

Научная статья

Original article

УДК 66-93



**ИЗУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДСТВА ХЛОРИДА КАЛИЯ ГАЛУРГИЧЕСКИМ
МЕТОДОМ**

**STUDY OF THE PRODUCTION OF POTASSIUM CHLORIDE BY THE
HALURGIC METHOD**

Ермолаева Вера Анатольевна, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры Техносферная безопасность, Муромский институт Владимирского государственного университета (602264, Россия, Владимирская область, г. Муром, ул. Радиозаводское шоссе, д. 23/2), ErmolaevaVA2013@mail.ru

Грошев Даниил Дмитриевич, студент, Муромский институт Владимирского государственного университета (602264, Россия, Владимирская область, г. Муром, ул. Радиозаводское шоссе, д. 23/2), Daniil.groshev.182@mail.ru

Ermolaeva Vera Anatolievna, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of Technosphere Safety Department, Murom Institute of Vladimir State University, (602264, Russia, Vladimir region, Murom, Radiozavodskoe shosse str., 23/2), ErmolaevaVA2013@mail.ru

Groshev Daniil Dmitrievich, student, Murom Institute of Vladimir State University, (602264, Russia, Vladimir region, Murom, Radiozavodskoe shosse str., 23/2), Daniil.groshev.182@mail.ru

Аннотация. Дана характеристика галургического метода производства хлористого калия. Представлено описание исходного сырья – сильвинита, а

также охарактеризован целевой продукт – хлорид калия. Рассмотрена технологическая схема галургического производства калийной промышленности. Представлено технологическое оборудование, участвующее в получении хлорида калия. Описаны физико-химические основы процессов, протекающих при производстве хлорида калия. По исходным данным был произведен расчет практического материального баланса, каждого этапа производства и расчет теплового баланса основных этапов производства. Рассчитан состав маточного и горячего щелока от начала промышленного цикла, до его окончания. Определен состав конечного продукта галургического метода получения хлорида калия. Результаты расчетов были сведены в сводные таблицы. Описаны: общие требования по технике безопасности, отходы и методы борьбы с ними.

Abstract. The characteristic of the halurgic method of potassium chloride production is given. The description of the initial raw material – silvinit is presented, and the target product – potassium chloride is also characterized. The technological scheme of the halurgic production of the potash industry is considered. The technological equipment involved in the production of potassium chloride is presented. The physical and chemical bases of the processes occurring in the production of potassium chloride are described. According to the initial data, the calculation of the practical material balance of each stage of production and the calculation of the thermal balance of the main stages of production were carried out. The composition of the mother liquor and hot liquor is calculated from the beginning of the industrial cycle to its end. The composition of the final product of the halurgic method of obtaining potassium chloride is determined. The results of the calculations were summarized in summary tables. Described: general safety requirements, waste and methods of dealing with them.

Ключевые слова: выщелачивание, вакуум-кристаллизация, хлорид калия, сильвинит, галургическое производство.

Keywords: leaching, vacuum crystallization, potassium chloride, silvinit, halurgical production.

Введение

Калий – питательный элемент, необходимый для развития всех живых организмов. Основные калийные руды, из которых получают преобладающее количество калийной продукции, – это сильвиниты, представляющие механическую смесь сросшихся кристаллов сильвина KCl и галита $NaCl$. Хлорид калия – основной вид продукции калийной промышленности. Поскольку сильвинит представляет механическую смесь кристаллов сильвинита и галита, их разделение с целью получения хлористого калия возможно как физико-химическими методами (растворением и отдельной кристаллизацией), так и механическими (флотацией, гравитационной сепарацией, электросепарацией).

Хлорид калия используется также в промышленности в качестве составной части для производства сложных минеральных удобрений: нитрофоски, аммофоски, нитроаммофоски и другие.

Характеристика целевого продукта – хлорида калия

Целевым продуктом, получаемым на галургических фабриках по переработке сильвинитовой руды, является хлорид калия с формулой – KCl .

Технические требования, предъявляемые к продукту.

Внешний вид: Мелкие кристаллы серовато – белого цвета;

Массовая доля хлористого калия, % не менее – 98;

Массовая доля нерастворимого в воде остатка, %, не более – 1,3;

Рассыпчатость, % – 100.

Основные константы продукции:

- 1) химическая формула основного вещества, - KCl ;
- 2) молекулярная масса - $74,555 \cdot 10^{-24}$ г;
- 3) температура плавления - $768^{\circ}C$;
- 4) плотность отдельных кристаллов - (1950 - 2000) $кг/м^3$;
- 5) насыпная масса в зависимости от времени хранения (900 - 1400) $кг/м^3$.

Белый хлористый калий используется как для непосредственного внесения в почву, так и для производства смешанных азотно-фосфорно-калийных удобрений, а также применяется в промышленности.

Характеристика исходного сырья и материалов

Сырьем для производства хлорида калия галургическим способом на калийных предприятиях является сильвинит. Он представляет собой механическую смесь хлористого натрия и хлористого калия и имеет следующую формулу ($m\text{KCl} + n\text{NaCl}$). Также в данной руде могут содержаться различные примеси, например, соли магния, кальция и другие.

Основным источником месторождения калийных солей является Верхнекамское месторождение калийных солей расположено на Западном Урале, в Пермской области.

Поступающий сильвинит имеет следующий средний состав: хлористый калий – не менее 30%, хлористый натрий – не менее 64%, хлористый магний – не более 0,9%, сульфат кальция – не более 2,5%, нерастворимый в воде остаток – не более 2,5%.

Технологический процесс производства хлорида калия галургическим способом

Сильвинит нужного размельчения поступает на выщелачивание в три последовательно работающих шнековых растворителя. Удаление из твердой соли происходит с помощью ковша элеватора, смонтированного вместе с корытом. Ввод и вывод щелока производится через два отверстия, расположенных на боковых стенках растворителя.

Хлористый калий выщелачивают из сильвинита насыщенным щелоком при температуре 105 – 115°. Щелок таких параметров направляют во второй растворитель. В первом растворителе осуществляется принцип прямотока (между перемещающимися относительно друг друга раствором и сильвинитом), а во втором растворителе – принцип противотока.

Отвал из второго растворителя передают в шнековую мешалку, куда для выщелачивания направляют нагретый до 70° маточный щелок, а также

промывные воды с противоточной промывки глинистого шлама и фильтрат с планфильтра. Шнековая мешалка также предназначена для рекуперации тепла. Несколько подогретый в ней раствор присоединяют к растворяющему щелоку, направляемому во второй растворитель.

Полученный отвал из шнековой мешалки промывают горячей водой на планфильтре для того чтобы снизить потери хлорида калия. Промытый отвал с помощью ножа непрерывно сбрасывается с фильтра на скребковый транспортер и удаляется из производства.

Горячий раствор ($97 - 107^\circ$), после этапа растворения содержит как большую концентрацию KCl и $NaCl$, так и взвешенные мелкие частицы руды, глины и т.п.

Выделение взвешенных частиц осуществляют путем осаждения их из раствора в шестиконусных отстойниках. В первых двух конусах сгустителя осаждаются преимущественно солевые частицы, а в последних – глинистые. Для ускорения процесса осаждения используют коагулянт, например крахмал или раствор полиакриламида.

Солевой шлам непрерывно возвращают во второй растворитель а глинистый шлам периодически пропускают в мешалку, откуда после обработки горячей водой с отношением Т:Ж, равным 1:4, передают на противоточную промывку, состоящую из 2–4 сгустителей Дорра. Промывные воды с противоточной промывки возвращают на растворение в шнековую мешалку, а промытый глинистый шлам выбрасывают в отвал.

Из отделения растворения и осветления щелок поступает в сборный бак, откуда за счет вакуума засасывается в I ступень вакуум кристаллизационную установку. Из I ступени осветленный щелок засасывается во II ступень с помощью вакуума, из II в III и т.д. Из последней ступени выделившиеся кристаллы соли вместе с раствором, удаляются по барометрической трубе в бак хлоркаалиевой пульпы, а затем в отстойную станцию.

Выделившиеся в ступенях пары воды в смеси с воздухом засасываются соответственно в поверхностные конденсаторы. В конденсаторах смесь

охлаждается холодным маточным раствором, движущимся противоположно направлению движения раствора в ступенях. При этом растворяющий щелок нагревается до 70° . Дальнейшее его нагревание до $113-115^{\circ}$ проводится в трубчатом подогревателе паром с давлением в 2–3 атм. С такой температурой растворяющий щелок перекачивают на выщелачивание сильвинита в шнековые растворители.

Вакуум в поверхностных конденсаторах поддерживается пароструйными эжекторами. Влажный воздух из конденсатора засасывается эжектором, сжимается паром до давления в следующем конденсаторе и направляется в него. У входа в конденсатор влажный воздух в смеси с паром эжектора смешивается с паровоздушной смесью, поступающей из 9 ступени. То же самое происходит в других конденсаторах.

Из последнего конденсатора охлаждающая вода по барометрической трубе стекает в бак, а влажный воздух засасывается эжектором в дополнительный конденсатор. В дополнительных конденсаторах, охлаждаемых водой, происходит тоже, что и в цепи предыдущих конденсаторов. Влажный воздух засасывается в последний дополнительный конденсатор, сжатый эжектором до его давления, где смешивается с влажным воздухом из поверхностного конденсатора. Влажный воздух из свободного конденсатора просасывается через ловушку, сжимается вакуум-насосом до атмосферного давления и выбрасывается в атмосферу.

Из бака с хлоркалиевой пульпой маточный раствор и выпавшие кристаллы KCl попадают в шестиконусный сгуститель. Осветлённый маточный раствор возвращают в цикл растворения, а сгущенную пульпу хлорида калия из конусов сгустителя с соотношением Ж:Т=1:2 перекачивают насосом в бак с мешалкой, откуда она самотеком перетекает для фильтрации в центрифугу. В процессе фильтрации и промывки KCl освобождается от маточного раствора, а также от части выкристаллизовавшегося NaCl.

После центрифуг хлористый калий направляют в сушильное отделение. Температура топочных газов на входе в сушилку $800-900^{\circ}$, поэтому во

избежание сильного перегрева и плавления KCl горячие топочные газы и влажный материал поступают в барабанную сушилку прямотоком. Отходящие газы с температурой 140-160°, пройдя систему пылеулавливания, дымососом выбрасываются в атмосферу. Высушенный хлористый калий с влажностью 0,5-1,0% отправляют на склад готовой продукции.

Физико-химические изменения в процессе производства

Сущность галургического метода заключается в выщелачивании хлористого калия из сильвинита горячим оборотным щелоком, а оставшийся нерастворенный галит (хлорид натрия) направляют в отвал. Полученный щелок для очистки от солевого и глинистого шламов сначала отстаивают, затем охлаждают. Происходящая при этом кристаллизация KCl связана с ярко выраженным изменением растворимости этой соли в воде и в насыщенных растворах NaCl.

Диаграмма зависимости совместной растворимости хлоридов натрия и калия от температуры (рис.1):

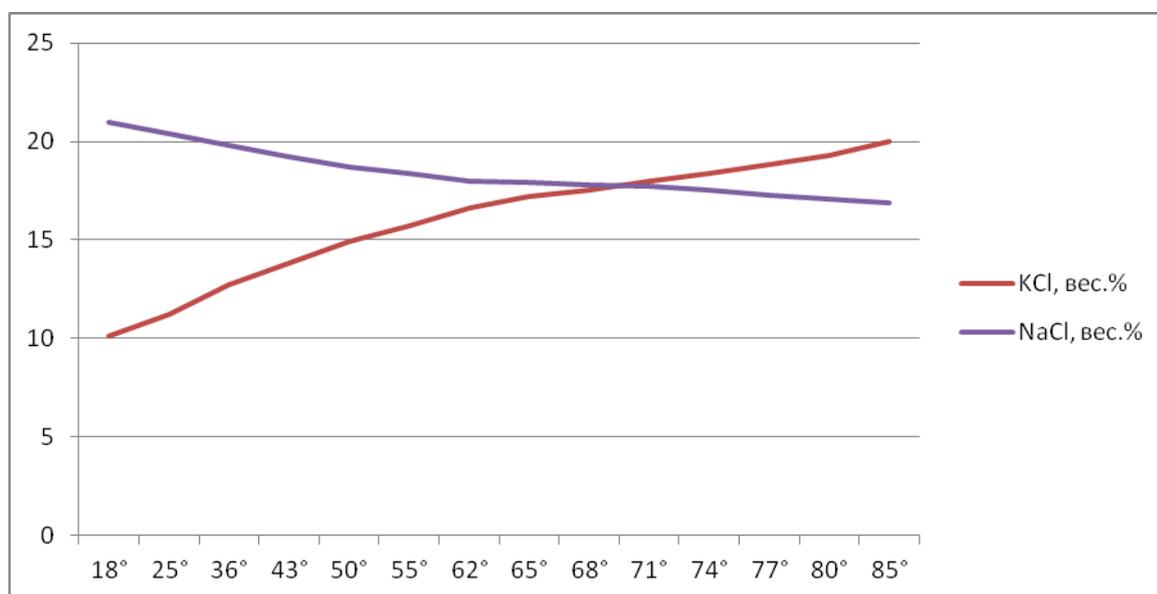


Рисунок 1 – Зависимость растворимости KCl и NaCl от температуры

Сильвинит, растворяют в маточных щелоках при высокой температуре, что сказывается не только на относительном увеличении растворимости хлорида калия в растворах, но так же на росте коэффициентов скорости растворения сильвина и галита.

Так как исходная руда может содержать хлорида натрия в 2-2,5 раза больше, чем хлористого калия, то NaCl переходит в раствор с большей скоростью. В результате этого в растворе вначале достигается концентрация хлорида натрия более высокая, чем равновесная. Однако по мере дальнейшего растворения хлорида калия избыток хлористого натрия выпадает в виде мелкого солевого шлама.

Следует отметить, что на процесс растворения оказывает влияние наличие хлористого магния и шламов в исходном сырье.

Расчет материального и теплового балансов

Произведен практический расчет материальных балансов используя следующие исходные данные: производительность 157000 кг/ч; состав сильвинитовой руды: KCl – 31,4%, NaCl – 64,9%, MgCl₂ – 0,65%, CaSO₄ – 1,24%, H₂O – 0,77%, н.о. – 1,04%; состав горячего щелока: KCl – 19,64%, NaCl – 16,82%, H₂O – 63,54%; количество горячего щелока – 247088,45 кг/ч; состав маточного щелока: KCl – 9,81%, NaCl – 18,81%, H₂O – 71,38%; количество горячего щелока – 219949,56 кг/ч. Примечание: н.о. – нерастворенные частицы, например глина, песок.

По исходным данным были рассчитаны материальные балансы таких процессов как растворение и обработки отходов (таблица 1), осветления насыщенного щелока (таблица 2), охлаждения и кристаллизации маточного щелока (таблица 3), сгущения маточного щелока (таблица 4) и сушки полученной соли (таблица 5). Результаты представлены в следующих таблицах.

Таблица 1.

Сводный баланс растворения и переработки отходов

	KCl	NaCl	MgCl ₂	CaSO ₄	H ₂ O	н.о.	Всего:
Поступило, кг							
Сильвинит	49298	101893	1020,5	1946,8	1208,9	1632,8	157000
Маточный раствор	38283,91	73406,77	-	-	278563,27	-	390253,95
Р-р на промывку ковшей элеватора	3524,26	7124,32	-	-	23801,69	-	34450,27
Промывку	-	-	-	-	5655,9	-	5655,9

Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral"

отходов							
Итого:	91106,17	182424,09	1020,5	1946,8	309229,76	1632,8	587360,12
Получено, кг							
Горячий щелок	86102,97	73739,92	-	-	278563,27	-	438406,16
Влажные отходы	1609,54	100485,07	1020,5	1946,8	8010,73	288,91	113361,55
Промывные воды	1543,69	3119,8	-	-	10163,73	-	14827,22
Фильтрат отходов	1849,56	3738,9	-	-	12491,32	-	18079,78
Шлам с раствором	0,41	1340,4	-	-	-	1343,89	2684,7
Итого:	91106,17	182424,09	1020,5	1946,8	309229,76	1632,8	587360,12

Таблица 2.

Сводный баланс осветления насыщенного раствора

	KCl	NaCl	H ₂ O	Всего:
Поступило, кг				
Горячий раствор	86102,97	73739,92	278563,27	438406,16
Итого:	86102,97	73739,92	278563,27	438406,16
Получили, кг				
Уходит р-р со шламами	1582,73	1355,48	5120,52	8058,73
Осветленный раствор	84520,24	72384,44	273442,75	430347,43
Итого:	86102,97	73739,92	278563,27	438406,16

Таблица 3.

Сводная таблица материального баланса кристаллизации

	KCl	NaCl	H ₂ O	Всего:
Поступило, кг				
Раствор	84520,24	72384,44	273442,75	430347,43
Итого:	84520,24	72384,44	273442,75	430347,43
Получили, кг				
Мат. раствор	35785,85	72301,09	241594,8	349681,74
Соль	48734,39	83,35	-	48817,74
Конденсат	-	-	31847,95	31847,95
Итого:	84520,24	72384,44	273442,75	430347,43

Таблица 4.

Сводный материальный баланс сгущения

	KCl	NaCl	H ₂ O	Всего:
Поступило, кг				
Соль	48734,39	83,35	-	48817,74
Мат. раствор	35785,85	72301,09	241594,8	349681,74
Итого:	84520,24	72384,44	241594,8	398499,48

Получили, кг				
Слив мат. р-ра	33275,41	67266,43	224731,03	325272,87
Фильтрат	1740,35	3477,92	11666,84	16881,11
Соль	48734,39	83,35	-	48817,74
Раствор	770,09	1556,74	5200,93	7527,76
Итого:	84520,24	72384,44	241594,8	398499,48

Таблица 5.

Сводный материальный баланс сушки

	KCl	NaCl	H ₂ O	Всего:
Поступило, кг				
Соль	48734,39	83,35	-	48817,74
Раствор	770,09	1556,74	5200,93	7527,76
Итого:	49504,48	1640,09	5200,93	55195,67
Получили, кг				
Испарилось воды	-	-	4684,32	4684,32
Высушенная соль	49504,48	1640,09	516,61	51661,18
Итого:	49504,48	1640,09	5200,93	55195,67

Произвели расчет теплового баланса двух важных этапов техпроцесса: растворение руды (таблица 7) и кристаллизация маточного щелока (таблица 8). Уравнение теплового равновесия химического процесса основано на законе сохранения энергии, согласно которому тепло, поступающее в процесс, равно теплу, выделяемому в процессе. Произведен расчет теплоты (приход): вносимой входящими в аппарат веществами, физических процессов протекающих в аппарате. Расчет теплоты (расход): уносимой выходящими из аппарата продуктами, потери теплоты в окружающую среду.

Таблица 7.

Сводный тепловой баланс растворения

Приход	10 ⁵ кДж	Расход	10 ⁵ кДж
1. С сильвинитом	143,34	3. С горячим щелоком	1160,02
2. С маточным щелоком	2202,2	С глинистым шламом	23,03
		4. С галитовым отвалом	176,73
		Со шламом	94,49
		5. С растворением сильвинита	840,52
		6. Тепловые потери Q _{пот}	50,75
Всего	2345,54	Всего	2345,54

Сводная таблица теплового баланса кристаллизации

Приход	10 ⁵ кДж	Расход	10 ⁵ кДж
С щелоком	10468,27	С маточным щелоком	9594,81
Теплота кристаллизации KCl	68,75	С кристаллизатом KCl	16,58
Теплота кристаллизации NaCl	0,04	С кристаллизатом NaCl	0,05
		С упаренной водой	753,09
		4. Тепловые потери Q _{пот}	172,53
Всего	10537,06	Всего	10537,06

Контроль производства и управления

Для поддержания температуры, давления и других важных параметров в производстве используют датчики контроля. Их выбираю из устойчивых материалов, так как среда является агрессивной. Лучше всего использовать датчики которые не контактируют со средой, так как это позволит приборам дольше прослужить в производстве.

Техника безопасности

Технологический процесс получения хлористого калия методом галургии связан с применением аппаратов, работающих под вакуумом, при высокой температуре, с использованием пара, с применением перемешивающих, подъемных и транспортных устройств, электроустановок и т. д. Поэтому каждый работник галургической фабрики должен особенно тщательно соблюдать правила техники безопасности и инструкции для аппаратчиков.

Перед работой с основным оборудованием необходимо проверить: состояние запорной арматуры и крепежных деталей на узлах оборудования; плотность и герметичность оборудования; наличие и исправность заземлений на металлических частях оборудования и механизмов; правильность подключения электродвигателей и т.п.

При работе с горячими щелоками рабочему персоналу следует воспользоваться средствами индивидуальной защиты.

При приемке смены рабочий обязан осмотреть оборудование и ознакомиться с ходом технологического процесса в отделении. Также он должен проверить:

количество поступающих материалов, их температуру, чистоту и т. п.; состояние аварийных вентилях и наличие смазки на штоках вентилях; наличие ограждений и заземлений у двигателей.

Охрана окружающей среды

В целях защиты окружающей среды и обеспечения экологической безопасности выделим основные отходы производства, которые нужно уменьшить: галитовый отвал, глинисто-солевой шлам, выбросы в атмосферу. Для устранения отходов выделим основные направления деятельности предприятия:

1. Ограждение отходов поступающих в солеотвал дамбами обваливания;
2. Построение дополнительных шламохранилищ для отстаивания пульпы от механических взвесей;
3. Заблаговременное откачивание рассола;
4. Повторное использование отработанной воды ВКУ в системе водоснабжения;
5. Повторное использование маточного щелока после кристаллизации;
7. Установление скрубберов Вентури для улавливания пыли;
8. Использование отходов в производстве других веществ.

Все эти направления позволят снизить негативное воздействие на окружающую среду при производстве хлористого калия.

Заключение

Галургическое производство хлорида калия имеет большое значение для разных отраслей промышленности. Расчет материального и теплового баланса позволяет оценить необходимые объемы материальных и энергетических ресурсов, используемых для обеспечения заданной производительности и эффективности процесса. Также изучена техника безопасности на производстве и методы защиты окружающей среды.

Литература

1. Герасимова А. И., Герасимов П. А., Харитохин Д. В. Производство хлорида калия, Кемерово: ГУ КузГТУ, 2006 г. С. 9-30.

2. Павлов К.Ф. Примеры и задачи по курсу ПАХТ, Л: Химия. 2016 г.
3. Борисов Г.С., Брыков В.П., Дытнерский Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии: Пособие по проектированию, М.: ООО «Издательский дом Альянс», 2010г.
4. Комарова Л.Ф., Кормина Л.А. Инженерные методы защиты окружающей среды: Учебное пособие. – Барнаул, 2012 г.
5. Ермолаева В.А. Алгоритмы расчета и расчетные характеристики химико-технологических процессов, Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, № 5, 2018, стр. 28-33.
6. Вишняк Б.А., Поздеев А.А. О технологии обогащения и автоматизации процессов современной калийной флотационной фабрики. [Электронный ресурс]. Режим доступа: Desktop/Обесшламливание%20калийной%20руды/138-150_Vishnyak_9_2012.pdf

References

1. Gerasimova A. I., Gerasimov P. A., Kharitokhin D. V. Production of potassium chloride, Kemerovo: GU KuzSTU, 2006, pp. 9-30.
2. Pavlov K.F. Examples and tasks for the course of BUTTERMILK, L: Chemistry. twothousandsixteen
3. Borisov G.S., Brykov V.P., Dytnersky Yu.I. Basic processes and devices of chemical technology: A design manual, Moscow: LLC "Publishing House Alliance", 2010.
4. Komarova L.F., Kormina L.A. Engineering methods of environmental protection: A textbook. – Barnaul, 2012
5. Ermolaeva V.A. Calculation algorithms and design characteristics of chemical and technological processes, International Journal of Applied and Fundamental Research, No. 5, 2018, pp. 28-33.

6. Vishnyak B.A., Pozdeev A.A. On the technology of enrichment and automation of processes of a modern potash flotation factory. [electronic resource]. Access mode: Desktop/Desalination of %20 potash%20 ore/138-150_Vishnyak_9_2012.pdf

© Ермолаева В.А., Грошев Д.Д., 2023 *Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral" №1/2023*

Для цитирования: Ермолаева В.А., Грошев Д.Д. АНАЛИЗ ДВИЖЕНИЯ ПОРОЖНЕГО ВАГОНА НА ПРОДОЛЬНОМ ПРОФИЛЕ СОРТИРОВОЧНОЙ ГОРКИ// *Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral" №1/2023*