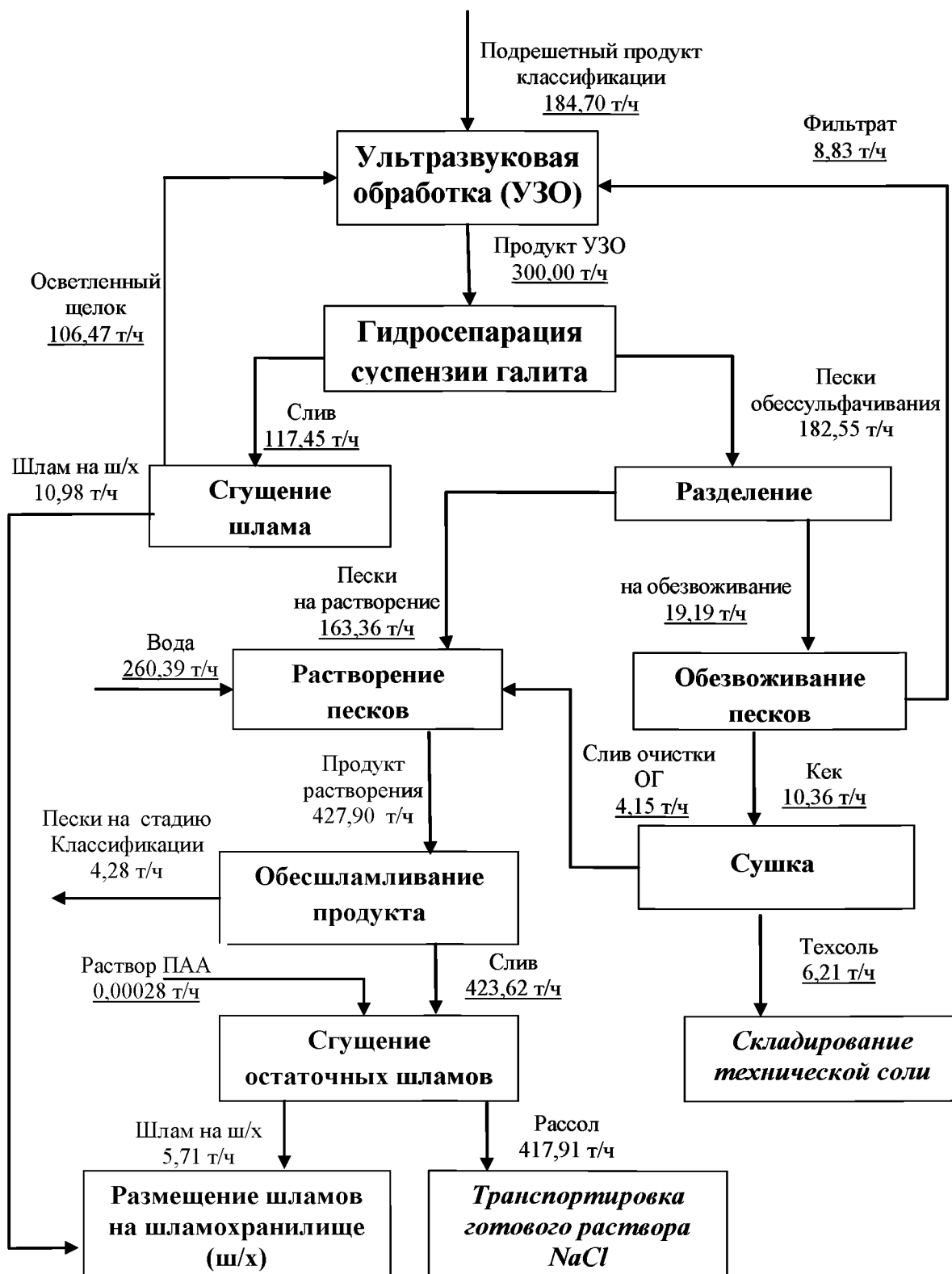


Рисунок А.1 – Количественная схема производства технического рассола и технической соли с ультразвуковой обработкой

Таблица А.1 - Сводный материальный баланс

Наименование потока	Приход, т/ч	Массовая доля компонентов, %			
		NaCl	CaSO ₄	н.о.	H ₂ O
Карьерная соль	132,34	89,60	2,47	0,83	7,00
Вода	260,39	0	0	0	100,00
Рассол с рассолосборника	52,31	16,49	0,61	0	82,00
Раствор ПАА	0,00028	0	0	0	99,99
Наименование потока	Расход, т/ч	Массовая доля компонентов, %			
		NaCl	CaSO ₄	н.о.	H ₂ O
Шламы	16,68	26,85	0,87	0,07	69,96
Рассол	417,95	27,64	0,56	0	71,26
Соль техническая	6,21	98,5	0,55	0,21	0,70
Слив очистки отходящих газов	4,15	0,0007	0	0	0

Таблица А.2 – Характеристики основного оборудования

Наименование оборудования	Номер позиции на схеме (рис. 5.3)	Количество аппаратов	Технические характеристики
Виброгрохот дробилка	позиция 1	2	Габаритные размеры 6460x2240x2405 мм
Мельница стержневая	позиция 2	4	Объём – 32 м ³ , длина барабана – 4,5 м
Дуговое сито	позиция 3	8	Площадь – 3,6 м ² ; радиус кривизны – 1,5 м
Емкость для УЗ-обработки суспензии	позиция 4	3	Толщина стенки 8 мм. Габаритные размеры 2500x2400x2000

Окончание таблицы А.2

Наименование оборудования	Номер позиции на схеме (рис. 5.3)	Количество аппаратов	Технические характеристики
Гидроциклон	позиция 5	9	Диаметр 500 мм
Сгуститель	позиция 6	1	Диаметр 16 м
Аппарат-растворитель	позиция 8	3	6 секционный аппарат, вместимость одной секции – 6,3 м ³
Гидроциклон	позиция 9	12	Диаметр 500 мм
Сгуститель	позиция 10	2	Диаметр 18 м
Ленточный вакуум-фильтр	позиция 12	1	Поверхность фильтрации 10 м ²
Печь кипящего слоя	позиция 15	1	Площадь сечения решетки 7,2 м ²