

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС
ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ
ҚАРШИ МУҲАНДИСЛИК ИҚТИСОДИЁТ ИНСТИТУТИ

Кўлёзма ҳуқуқида
УДК 661.185

Сатторов Лазиз Холмуродович

**Галитли чиқиндиларни қайта ишлаш технологиясини
такомиллаштириш (Дехқонобод калийли ўғитлар заводи мисолида)**

Мутахассислик 5A522401 — "Ноорганик моддалар кимёвий технологияси"

ДИССЕРТАЦИЯ

Ноорганик моддалар кимёвий технологияси бўйича
магистрлик академик даражасини олиш учун

Илмий раҳбар:

т.ф.н., доц. Лутфуллаев С.Ш.

Кимёвий технология кафедраси
«__»____2013 йил __ сонли
мажлисининг қарорига асосан
ҳимояга тавсия қилинди:

Кафедра мудири:

т.ф.н., доц. Жўраева Г.Х.

Ҳимояга рухсат этилди:

«__»____2013 й.

Магистратура бўлими бошлиғи:

т.ф.н., доц. Холбаев Б.М.

Қарши - 2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	7
1.1. Характеристика калийных руд Узбекистана для использования в производстве калийных солей.	7
1.2. Существующие методы переработки отходов производства хлорида калия.....	8
1.3. Физико-химические основы переработки отхода производства хлорида калия.	17
1.4. Способы уменьшения отходов производства хлорида калия.	21
ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	27
2.1. Методика выполнения химических анализов, определения физических свойств и проведения физико-химических исследований . . .	27
ГЛАВА III. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ФЛОТАЦИИ ЦИКЛОННОЙ ПЫЛИ, ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ХЛОРИДА КАЛИЯ МЕТОДОМ ФЛОТАЦИИ	31
3.1. Изучение процесса флотации галита циклонной пыли, образующейся во время сушки хлорида калия в зависимости от различных параметров с использованием различных реагентов	31
3.2. Изучение процесса флотации сильвина циклонной пыли образующихся во время дробления сильвинита в зависимости от различных параметров с использованием различных реагентов	37
3.3. Физико-химическое исследование исходных и конечных продуктов.....	41
3.4. Материальный баланс производства хлорида калия Дехканабадского калийного комбината	45
3.5. Разработка технологии переработки циклонной пыли, образующейся при получении хлорида калия методом флотации	59
3.6. Описание принципиальной технологической схемы переработки отхода – циклонной пыли производства хлористого калия	62
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	66
СПИСКА ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	68
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ	72

ВВЕДЕНИЕ

Неуклонно и в ощутимой степени возрастают авторитет и позиции Узбекистана на международной экономической арене. Тщательная разработка руководителем государства Исламом Каримовым стратегии социально-экономического развития, точное и правильное определение путей реализации целей и задач экономических реформ создали предпосылки для достижения весомых результатов на пути к главной цели.

Президент Республики Узбекистан И.А.Каримов в своей книге «Узбекистан на пороге достижения независимости» отметил: «Узбекистан располагает огромным неиспользованным потенциалом, богатыми минерально-сырьевыми ресурсами, сельскохозяйственным сырьем, в первую очередь таким богатством, как хлопок, основная часть которого (около 90 процентов) в виде сырья поставляется за пределы республики». Однако, как подчеркнул Президент - «чтобы мы все прониклись одной идеей, одной мыслью, что распродавать богатства республики оптом и в розницу – это не выход из положения. Главное здесь – это обеспечить комплексную, если хотите, безотходную переработку производимого и добываемого сырья, доведение его до стадии готовой продукции на территории республики. Другими словами, создать в республике мощную индустрию переработки, оснащенную современной техникой и технологией, и тем самым занять растущие опережающими темпами трудовые ресурсы, обеспечить население высокими заработками, а республику – высокими темпами роста национального дохода и выйти на уровень гармонично развитых во всех отношениях республик нашей страны [1].

Актуальность проблемы. Свыше 40 элементов Менделеевской таблицы необходимы для нормального развития растений, но основную его пищу составляют азот, фосфор и калий которые образно называют “хлебом, мясом и маслом” в рационе сельскохозяйственных растений.

Калий играет большую роль в регулировании жизненных процессов, происходящих в растениях. Разработка и применение различных методов обогащения калийных и полиметаллических руд неразрывно связаны с минеральным составом исходной руды. Выделить ценные компоненты из руд в

богатый концентрат можно, лишь предварительно изучив вещественный и минералогический состав руды, а также физико-химические свойства каждого ее компонента.

Для выбора наиболее эффективного метода обогащения необходимо знать, в какой форме в воде в растворимой или в нерастворимой, а для полиметаллических руд – сульфидной или окисляемой, находится минерал.

Содержание в руде извлекаемого компонента, плотность минерала, разные вкрапленности его в другие минералы, магнитные и электрические свойства минералов, их цвет, блеск, твердость и т.д. Все эти свойства могут быть использованы для выбора наиболее эффективной технологической схемы обогащения руды.

Источником добычи калийных солей является месторождение руд или полезных ископаемых, содержащих один или несколько ценных минералов в сочетании с минералами пустой породы.

Обогащением руд называется совокупность процессов первичной обработки минерального сырья, цель которого – отделение всех полезных минералов от пустой породы, а при необходимости – взаимное разделение полезных минералов.

В результате обогащения получают один концентрат и несколько отвальных хвостов. Концентратом называется продукт обогащения, содержащий значительно больше (в десятки, а иногда и в сотни раз) ценного компонента по сравнению с рудой. По минеральному и химическому составу он должен удовлетворять определенным требованиям (кондициям).

Хвосты – это отходы обогащения, содержащие главным образом минералы пустой породы и незначительное количество полезных компонентов, извлечение которых при современном уровне технологии и техники обогащения затруднено или экономически невыгодно.

Флотационный метод обогащения заключается в разделении компонентов измельченной руды, основанный на различной способности их удерживаться на границе раздела фаз в жидкой среде. Применяя флотационные реагенты, можно искусственно изменять смачиваемость минеральной по-

верхности. Плохо смачиваемые водой (гидрофобные) частицы прилипают к пузырькам воздуха, всплывают на поверхность пульпы и образуют минерализованную пену, а хорошо смачиваемые водой (гидрофильные) частицы не прилипают пузырькам и остаются в объеме пульпы [2].

Совокупность и последовательность операций переработки отражают на графических схемах обогащения. В зависимости от назначения, схемы могут быть качественными, количественными, шламовыми и т.п. Кроме указанных схем, обычно составляют схемы цепей аппаратов.

В качественной схеме обогащения изображается движением руды и продуктов обогащения последовательно по операциям, указываются некоторые данные о качественных изменениях руды и продуктов обогащения, например крупности.

Если в схеме имеются данные о количестве воды на отдельных операциях и в продуктах обогащения, о количестве добавляемой воды, то схема называется шламовой.

Распределение твердого и жидкой по операциям и продуктам указывается в виде отношения твердого к жидкому (например, Т: Ж = 1:3) или в процентах твердого (например, 70% твердого). Соотношение Т:Ж численно равно количеству воды (м^3), приходящемуся на одну тонну твердого. Количество воды, использованной на отдельных операциях выражается в $\text{м}^3/\text{сутки}$ или в $\text{м}^3/\text{час}$. Часто эти виды схем совмещаются и тогда схема называется качественно-количественной шламовой.

Цель и задачи исследования. Целью исследования является теоретическое и экспериментальное обоснование и разработка оптимального технологического режима переработки циклонной пыли - отходов производства хлористого калия.

В соответствии поставленной целью решались следующие задачи:

- анализ литературного обзора по переработке отходов производства хлорида калия из сильвинитов;

- изучение процесса флотации галита циклонной пыли, образующихся во время сушки хлорида калия в зависимости от различных параметров с использованием различных реагентов;
- изучение процесса образования циклонной пыли, образующихся во время дробления сильвинита и сушки хлорида калия в зависимости от различных параметров с использованием различных реагентов;
- физико-химическое исследование исходных и конечных продуктов;
- разработка технологии переработки циклонной пыли, образующейся при получении хлорида калия методом флотации.

Научная новизна работы заключается в разработке научных основ переработки циклонной пыли - отходов производства хлорида калия получаемого на основе сильвинита Тюбегатанского месторождения.

Практическая ценность заключается в том, что разработанная технология позволяет перерабатывать отходы производства на Дехканабадском калийном заводе, которые значительно увеличивает валовый выпуск хлорида калия.

Апробация работы. Результаты научных исследований доложены на научно-практической конференции магистров и аспирантов ТХТИ в 2012 году.

Научная исследовательская работа выполнялась на кафедре «Химическая технология неорганических веществ» ТХТИ, лаборатория оснащена необходимыми современными оборудованями и приборами.

Научно-техническая база. Кафедра «технология неорганических веществ» ТХТИ является одной из старейших и ведущих кафедр института с высокопрофессиональным коллективом преподавателей. Она оснащена всеми условиями, необходимыми для выполнения данной работы.

Структура диссертационной работы.

Диссертационная работа изложена на 72 страницах компьютерного текста, состоит из введения, 3 глав, выводов, списка использованной литературы, насчитывающего 52 наименования, списка опубликованных работ, приложения 9 таблиц и 8 рисунков.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Характеристика калийных руд Узбекистана для использования в производстве калийных солей

В Узбекистане для производства калийных удобрений в качестве исходного сырья используется руда - сильвинит. Основными солевыми минералами сильвинита является галит (NaCl) в количестве 70% и сильвин (KCl) в количестве 26% в исходной руде, имеются также небольшое количество гипса и нерастворимых примесей.

По характеру вкрапленности и взаимопрорастанию солевых минералов сильвинитовая руда относится к крупновкрапленным рудам. Кристаллы сильвина и галита механически полностью освобождаются друг от друга при помоле руды до 1 мм, что облегчает её переработку механическими методами, с сохранением элементарной кристаллической, естественной структуры солевых минералов. При мокром помоле основная масса растворимых веществ также освобождается и переходит в жидкую фазу, только 0,2-0,3 % от веса руды остаются связанными с кристаллами солевых минералов и попадают в продукты обогащения.

Глинистая часть нерастворимых в воде минералов состоит из органических и неорганических веществ. Неорганическая часть представлена глинистыми минералами и группой гидрослюд, хлорита, полевого шпата и пироксина. Органическая часть содержит два вида веществ: водорослевый планктон и терригенное вещество [3].

В измельченной руде содержится масса в количестве 33% класса размером 0,75 мм, готового по крупности для флотационного обогащения.

Выбор технологической схемы обогащения и её аппаратное оформление производства диктуется вещественным составом руды и свойствами минералов. Глинистые минералы способны адсорбировать флотационные реагенты из пульпы и создавать во флотомашинах трудно разрушаемую стабильную пену. Попадая в продукты обогащения, шламы затрудняют их обезвоживание и снижают качество конечных продуктов. Поэтому в разра-

ботке схемы было уделено большое внимание процессу обесшламливания руды.

Согласно требований действующего ГОСТа 4568-83, предусматривается производство хлорида калия марки К (кристаллизованной из растворов) и Ф (флотационным обогащением калийных руд) для технических целей и гранулированного или крупнокристаллического продукта для сельского хозяйства. Хлорид калия, выпускаемый для сельского хозяйства с целью исключения слеживаемости, обрабатывается алифатическими аминами или другими кондиционирующими добавками.

1.2. Существующие методы переработки отхода производства хлорида калия

Значительные осложнения в технологическую схему обогащения калийных руд химическим методом вносит нерастворимый остаток, отделение которого связано с потерями хлорида калия и необходимостью иметь громоздкое шламовое хозяйство.

Более совершенным применительно к сильвинитовой руде Старобинского месторождения (Белоруссия) является флотационный метод обогащения. Практика показала, этот метод выгодно отличается от химического как способом выделения полезного компонента, так и применяемым оборудованием, условиями обогащения и величиной капитальных затрат.

Достижения в области синтеза поверхностноактивных веществ типа смеси высокомолекулярных жирных аминов в качестве собирателя, тилозы и других производных целлюлозы для депрессии глинистых шламов, а также освоение технологического процесса и накопление опыта флотации различных по химическому составу соляных руд сделали возможным применение этого метода для флотации бедных и сложных по составу калийных руд Старобинского месторождения. Как показали данные научных исследований Института общей и неорганической химии АН Белоруссии изучение температурной зависимости от 20 до 35 °С может привести к увеличению скорости флотации хлорида калия октадециламином в 2-3 раза. Отсюда следует, что

при небольших затратах на подогрев можно существенно повысить производительность флотационных машин. Повышение температуры в определенных границах равносильно увеличению концентрации флотореагентов. С другой стороны, подбором состава собирателей, хорошо флотирующих при комнатной температуре, удастся поддерживать оптимальный режим флотации в зимнее и летнее время, а введением специальных добавок – устранить отрицательное действие солей магния.

Применение только флотационного метода обогащения сильвинитовой руды Старобинского месторождения требует тонкого (до 0,75 мм) измельчения всей руды, что приводит к полному перемешиванию не только имеющихся примесей, но и преобладающей части пустой породы (галита) с весьма незначительной частью полезного компонента (сильвин). Естественно, что в таких условиях последующее выделение полезного вещества потребует больших затрат.

Представляется весьма желательным отделить значительную часть пустой породы и нерастворимого остатка в голове процесса до тонкого измельчения руды, это позволит существенно сократить расходы и повысить производительность агрегатов. Считают, что частичное удаление пустой породы в голове процесса обогащения руд Старобинского месторождения возможно.

Целесообразной считается такая система разработки месторождения, которая позволит селективно выбирать только сильвинитовые прослои и выдавать руду, содержащую 35-40% хлорид калия [4].

При существующей валовой добыче руды из горизонта важнейшей является проблема отделения значительной части пустой породы в начале технологического процесса. При крупном дроблении этой руды (30 – 50 мм) происходит раскрытие руды на куски и зерна сильвинита, галита и нерастворимого остатка. Отделение пустой породы от сильвинитовой при таком крупном дроблении возможно по простой и высокоэффективной схеме обогащения. В тяжелых суспензиях в гравитационном поле.

По данным отечественного и зарубежного опыта применения тяжелых суспензий для обогащения руд, этот метод является весьма прогрессивным и экономическим выгодным, особенно для обогащения бедных руд типа Старобинских.

Результаты исследования показали, что гравитационным разделением Старобинских калийных солей класса $-60+5$ мм в тяжелых жидкостях (бромоформ + толуол) могут быть выделены концентраты в виде стандартных калийных удобрений (40% K_2O) и бедные остальные хвосты.

Разделение проводилось на укрупненной лабораторной установке, в ламинарном потоке расслаивающейся в двухконусном сепараторе магнетитовой суспензии. Вывод продуктов обогащения и суспензии осуществлялся через сливные рукава сепаратора. Качество и выход продуктов обогащения регулировалась поднятием заслонок для слива продуктов обогащения и суспензии, изменением скорости движения последней, а также ее плотности и гранулометрического состава.

При крупности обогащаемого класса $-60+5$ мм и содержания в нем 20,34% хлорида калия в концентрат переходит 30% от класса, или 16% всей руды, с содержанием 57% хлорида калия, в промпродукт – 25% от класса, или 14% от руды, при содержании 12% хлорида калия и в хвосты – 44% от класса, или 25% от руды, при содержании 3,82% хлорида калия. Извлечение хлорида калия в концентрат и промпродукт составляет 92%. Естественно, что при освоении технологического процесса и переходе на обогащение более мелкого класса руды ($-3+3$ мм) результаты будут значительно лучше.

Таким образом, обогащение в тяжелых суспензиях в голове процесса позволит исключить из дальнейших технологических операций до 40% всей руды. На последующее обогащение флотацией вместе с классом $< 3-5$ мм поступит только промежуточный продукт. В том случае, когда окажется необходимым работать с классом $-60+5$, а не $-30+3$ мм, получаемые концентраты можно доводить до стандарта незначительной добавкой высокопроцентного флотационного концентрата [5].

Благодаря обогащению крупной руды значительная часть всего нерастворимого остатка (до 60%) попадает в хвосты и уводится из процесса. При обогащении крупных классов практически не происходит образования солевого шлама, а с помощью регулирующих устройств сепаратора возможно точное разделение руды при изменении плотности суспензии в интервале 2,06 - 2,20 г/см³, что имеет важное значение при сохранении устойчивости процесса. Комбинированная схема обогащения калийных руд (тяжелые суспензии + флотация) по экономичности весьма выгодно отличается от чисто флотационной.

В последнее время проводятся исследования сухого электростатического метода, основанного на использовании разницы зарядов частиц хлорида калия и хлорида натрия при их нагревании и пропускании через постоянное поле высокого напряжения. В результате сепарации калийной руды в электростатическом поле с перечисткой продуктов обогащения получены концентраты с содержанием хлорида калия выше 90%.

Способность самоизмельчения калийной руды при ее нагревании также является основой для разработки сухого метода обогащения. Нагревание крупнокусковой сильвинитовой руды до температуры 350-400⁰С приводит к термическому разрушению галита до преобладающей крупности < 5 м, тогда как богатые сильвинитовые куски остаются в крупных классах. Последующим рассевом руды можно получить концентраты с содержанием хлорида калия вдвое больше, чем в исходной руде, тогда как в мелком классе содержание хлорида калия составляет около 5%.

Заслуживает внимания и метод очистки солей, основанной на различной способности компонентов руды пропускать инфракрасные лучи и тем самым нагреваться неодинаково. Последующим пропусканием руды через ленту, смазанную веществом органического состава, можно отделять холодные, не прилипшие к ней компоненты.

Создание в последние годы дробилки ударного действия нашли применение для измельчения, а частично и для обогащения свинцовых, цинковых и железных руд, фосфатов солей. Обогащение избирательным измель-

чением бедных руд в ряде случаев оказалось даже эффективнее обогащения в тяжелых суспензиях, так как при его применении большое количество пустой породы идет в отходы до стадии мокрого обогащения.

Результаты избирательности дробления калийных руд показывают, что применение дробилок ударного действия к рудам Старобинского месторождения может дать большой технологический и экономический эффект [6].

Получение калийно-магниевых солей из рапы Кара-Богаз-Гола и их переработка на бесхлорные калийные удобрения - один из аспектов проблемы комплексного использования гидроминеральных ресурсов залива.

К настоящему времени разработано несколько принципиальных схем комплексной переработки поверхностной рапы залива. Эти схемы построены на принципе переработки рапы, сгущенной в заливе при сокращении притока Каспийской воды, с помощью шлюза-регулятора. При сокращении притока Каспийской воды в залив поверхностная рапа может сконцентрироваться до состояния насыщения по эпсомиту или даже по калийно-магниевым солям. В первом случае в заливе теряется только галит, во втором – галит и эпсомит, так называемая смешанная соль. При этом сокращаются в несколько раз площади испарительных и осадочных бассейнов. Сгущенная до состояния насыщения по калийно-магниевым солям рапа закачивается в бассейны, где при испарении в летнее время выпадает в осадок калийно-магниевые соли, состоящие из карналлита и кристаллогидратов сульфата магния, а также примесей галита, каинита и пропитывающего маточника. Путем испарения маточников смешанной соли, полученных при концентрировании поверхностей рапы различного состава были выделены калийно-магниевые соли, содержащие: 2,0-3,1% натрия, 5,7-6,6% калия, 8,5-9,2% магния, 11,3-14,3% сульфат ионов, 22,4 – 27,1% хлорид ионов и др.

Эти соли являются хорошим сырьем для получения бесхлорных калийных удобрений и выгодно отличаются от полиминеральных руд тем, что в них нет глинистых шламов и труднорастворимых минералов, а соотноше-

ние между калием и сульфатным ионом является более благоприятным для получения калимагнезии и сульфата калия.

Среди испытанных реагентов наиболее эффективными в смеси с ПАВ оказались катионные ПАВ типа алкилпиридинийхлоридов, при применении которых степень извлечения нерастворимого остатка в шламовый продукт достигала 70%, против 35% - только с ПАВ [7]. Высокоэффективными показали себя также неионогенные реагенты типа ОП-4, ОП-7, ОП-10 и смачиватель ДБ (оксиэтилированные эфиры алкофенолов) при расходе реагентов 200-300 г/т руды степень извлечения в пенный продукт составил 60 – 65% [8]. Однако как катионные, так и неионогенные являются дефицитными реагентами.

Из всех испытанных ПАВ наиболее перспективными для практического использования следует считать соединения анионного типа – смеси солей карбоновых кислот различной длины цепи [9]. Обеспечивая степень извлечения нерастворимого остатка 40-55% , эти соединения характеризуются низкой стоимостью и доступностью, что и обусловило их перспективность. Из отходов, содержащих жирные кислоты, привлекают внимание подмыльный щелок и жировой гудрон Гомельского жирокOMBината.

Подмыльный щелок - это 10 %-ный раствор хлорида натрия, содержащий глицерин, насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты с длиной цепи $C_6 - C_{18}$, триглицериды, фосфатиды и другие вещества. Адипаты ПО «Азот» содержат натриевые соли моно- и дикарбоновых кислот с длиной цепи $C_4 - C_8$ (12-16%), а также смолы на основе альдегидов и эфиров циклогексанола (8-10%). В жировом гудроне имеются высшие кислоты – олеиновая, линолевая, пальмитиновая, а также продукты окисления госсипола и др.

Исследования показали, что эти вещества являются эффективными коллекторами глинистых шламов, увеличивая степень извлечения глины в шламовый продукт по сравнению с ПАВ на 20-35%. Наиболее высокое значение степени извлечения нерастворимого остатка достигается при использовании эмульсии жирового гудрона в растворах СП - 10 или диэтанолами-

да и подмыльного щелока. Оптимальные расходы этих реагентов составляют: жирового гудрона в растворах ОП-10 или диэтаноламида – 100-150, подмыльного щелока – 0,5 л/т. Указанную эмульсию можно вносить совместно с ПАВ. После обесшламливания с применением этих реагентов флотация руды проходит при пониженном расходе Na-карбоксиметилцеллюлозы и октадециламида – на 350 – 400 и 30 г/т руды соответственно. Качество концентратов и селективность процесса флотации улучшаются.

Следовало ожидать улучшения и при применении смеси жирных кислот различной длиной цепи. Известно, что смесь высокомолекулярных ПАВ с низкомолекулярными, вследствие совместного коллоидного растворения отличается меньшей критической концентрацией мицеллообразования, большей устойчивостью к высаливанию и адсорбционной активностью к глинистым минералам и, следовательно, большим гидрофобизирующим действием. При меньшем удельном расходе смеси реагентов - коллекторов возрастают как скорость флотации шламов, так и суммарная их степень извлечения в пенный продукт. Подходящей композицией высокомолекулярных и низкомолекулярных жирных кислот оказалась смесь подмыльного щелока и адипатов. Наиболее высокая степень обесшламливания достигается при их соотношении 4:1. При этом в ряду с повышением собирательных свойств уменьшается качество скапливающейся в процессе обезвоживания шламового продукта пены.

Опытно-промышленные испытания эмульсии жирового гудрона, а также смеси подмыльного щелока и адипатов проводили на обогатительных фабриках 2-го и 3-го рудоуправления ПО «Беларуськалий». Фабрики работали по схеме двухстадийного обесшламливания: 1-ю стадию осуществляли в гидроциклонах, 2-ю – в гидросепараторах с перечисткой песков гидросепараторов флотацией шламов в колонной машине. Испытываемые реагенты – коллекторы вводили в пески гидросепаратора сразу после их выгрузки, раствор ПАВ – непосредственно перед шламовой флотацией. Поскольку флотационному обогащению подвергалось только $\frac{1}{2}$ часть всей обогащаемой руды, то положительный эффект от применения новых реа-

гентов – коллекторов был ниже эффекта, получаемого в условиях обесшламливания всей руды.

Для повышения степени извлечения хлорида калия при флотации калийных руд необходимо применение реагентов-депрессоров глинистых шламов. Используемое в настоящее время для этих целей Na-КМЦ эффективно при низком содержании нерастворимых остатков в руде [10]. Однако, являясь анионоактивным реагентом, она склонна к взаимодействию и связыванию реагентов – собирателей в растворе, поэтому с увеличением расхода Na-КМЦ при постоянном содержании нерастворимого остатка и собирателя в растворе кривая извлечения проходит через максимум. В производстве неизбежны колебания содержания нерастворимого остатка и собирателя и расхода Na-КМЦ, поэтому неизбежно и снижение степени извлечения хлорида калия. При увеличении содержания нерастворимого остатка свыше 4% расход Na-КМЦ резко возрастает и степень извлечения хлорида калия снижается, применение Na-КМЦ эффективно в разбавленных водных растворах, что обусловлено введением в процесс большого количества воды и соответственно приводит к снижению степени извлечения хлорида калия.

Имеются определенные трудности в процессе осветления стабилизированных Na-КМЦ глинистых суспензий, отличающихся повышенной устойчивостью, большим объемом осадка и требующих для осветления повышенного расхода флокулянтов. Поэтому необходимо изыскание новых реагентов – депрессоров. Перспективными для этих целей являются некоторые неионогенные и катионные полимеры [11]. Так, изученные нами аминокформальдегидные смолы-мочевино-формальдегидные и другие – в значительно меньшей степени взаимодействуют с аминами в растворе, в результате чего флотация хлорида калия менее чувствительна к их избытку – коэффициент извлечения хлорида калия практически не снижается при двукратном их избытке. Положительным является то, что эти реагенты можно использовать в виде концентрированных растворов, что 3-5 раз сократить расход вводимой в технологический процесс воды.

В настоящее время в промышленности производятся мочевино-формальдегидные смолы в виде крепителя М-2, который некоторое время применялся на ПО «Беларуськалий». Этот реагент, наряду с положительными сторонами, характеризуется рядом недостатков - он адсорбируется на нерастворимом остатке только на 70%, что приводит к частичному накоплению низкомолекулярных фракций в оборотном растворе. Это способствует при большом его расходе повышению пенообразования и слеживаемости флотоконцентрата. Другие смолы лишены этих недостатков. Так, гуанидино-формальдегидные смолы полностью адсорбируются на нерастворимом остатке, не скапливаются в растворе, не способствуют пенообразованию и слеживаемости. Наибольший практический интерес представляют Метас и Закрепитель У-2, которые выпускаются отечественной промышленностью. Метас - это сополимер метакриловой кислоты с метакриламидом. Закрепитель У-2 – дициандиамидо-формальдегидная смола [12]. Применение Метаса в сочетании с Na-КМЦ позволяет сократить расход Na-КМЦ на 50% без ухудшения технологических показателей флотации, при этом 1 часть Метаса заменяет до 6 частей Na-КМЦ. Закрепитель У-2 в сочетании с Na-КМЦ сокращает расход последней на 30% при коэффициенте замены 1:1. Введение этих реагентов в пульпу в виде концентрированных водных и солевых растворов может обеспечить повышение степени извлечения хлорида калия и улучшить водный баланс обогатительных фабрик, что даст возможность получить значительный экономический эффект.

Весьма перспективным являются катионоактивные реагенты – депрессоры [13]. Они в отличие от Na-КМЦ не взаимодействуют с катионами аминов, эффективно компенсируют отрицательно заряженные адсорбционноактивные центры на поверхности глинистых минералов; их положительное действие не снижается при изменении расхода реагентов и количества глинистых примесей. На примере полиэтиленамина нами было изучено депрессирующее действие катионоактивных реагентов при флотации калийных руд. Расход полиэтиленамина снизился в 2-3 раза, а степень извлечения хлорида калия повысилась на 2-3% по сравнению с флотацией с применением

Na-КМЦ. Одновременно улучшилось и качество концентрата. Этот реагент, несомненно, является перспективным.

Таким образом, анализ литературы по флотационному обогащению калийных руд показало, что на мировом уровне проводятся большие исследования по определению наиболее эффективного и наиболее дешевого флото-реагента, что подтверждает перспективность выбранного направления.

1.3. Физико-химические основы переработки отходов производства хлорида калия

Необходимость улучшения физико-химических свойств калийных удобрений определила целесообразность проведения исследований по изысканию эффективных способов флотации сильвинитов с повышенной крупностью флотируемого зерна (до 1,6мм).

Из практики флотации глинистых калийных руд известно, что при использовании в качестве собирателя только солей алифатических аминов флотируются зерна сильвинита крупностью до 1 мм. Верхний предел крупности флотируемого зерна можно повысить различными способами. В одних случаях может быть использована классификация хвостов флотации, состоящих из зерен повышенной крупности, на дуговых ситах с доизмельчением надрешетного продукта в мельницах, в других – растворение нефлотированных частиц хлорида калия в хвостах флотации.

На основании результатов промышленных испытаний по флотации крупнозернистых сильвинитов на СОФ-1 ПО «Белорускалий» с классификацией хвостов была установлена возможность получения концентрата укрупненного гранулометрического состава. Однако в таких условиях не удается получить кондиционный концентрат, что связано с разубоживанием питания флотации (на 2-3%) галитом, поступающим с измельченным надрешетным продуктом классификации хвостов.

Одним из перспективных способов получения удобрений с улучшенным гранулометрическим составом является флотация крупнозернистых

сильвинов с использованием полярных гидрофобизаторов. Белорусским филиалом ВНИИГ в творческом сотрудничестве с рядом институтов проводятся исследования по изысканию эффективных технологических схем и реагентных режимов для проведения флотации сильвинита различной крупности.

Для флотации крупнозернистого сильвина (-3 + 0,8 мм) был испытан ряд нефтепродуктов ароматического и парафинового оснований, эмульгированных в водном 1%-ном растворе солянокислого амина.

Было найдено, что в условиях полного обесшламливания крупнозернистого хлорида калия наиболее перспективными являются экстракт фенольной очистки остаточных и дистиллятных масел Полоцкого НПЗ - гидрофобизатор флотационный калийный (ГФК), а также газойли замедленного коксования и каталитического действия. Эти нефтепродукты содержат в основном ароматические углеводороды (70-90%) и легко диспергируются в растворах амина с образованием капелек масла размером 10-15 мкм.

Известно, что большинство полярных реагентов обладает собирательными и флокулирующими свойствами по отношению к тонкодисперсным глинистым шламам [14]. Это затрудняет их использование в процессах флотации сильвинита из пульп, содержащих глинистые шламы. Поэтому одним из главных требований при выборе эффективного гидрофобизатора для обогащения крупнозернистых сильвинитов при наличии глинисто-карбонатных шламов является отсутствие у реагента собирательно-флокулирующих свойств по отношению к шламам.

Лабораторные опыты по изучению флотационной активности полярных собирателей проводили на сильвините крупностью -1,6 +0,25 мм с содержанием 1% глинистых шламов. Флотацию осуществляли на флотомашине с «кипящим слоем» объемом 1,5 л в течение 3 мин, соотношение жидкой и твердой фаз равнялось 2,5; расход солянокислого октадециламина составлял 60 г/т, натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы составлял 250 г/т. Адсорбцию амина проводили на образцах 95%-ного хлорида калия в присутствии углеводородов. Анализ на содержание амина осуществляли спектрофотомет-

рическим методом Сильверстейна – Ларрика после отделения глинистых шламов от соли промывкой.

Таким образом, жидкие парафины, содержащие алифатические углеводороды, способствуют прочной сорбции алифатических аминов на сильвините независимо от количества содержащихся в нем глинистых шламов. В связи с этим жидкие парафины благоприятно действуют на флотацию крупнозернистых сильвинитов даже в присутствии значительного количества глинисто-карбонатных шламов. Такое специфическое действие содержащих полярных реагентов, алифатические углеводороды, с одной стороны, может быть объяснено сродством к радикалу полярного собирателя – алифатического амина. С другой стороны, из литературы [15] известно, что глинистые минералы обладают меньшей сорбцией по отношению к алифатическим углеводородам, чем к ароматическим.

В настоящее время около 90% хлористого калия, являющегося ценным минеральным удобрением, получают флотационным способом. В перспективе в промышленности калийных удобрений ведущее место принадлежит комбинированным способам обогащения, рационально сочетающим флотационный и химический способы обогащения сильвинита. В связи с этим изучение отдельных стадий процесса флотации хлористого калия является весьма актуальной задачей.

Согласно современным представлениям [16, 17] вероятность флотации твердой частицы равна произведению вероятностей протекания отдельных этапов процесса.

Задача исследования состояла в том, чтобы определить физическое содержание и приближенно оценить численные значения вероятности столкновения частиц сильвина с пузырьком воздуха при флотации сильвинита.

Согласно теории коагуляции аэрозолей, применимость которой к описанию этапа столкновения частиц твердой фазы с пузырьками при флотации минералов обосновал Дерягин Б.В. [18], инерционное осаждение частиц на пузырьке воздуха возможно при значениях числа Стокса, больших критического. Критическое число Стокса при вязком обтекании пузырька составляет

$= 1,214$, при потенциальном $= 0,0833$ [19]. Значения числа Стокса были рассчитаны для наиболее характерных классов крупности сильвина и пузырьков воздуха флотационного размера (0,015 – 0,2 см).

Поскольку формула рассчитана В.Г.Левичем [20] с учетом сопротивления при $Re \gg 1$ для сферических пузырьков при отсутствии ПАВ, которые в соответствии с экспериментальными исследованиями [11,12] значительно снижают скорость всплывания пузырьков в воде, то была предпринята попытка экспериментально определить скорости всплывания пузырьков для условий флотации сильвинита. Известно, что последняя осуществляется с применением в качестве жидкой фазы раствора насыщенного по солевым компонентам сильвинита.

1.4. Способы уменьшения отходов производства хлорида калия

В настоящее время натриевая соль карбоксимелицеллюлозы (КМЦ) является основным реагентом – модификатором при флотационном обогащении калийных солей Старобинского месторождения в Белоруссии. Высокая ионная сила насыщенного солевого раствора - дисперсионной среды, в которой производится переработка калийных руд на удобрение, обуславливает низкую растворимость, интенсивное мицеллообразование и высаливание реагента, что приводит к ослаблению или даже потере им модифицирующего действия. Поэтому замена КМЦ на другой, более дешевый и недифицитный модификатор при флотации калийных солей или частичное сокращение ее расхода имеют важное значение.

Для уменьшения высаливающего действия хлорида натрия и калия на растворы высокомолекулярных реагентов типа КМЦ предложено было использовать различные физико-химические и физические методы, в частности ультразвук определенной частоты и интенсивности.

Ультразвуковую обработку растворов КМЦ проводили с использованием ультразвукового генератора типа УЗДН -2Т при частоте 22кГц. Озвучивание осуществляли в стеклянных стаканчиках, куда вводили рабочую часть экспоненциального излучателя. Солевые растворы КМЦ получали путем разбавления исходных или обработанных ультразвуком водных растворов

большей концентрации насыщенным по хлориду калия и натрия раствором в соотношении 1 : 1.

Оказалось, что модифицирующее действие КМЦ существенно зависит от режима ультразвуковой обработки и концентрации растворов реагента [18]. При этом в первую очередь меняется состояние гель-фракции, которая подвергается сильной деструкции. Разрушение пачек макромолекул гелеобразной фракции повышает их растворимость и увеличивает число макромолекул, способных образовывать защитные оболочки на глинистых частичках. Это способствует более эффективному использованию реагента – модификатора в процессе флотации калийных солей. Положительное действие ультразвука на модифицирующие свойства КМЦ в большей мере сказывается на образцах полимера, имеющих меньшую степень замещения.

На основании результатов проведенных исследований, а также исходя из литературных данных [18-21] механизм воздействия ультразвука на химическую природу КМЦ можно представить следующим образом. Под воздействием ультразвуковых колебаний наряду с изменением свойств КМЦ происходит также определенное изменение физико-химических свойств воды. С одной стороны, эти изменения могут быть связаны непосредственно с изменением самой структуры воды [22]. Сжатие жидкости под действием ультразвука приводит к увеличению доли воды с более плотной упаковкой, чем в структуре льда. С другой стороны, изменения химических свойств воды обусловлены образованием различных радикалов вследствие ионизации и диссоциации молекул воды и растворенных газов [23]. Все это говорит о многофункциональном действии ультразвука.

Установлено, что под действием ультразвука КМЦ подвергается деструкции по радикально-цепному механизму с образованием карбонильных и альдегидных групп, которые в дальнейшем окисляются до карбоксильных. В пользу этого свидетельствуют и уменьшение молекулярной массы КМЦ, увеличение степени замещения и количества разрывов в цепи макромолекулы полимера при воздействии ультразвука.

Сложные изменения надмолекулярной структуры растворов КМЦ обусловленные изменениями режима ультразвуковой обработки и соответственно процесса адсорбционного их взаимодействия с глинистыми минералами подтверждаются также данными о влиянии этих растворов на стабильность глинисто-солевых дисперсий. Максимальным флокулирующим действием, ускоряющим процессы осветления и фильтрации дисперсий, обладают растворы полимера, обработанные ультразвуком незначительное время – 0,25-5,0 минут, когда достигается максимальная асимметрия макромолекул и их ассоциатов .

Высокотонцентрированные калийные удобрения из сильвинита получают в основном флотацией хлористого калия с применением реагентов – собирателей – аминов жирного ряда. Флотация глинистых калийных руд этими собирателями возможна после предварительной обработки глинистых шламов (силикатных, карбонатных и др.) специальными реагентами – модификаторами. Последние, гидрофилизируя поверхность частиц глинистых шламов, образуют структурно-механический барьер и стабилизируют их перед агрегированием друг с другом и с воздушными пузырьками, а в ряде случаев и уменьшают сорбцию на их поверхности реагентов-собирателей.

Наиболее структурированные защитные оболочки образуются макромолекулами или мицеллами органических высокомолекулярных соединений. При использовании в качестве среды для флотации калийных руд насыщенных растворов солей эффективными подавителями флотации являются производные целлюлозы – натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы – натриевая соль карбоксилметилцеллюлозы. (КМЦ), аммонийная соль монокарбоксилцеллюлозы (МКЦ), а также неионогенные углеводы типа крахмала и низкомолекулярных декстринов.

Из указанных реагентов крахмал и декстрины малодоступны, промышленное же получение пока не налажено. Поэтому на практике наиболее широко применяется КМЦ. Последняя, однако, производится путем обработки хлопковой целлюлозы едким натром и монохлоруксусной кислотой, что делает этот продукт дефицитным и дорогостоящим. Поэтому изыскание новых

эффективных реагентов-депрессоров хотя бы для частичной замены КМЦ представляет большой практический интерес.

Депрессирующее действие ионогенных реагентов обусловлено образованием гидрофильной экранирующей пленки вследствие адсорбции их на поверхности глинистых частиц карбоксильными и гидроксильными группами. Они отличаются большой стабилизирующей, следовательно, и депрессирующей способностью, чем неионогенные реагенты. Однако, наличие полярных групп способствует тому, что макромолекулы КМЦ в водном и особенно в насыщенном солевом растворе склонны к глобулизации, аналогичной мицеллообразованию, что частично снижает их поверхностно-активные свойства. Создавая условия для разворачивания и диспергирования ионогенных реагентов, можно существенно повысить их поверхностную активность. Это может быть достигнуто введением в КМЦ водорастворимых неионогенных реагентов, например гидролизатов – продуктов гидролиза целлюлозосодержащих отходов производства. Гидролизаты диспергируют наиболее активные участки поверхности карбонатно-глинистых частиц, их молекулы способны проникать в микротрещины частиц, менее активные участки, на которых неионогенные реагенты закрепляются недостаточно прочно, депрессируются молекулами КМЦ.

Диспергирующее действие указанных продуктов гидролиза обусловлено содержащимися в них водорастворимыми целлюлодекстринами и олигосахаридами. Адсорбция гидролизатов на поверхности частиц и её гидрофиллизации происходят в основном за счет гидроксильных и эфирных групп.

Применение в качестве депрессора смеси КМЦ и продуктов гидролиза целлюлозы позволяет добиться более высокой, чем при использовании только КМЦ, степени извлечения КСИ в концентрат. При использовании КМЦ в количестве 100 г/т расход гидролизата невелик, что важно для сохранения баланса по воде. Последовательность введения реагентов не оказывает существенного влияния на результаты депрессии.

С увеличением интенсивности и времени перемешивания прочность закрепления целлодекстринов уменьшается, что приводит к снижению эф-

фективности их действия. Поэтому сокращение времени перемешивания пульпы с депрессирующими реагентами способствует достижению более высоких результатов. Применение КМЦ, более прочно закрепляющейся на поверхности глинистых минералов за счет электростатических сил и отличающейся большой экранирующей способностью, необходимо для гидрофиллизации тех участков поверхности частиц, на которых продукты гидролиза закрепляются слабо.

Концентрирование и разбавление продуктов гидролиза при одинаковом их расходе, как правило, существенно не влияет на результаты флотации. Видимо, содержащиеся в растворе низкомолекулярные продукты гидролиза в меньшей степени склонны к мицеллообразованию и глобулизации, чем высокомолекулярная КМЦ, при разбавлении которой эффект депрессии глинистых шламов повышается. Однако разбавление кислых гидролизатов вследствие продолжающегося гидролиза приводит к ухудшению результатов. Выделяемые из промышленных гидролизатов фракции лигнино-гуминового комплекса, а также продукты инверсии гидролизатов не являются эффективными депрессорами глинистых шламов.

В связи с актуальностью проблемы рационального использования минеральных ресурсов, в особенности отходов производства, важным является изучение возможности их применения в различных технологических процессах.

Глинистые шламы калийных руд, представленные сульфатными, карбонатными минералами и глинами типа монтмориллонита и гидрослюд, весьма затрудняют флотационный процесс обогащения калийных руд. Обладая высокой адсорбционной способностью к реагентам-собирателям основного калийного минерала – высокомолекулярным алифатическим аминам, глинистые минералы адсорбируют на своей поверхности преобладающее количество амина, тем самым, повышая расход дефицитного и дорогостоящего реагента. Кроме того, глинистые примеси с адсорбированным амином блокируют поверхность флотируемого минерала и пузырьков воздуха, снижая эффективность процесса флотации.

Для подавления адсорбционной активности тонкодисперсных частиц глинисто-карбонатных примесей и активации всего процесса флотации на практике применяются реагенты – депрессоры специального состава. В литературе [13] для подавления шламов калийных руд рекомендуются органические вещества, в состав которых входит неионогенные ($-OH$, $=CO$), анионные ($-COOH$, $-SO_3H$, OSO_3H) и катионные ($-NH_2$, $=NH$) функциональные группы.

Несмотря на большое число предложенных в качестве реагентов – депрессоров веществ, ассортимент применяемых реагентов в производстве весьма узок. В настоящее время на крупнейших флотационных фабриках применяются дорогая и дефицитная карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), частично технический крахмал и мочевиноформальдегидные смолы. В ПО «Уралкалий» используется сульфитспиртовая барда, получаемая при выделении целлюлозы из древесины сульфатным способом. Известно, что неорганические коллоиды типа кремнистой, производных фосфатов (пиро-, мета-, полифосфатов), гидроокисей солей многовалентных металлов, являются эффективными подавителями глинистых минералов в процессе флотации различных руд [24]. Однако депрессирующее действие их невелико, поэтому во флотационной практике минеральные соли используются в сочетании с органическими коллоидами. Например, при флотации флюоративных руд декстрин используется в смеси с силикатом натрия или хлористым барием, лигнинсульфонат с фтористым натрием [25]. При флотации калийных руд положительные результаты получены при комбинировании полисахаридов с оксалатом натрия, алюмофосфатами, а также с неорганическими гидролизующими солями [26].

Исследование минералов соляных отложений показали, что присутствие лития в них контролируется также количеством жидких микровключений, в составе которых он находится в виде гидратированного иона и содержание его достигает сотых долей процента по отношению к сумме растворимых солей.

Данные о содержании Таллия в природных водах, рассолах, галогенных и других осадочных породах немногочисленны [48-53].

Максимальная содержания таллия (10^{-4} %) из всех соляных пород обнаружены в сильвинитах, в глинистых породах содержание таллия, как правило, несколько повышается.

ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Методика выполнения химических анализов, определения физических свойств и проведения физико-химических исследований

Калий определяется весовым методом в виде перхлората. Определение калия по этому методу основано на малой растворимости перхлората калия в органических растворителях, содержащих кислород, например, таких как низшие спирты, ацетон, этилацетат. Перхлораты натрия и щелочноземельных металлов в этих жидкостях растворимы хорошо. Наиболее точные результаты получаются при применении смеси бутилового спирта и этилацетата (1:1), в которой перхлорат калия наименее растворим.

Порядок выполнения работы. Навеску 8-9 г тщательно измельченного сильвинита, карналлита или технического хлорида калия растворяем при кипячении в 350-400 мл воды, к которой добавляем 30 мл концентрированной HCl. Кипячение продолжается 30 мин, затем фильтруем в мерную колбу вместимостью 500 мл, промываем нерастворимый осадок водой, присоединяя промывные воды к фильтрату, и доводим объем фильтрата водой до 500 мл

Перед определением калий из анализируемого раствора следует осадить ионы SO_4^{2-} , которые содержатся в заметных количествах в сильвините, карналлите, а также в техническом хлориде калия. Удаление иона SO_4^{2-} , необходимо, так как иначе, вследствие плохой растворимости сульфата калия в органических растворителях, перхлорат калия загрязняется сульфатом, и пересчет массы полученного перхлората на хлорид калия даст неверный результат. Для осаждения ионов SO_4^{2-} к 50 мл раствора добавляем по каплям раствор хлорида бария. Конец осаждения определяют по отсутствию помутнения (образования сульфата бария) при добавлении очередной капли. Следует избегать введения избытка раствора хлорида бария, который мешает осаждению калия. После осаждения раствор нагреваем на водяной бане, после чего остаток сульфата бария отделяем фильтрованием и промываем несколько раз небольшими порциями дистиллированной воды.

Промывные воды присоединяем к фильтрату. Очищенный от ионов SO_4^{2-} , раствор переливаем в фарфоровую чашку, упариваем до объема 20 мл и осаждаем хлорной кислотой (8-9 мл 20%-ой $HClO_4$). Для удаления последней после осаждения раствор при перемешивании выпариваем на водяной бане до появления белого тумана хлорной кислоты. Если исследуемая соль содержит значительные количества магния, кальция или бария (карналлит), то выпаривать раствор досуха не следует во избежание разложения перхлоратов указанных металлов и загрязнения перхлората калия продуктами разложения. После выпаривания чашку охлаждаем, растворяем осадок в нескольких миллилитрах воды, добавляем 1-2 мл $HClO_4$ и снова выпариваем почти досуха. Осадок охлаждаем, обрабатываем 10-20 мл смеси равных частей бутилового спирта и этилацетата, нагревая чашку в течение 2-3 мин на водяной бане, охлаждаем полученный раствор и сливаем его с осадка декантацией через предварительно взвешенный пористый керамический фильтр. Осадок в чашке промываем 2-3 раза небольшими порциями (по 3-5 мл) смеси бутилового спирта и этилацетата, сливая растворитель на фильтр, растворяем снова в минимальном количестве горячей воды, упариваем досуха и повторно экстрагируем смесью растворителей.

При помощи повторного переосаждения достигается более полное отделение перхлората калия от перхлоратов других металлов. Осадок переносим на фильтр, смывая его с чашки тонкой струей смеси растворителей из промывной стекляшки и 10 раз промываем на фильтре маленькими порциями смеси (по 1 мл). Фильтр с осадком высушиваем 5 мин в сушильном шкафу при 110-130°C и затем переносим на 15 мин в муфельную печь, нагретую до 330-360 °C. Перегревать муфель до температуры выше 400°C не следует, так как перхлорат калия может разложиться с образованием хлорида. Прокаленный фильтр охлаждаем и взвешиваем. Предельно допустимое расхождение между двумя параллельными определениями составляет 1-1,5% от содержания калия в пробе.

Физико-химические методы исследования.

При изучении вещественного состава соляных пород определялся химический и минералогический состав. Химический состав проводился по методике. Определение содержания ионов магния и кальция осуществляли объемным комплексометрическим методом титрованием трилоном Б в присутствии индикаторов флуорексона. Определение содержания ионов калия проводили тетрафенил-боратным методом и методом пламенной фотометрии; ионов натрия – методом пламенной фотометрии и расчетным путем. Содержание хлор иона определяли методом Мора, а сульфат иона весовым методом (в форме $BaSO_4$), карбонатный ион – по методике анализ содержания $CaO_{акт}$ в суспензиях известкового молока проводили по методике.

Определение влаги в сырье, продуктах (KCl), в галитовом отвале и в др. определяли известным методом сушкой при температуре $105^{\circ}C$. При определении кристаллизационной воды руководствовались методикой [25].

Плотность рассолов, соляных растворов определяли пикнометрическим методом, кинематическую вязкость – с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-2 (погрешность не выше 2%отн.).

Фазовый состав продуктов осаждения, получаемых при аммонизации насыщенных рассолов сильвинита, доказывался с помощью рентгенографии.

Рентгенофазный анализ был проведен на дифрактометре ДРОН-3 с отфильтрованным медным излучением при напряжении 40кВ, токе 20мА и скорости движения счетчика 2 град/мин. Пробы образцов осадка, получаемых на двухэтапном процессе очистки, готовили по известной методике следующим образом: 100-150мг воздушно-сухого образца тщательно растирали в агатовой ступке, затем растертую пробу запрессовали с помощью предметных стекол в стандартные кюветы, предварительно очищенные этанолом и смазанные вазелиновым маслом. Кювету с пробой помещали в приставку ГП-4, используемую для вращения образца с целью уменьшения влияния текстуры.

Дифференциально-термический метод фазового анализа позволил установить фазовый состав, свойства осадков и процессы, происходящие при нагревании по заданной программе.

Исследование проводили на дериватографе системы Паулик-Эрдей МОМ (Будапешт) при чувствительности гальванометров ДТА-1/10, ДТГ 1/15, ТГ-200, Т-1000°C, навеска составляла 200-300 мг. Для анализа использованы корундные тигли. Эталон служил прокаленный Al_2O_3 . Микроскопические исследования твердых фаз, получаемых в процессе переработки калийных руд были осуществлены в оптическом микроскопе ПОЛАМ - РЗІ2.

ГЛАВА III. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ФЛОТАЦИИ ЦИКЛОННОЙ ПЫЛИ, ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ХЛОРИДА КАЛИЯ МЕТОДОМ ФЛОТАЦИИ

3.1. Изучение процесса флотации галита циклонной пыли, образующейся во время сушки хлорида калия в зависимости от различных параметров с использованием различных реагентов

В настоящее время на Дехканабдском калийном заводе в процессе сушки и кондиционирования хлорида калия образуется до 8% пылевидной фракции некондиционного K_2O - циклонной пыли (ЦП). Циклонная пыль представляет собой тонкодисперсный порошок класса менее 100 мкм, имеет низкое содержание основного вещества (92-94%) и повышенное количество аминов (до 300 г/т). Из-за высокой пылимости и слеживаемости такой некондиционный продукт трудно транспортировать, перегружать и вносить в почву в качестве удобрения. Из-за высокого содержания аминов и низкой когезии солевых частиц циклонная пыль плохо гранулируется по традиционным технологиям валкового прессования, окатывания и экструзии. В связи с этим проблема утилизации циклонной пыли является актуальной для калийных предприятий или галургического хлорида калия.

Одним из перспективных способов переработки пылевой фракции хлорида калия является флотация галита, так, как пылевая фракция содержит большое количество хлорида натрия.

Основным вопросом эффективного флотационного обогащения является подбор оптимального режима и сочетание применяемых реагентов. Наиболее широкое применение для флотации галита нашли реагенты-собиратели, содержащие карбоксильную группу (-COOH), являющуюся анионом жирных кислот. Карбоновые кислоты и их мыла часто называют карбоксильными собирателями. В карбоксильной группе электронная оболочка смещается в направлении карбоксильного кислорода, связанного с углеродом двойной связью, обладающего большим электронным кислородом и тем самым ослабляется связь последнего с водородом, вследствие чего про-

является способность водорода замещаться металлом, что и показывает ярко выраженный кислотный характер гидроксильной группы. По этой причине солидофильная группа органических кислот и их мыл способна взаимодействовать или осуществлять адсорбционную связь своих ионов с катионами кристаллической решетки калийных минералов и таким образом обеспечивать их гидрофобизация и последующую флотацию.

Основной задачей при выборе технологических схем флотации является применение процессов, позволяющих без увеличения потерь КС1 с отходами повысить извлечение.

Для проведения лабораторных экспериментов флотации применялись пробы циклонной пыли, образующейся во время сушки хлорида калия и имеющий состав: КС1 89,4%, NaCl 8,9%, Н.О. 0,9%, Н₂О 0,8%.

Флотационные опыты проводили на лабораторной флотомашине с емкостью камеры 0,5 л. В качестве реагента собирателя галита использовалась высокомолекулярные жирные кислоты в 1%-ный пенообразователе. Изучались зависимости извлечения хлорида натрия в пенный продукт от рН среды, от типа регулятора, от расхода реагента, а также от продолжительности флотации.

Результаты опытов по флотации циклонной пыли приведен в табл. 3.1 и на рис. 3.1.

Из результатов флотации циклонной пыли видно, в зависимости от количества флотореагента, наиболее приемлемая условия процесса обогащения обеспечивается при соотношении Ж:Т = 3:1, в котором выход концентрата составляют соответственно 95,3-95,64; 96,27- 96,2%. В опытах количество флотореагента варьировали от 200 до 1000 гр/т. Результаты показывают, что количество флотореагента не сильно влияют на выход как хлорида натрия, так и хлорида калий.

Для определения оптимального времени процесса по флотации галита проводили в течение 10-40 мин. Результаты показывают (табл. 3.2), что при соотношении Ж : Т = 2,5 : 1 и расходе флотореагента 600 гр/т максимальный

выход (94%) продукта – хлорида калия и хлорида натрия (56,7%) достигается при продолжительности процесса 40 минут. При таком соотношении Ж:Т, но при расходе флотореагента 800 гр/т и продолжительности процесса 40 минут выход хлорида калия в продукт составляет 92,9%.

В табл. 3.3 приведены качественные показатели флотации циклонной пыли при Ж:Т = 2,5:1 в зависимости от температуры. Из неё видно, продолжительность флотации влияет на выход, как хлорида натрия, так и хлорида калия, особенно хлорида натрия. Однако на рис. 3.2 данные показывают, что максимальный выход хлорида калия в продукт происходит при температуре 40°C, но с дальнейшим повышением температуры процесса начинают значительно снижаться (при 50°C).

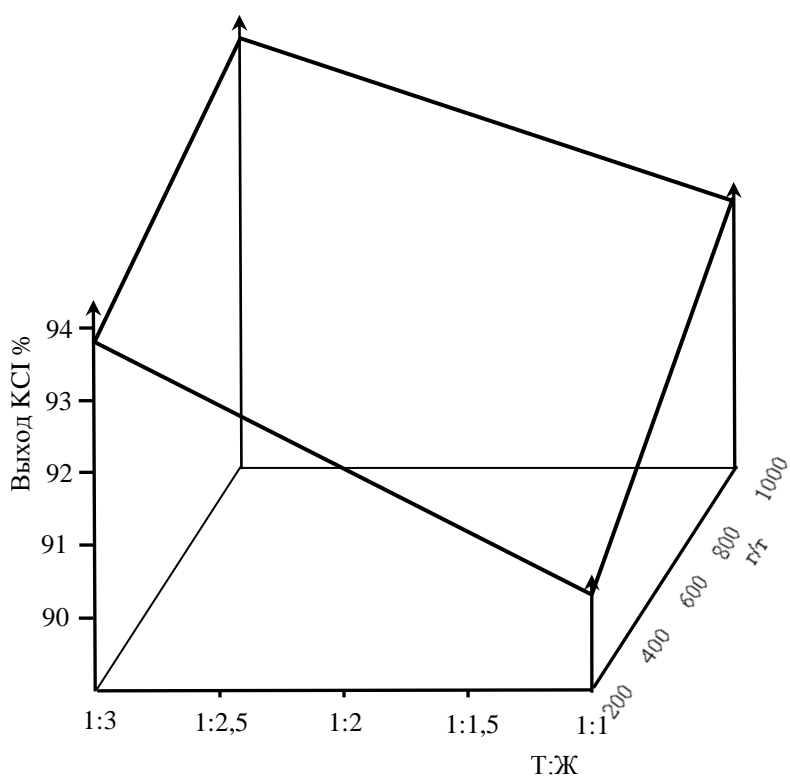
Таким образом, результаты экспериментов по флотации циклонной пыли показывает что, в процессе флотации потери KCl составляет 3-5% от исходного количества. Содержание KCl в камерном продукте повышается на 5-7%, содержание NaCl уменьшается на 86-96% от исходного.

Таблица 3.1.

Качественно-количественные показатели флотации циклонной пыли образующихся во время сушки хлорида калия в зависимости от количества собирателя

№	соотношение Т:Ж	Состав концентрат, %			Выход NaCl, %	Состав камерный продукта, %			Выход KCl, %
		NaCl	KCl	Н.О.		NaCl	KCl	Н.О.	
Фр 200гр/т									
1	1:1	31,5	65,45	3,01	46,6	5,4	93,94	0,57	90,36
2	1:1,5	34,31	61,91	3,75	48,4	5,26	94,24	0,49	91,4
3	1:2	37,67	58,34	4,02	50,5	5	94,52	0,45	92,3
4	1:2,5	44,07	51,4	4,52	54,7	4,5	95	0,45	93,7
5	1:3	48,9	46,3	4,81	58,9	4,1	95,46	0,44	94,5
Фр 400гр/т									
1	1:1	33,97	62,55	3,48	49,5	5,15	94,32	0,53	91
2	1:1,5	36,96	59,39	3,65	52,4	4,85	94,65	0,5	91,7
3	1:2	39,01	57,14	3,85	54,7	4,60	94,92	0,48	92,1
4	1:2,5	41,16	54,84	4,00	57,9	4,30	95,26	0,44	92,4
5	1:3	43,70	51,99	4,31	60,5	4,01	95,57	0,42	92,9
Фр 500гр/т									

1	1:1	37,91	58,37	3,72	52,7	4,8	94,69	0,51	92
2	1:1,5	40,01	56,06	3,93	54,9	4,57	94,95	0,48	92,4
3	1:2	42,52	53,34	4,14	56,5	4,39	95,15	0,46	93
4	1:2,5	46,99	48,45	4,56	58	4,2	95,35	0,45	94,1
5	1:3	49,95	45,31	4,74	60,5	4,05	95,5	0,45	94,7
ФР 600гp/т									
1	1:1	35,58	60,17	4,25	46,2	4,3	95,23	0,47	92,3
2	1:1,5	39,86	55,65	4,49	49,9	4,07	95,47	0,46	93,1
3	1:2	43,29	52,2	4,51	54	3,83	95,55	0,42	93,5
4	1:2,5	48,1	47,13	4,77	56,7	3,49	96,11	0,4	94
5	1:3	48,1	47,13	4,77	56,7	3,39	96,15	0,4	94,1
Фр 800гp/т									
1	1:1	33,97	62,55	3,48	49,5	4,43	95,08	0,49	91
2	1:1,5	36,96	59,39	3,65	52,4	4,37	95,15	0,48	91,7
3	1:2	39,01	57,14	3,85	54,7	4,10	95,42	0,48	92,1
4	1:2,5	41,16	54,84	4,00	57,9	3,70	96,16	0,44	92,4
5	1:3	43,70	51,99	4,31	60,5	3,31	96,22	0,42	92,9
Фр 1000гp/т									
1	1:1	41,11	54,99	3,89	54,6	4,58	95,1	0,5	92,8
2	1:1,5	43,16	52,84	4	57,1	4,33	95,18	0,48	93,1
3	1:2	45,19	50,67	4,12	59,2	4,11	95,42	0,47	93,45
4	1:2,5	46,89	48,82	4,43	60,1	4,01	96,16	0,46	93,82
5	1:3	48,76	46,81	4,52	62	3,8	96,23	0,46	94,1



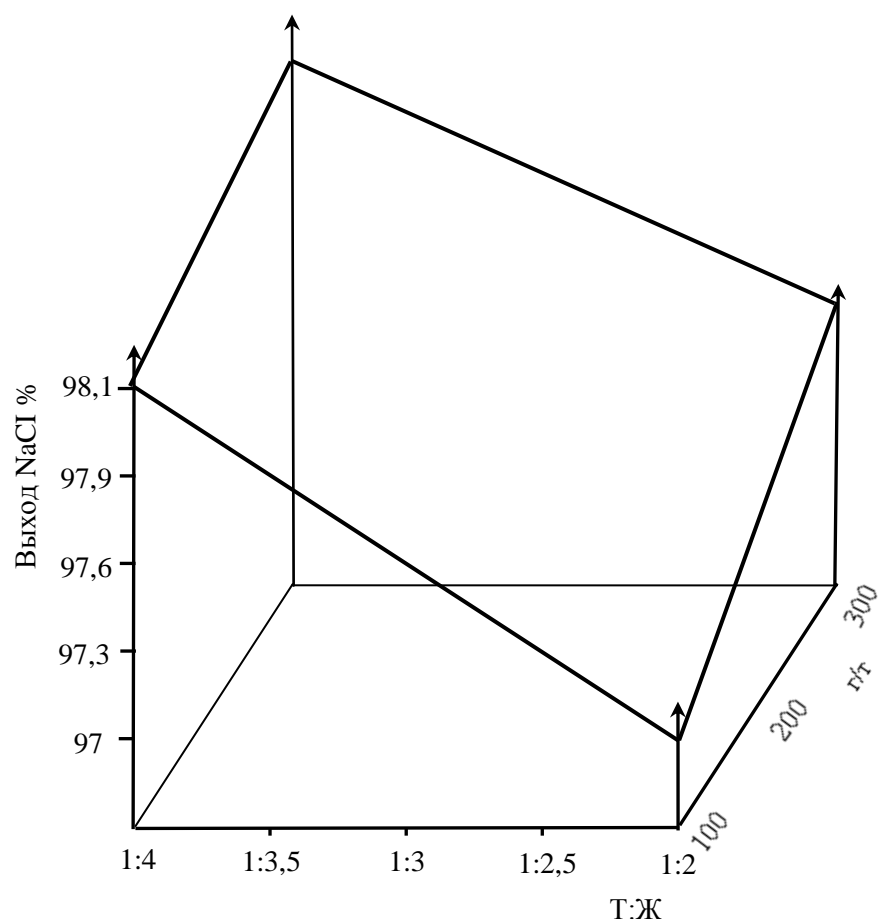


Рис. 3.1. Зависимость извлечения NaCl от отношения Т:Ж при флотации циклонной пыли.

Таблица 3.2.

Качественно – количественные показатели флотации циклонной пыли образующихся во время сушки хлорида калия при различной продолжительности процесса (при Ж:Т=2,5:1).

№ п/п	Время мин.	Состав концентрат, %			Выход NaCl, %	Состав камерный продукта, %			Выход KCl, %
		NaCl	KCl	Н.О.		NaCl	KCl	Н.О.	
Фр 600гр/т									
1	20	35,58	60,17	4,25	46,2	4,3	95,23	0,47	92,3
2	25	39,86	55,65	4,49	49,9	4,07	95,47	0,46	93,1
3	30	43,29	52,2	4,51	54	3,83	95,75	0,42	93,5
4	40	48,1	47,13	4,77	56,7	3,49	96,11	0,4	94
Фр 800гр/т									
1	20	36,96	59,39	3,65	52,4	4,37	95,15	0,48	91,7
2	25	39,01	57,14	3,85	54,7	4,10	95,42	0,48	92,1
3	30	41,16	54,84	4,00	57,9	3,70	95,86	0,44	92,4
4	40	43,70	51,99	4,31	60,5	3,31	96,27	0,42	92,9

Таблица 3.3.

Качественно – количественные показатели флотации циклонной пыли образующихся во время сушки хлорида калия в зависимости от температуры (при Ж:Т=2,5:1)

№	Т ⁰ С	Состав концентрат %			Выход NaCl %	Состав камерный продукта %			Выход KCl %
		NaCl	KCl	Н.О.		NaCl	KCl	Н.О.	
Фр 600гр/т									
1	15	31,5	65,45	3,01	46,6	4,5	95	0,5	90,36
2	20	34,31	61,91	3,75	48,4	4,28	95,24	0,48	91,4
3	25	37,67	58,34	4,02	50,5	4,03	95,52	0,45	92,3
4	30	44,07	51,4	4,52	54,7	3,57	96	0,43	93,7
Фр 800гр/т									
1	15	33,97	62,55	3,48	49,5	4,39	95,12	0,49	91
2	20	36,96	59,39	3,65	52,4	4,09	95,45	0,46	91,7
3	25	39,01	57,14	3,85	54,7	3,62	95,92	0,46	92,1
4	30	41,16	54,84	4,00	57,9	3,30	96,26	0,44	92,4

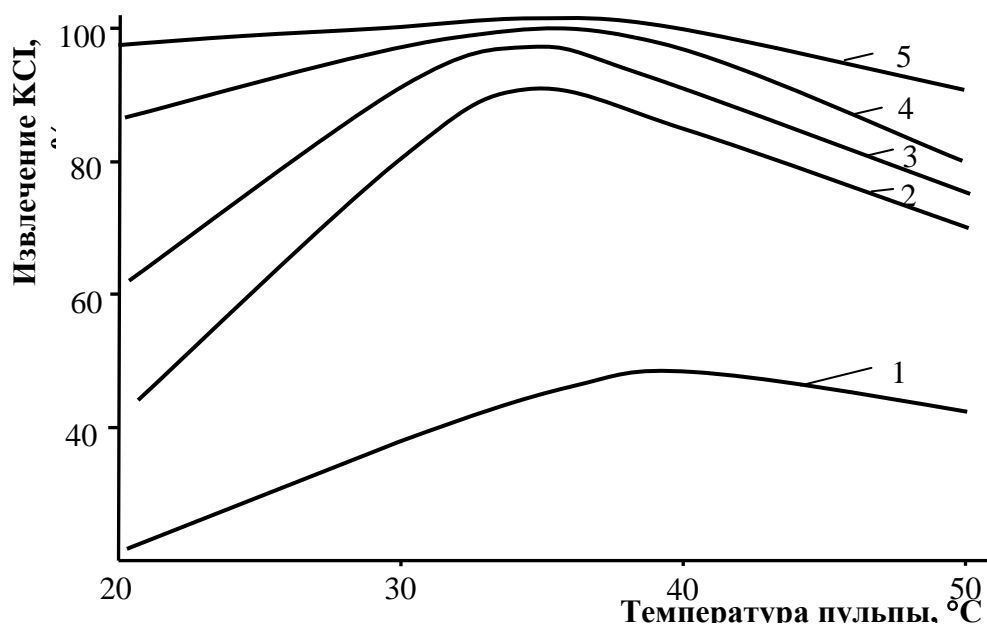


Рис. 3.2. Зависимость извлечения KCl от отношения температуры флотации циклонной пыли.

3.2. Изучение процесса флотации сильвина циклонной пыли, образующихся во время дробления сильвинита в зависимости от различных параметров с использованием различных реагентов

Лабораторные опыты по флотации циклонной пыли, образующейся во время дробления сильвинита и имеющего состава KCl 32,2%, NaCl 64,54%, Н.О. 2,5%, H₂O 0,76% проводили на лабораторной флотомашине с емкостью камеры 0,5 л. В качестве реагента собирателя циклонной пыли использовались жирные кислоты в 1 %-ном пенообразователе, рН среда (рН=5-5,5) регулировалась азотной кислотой. Во втором случае кислая среда (рН=5-5,5) создавалась соляной кислотой. Изучались зависимости извлечения хлорида калия в пенный продукт от рН среды, от расхода реагента, а также от продолжительности флотации.

Из табл. 3.4-3.6 следует, что при флотации в открытом цикле с применением соляной и азотной кислоты (при рН=5-5,5) в зависимости от соотношения Т : Ж от 1 : 2 до 1 : 4 и расхода реагента от 100 до 300 г/т выход KCl в пенный продукт составляет от 70 до 95%, при извлечении NaCl от 97 до 98,22%. Полученные результаты наглядно изображены на рис. 3.3.

При флотации сильвина реагентом соапсток с различными концентрациями (45-112,5 г/т) и рН=5-5,5, создаваемой азотной кислотой, наблюдается наибольшая активность флотации хлорида калия (табл.3.5). При этом расход азотной кислоты составляли 6 кг/т.

Установлено, что селективности может быть достигнута применением соапсток в кислой среде, что обусловлено физической сорбцией собирателя.

Следующими опытами установили оптимальная продолжительность процесса флотации циклонной пыли с применением соляной кислоты. Результаты опытов приведены в таблица. 3.6. Результаты опытов флотации от разной продолжительности процесса (рН=5-5,5, соапсток 90 г/т)

Следующими опытами установили оптимальная продолжительность процесса флотации циклонной пыли с применением соляной кислоты. Результаты опытов приведены в таблица 3.7.

Таблица 3.4

Качественно – количественные показатели флотации циклонной пыли образующихся во время дробления сильвинита сушки хлорида калия в зависимости от количества собирателя

№	Т:Ж	Состав концентрат %			Выход КСl %	Состав камерного продукта %			Выход NaCl %
		КСl	NaCl	Н.О.		КСl	NaCl	Н.О.	
100г/т									
1	1:2	90,21	7,86	1,93	70	12,82	84,34	2,84	97
2	1:2,5	92,02	6,26	1,72	75	10,88	86,34	2,75	97,5
3	1:3	93,21	5,22	1,57	80	8,9	88,26	2,64	97,7
4	1:3,5	94,56	4,54	0,9	85	6,78	90,07	3,15	98
5	1:4	95,31	4,08	0,82	90	4,6	92,15	3,25	98,1
200г/т									
1	1:2	91,61	6,55	1,84	71	12,41	84,87	2,72	97,5
2	1:2,5	92,85	5,5	1,65	76	9,98	87,13	2,80	97,75
3	1:3	93,79	4,73	1,48	80,8	8,53	88,58	2,89	98,0
4	1:3,5	94,72	4,29	0,9	85,9	6,39	90,49	3,12	98,08
5	1:4	95,39	3,8	0,81	92,1	3,68	93,06	3,26	98,15
300г/т									
1	1:2	92,33	5,94	1,73	75	10,87	86,36	2,77	97,63
2	1:2,5	93,53	5,12	1,35	80,1	8,82	88,24	2,94	97,85
3	1:3	94,54	4,54	1,12	84,7	6,91	90,02	3,07	98
4	1:3,5	95,	3,91	0,92	89	4,98	90,48	4,54	98,12
5	1:4	95,62	3,63	0,75	95	3,37	92,31	4,32	98,22

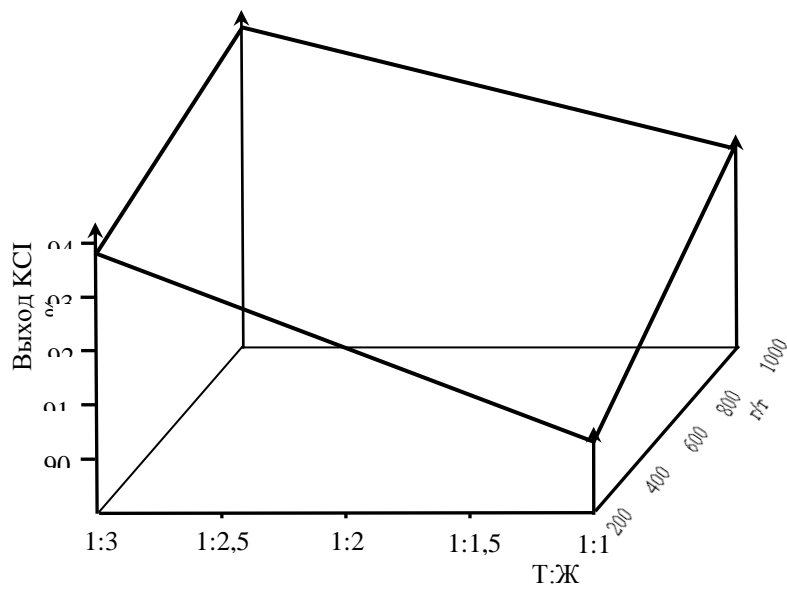
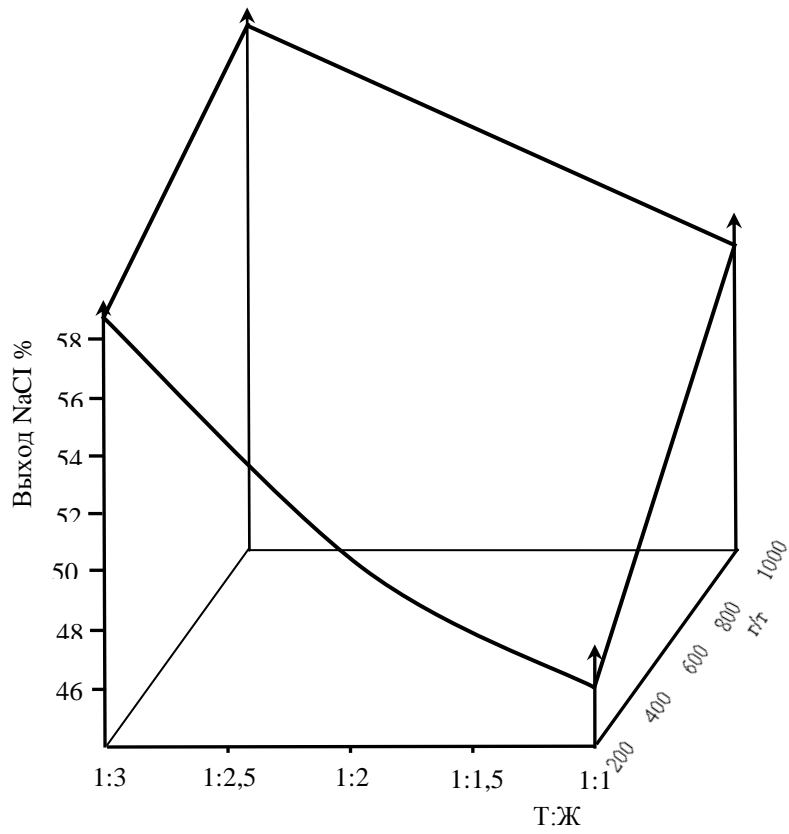


Рис. 3.3. Выход хлорида калия в продукт в зависимости от соотношения Ж : Т и расхода собирателя.

Таблица 3.5

Влияние pH среды на процесс флотации циклонной пыли с применением азотной кислоты.

№ опыта	Продукты	Выход %	Содержание в концентрате, КС1, %	Извлечение КС1, %	Расход Соапсток, г
1	Пенный продукт	17,35	93,8	18,5	45
	Камерный продукт	82,65	18,33	81,5	
	Циклонной пыли	100	32,5	100	
2	Пенный продукт	19,27	94,0	20,5	67
	Камерный продукт	80,73	16,39	79,5	
	Циклонной пыли	100	32,5	100	
3	Пенный продукт	22,14	94,2	23,5	90
	Камерный продукт	77,86	13,31	76,5	
	Циклонной пыли	100	32,5	100	
4	Пенный продукт	25,22	94,8	26,6	112,5
	Камерный продукт	74,78	9,74	73,4	
	Циклонной пыли	100	32,5	100	

Таблица 3.6.

Влияния pH среды на процесс флотации руды месторождения Тюбегатана с применением соляной кислоты.

№ опыта	Продукты	Выход %	Содержание в концентрате, КС1, %	Извлечение КС1, %	Условия опыта
1	Пенный продукт	18,5	92,7	17,5	5 г/т, pH=5-5,5
	Камерный продукт	81,5	19,97	82,5	
	Циклонной пыли	100	32,5	100	
2	Пенный продукт	20,8	93,5	18,5	67,5г/т, pH=5-5,5
	Камерный продукт	79,2	19,19	81,5	
	Циклонной пыли	100	32,5	100	
3	Пенный продукт	23,5	93,8	20,5	90г/т, pH=5-5,5
	Камерный продукт	76,5	17,34	79,5	
	Циклонной пыли	100	32,5	100	
4	Пенный продукт	26,5	94,0	22,5	Соапсток 112,5г/т, pH=5-5,5
	Камерный продукт	73,5	15,44	77,5	
	Циклонной пыли	100	32,5	100	

Таблица 3.7

Влияния продолжительности на процесс флотации руды месторождения Тюбегатана с применением соляной кислоты.

№	Наименование продукты	Выход %	Содержание в концентрате, КС1, %	Извлечение КС1, %	Продолжительность процесса, мин.
	Пенный продукт	17,35	93,8	18,5	
	Камерный продукт	82,65	18,33	81,5	5
1	Руда	100	32,5	100	
	Пенный продукт	19,27	94,0	20,5	
2	Камерный продукт	80,73	16,39	79,5	8
	Руда	100	32,5	100	
	Пенный продукт	22,14	94,2	23,5	
3	Камерный продукт	77,86	13,31	76,5	10
	Руда	100	32,5	100	
	Пенный продукт	25,22	94,8	26,6	
4	Камерный продукт	74,78	9,74	73,4	12
	Руда	100	32,5	100	

Результаты показывают, что при расходе соапстока 112,5 г/т, выход хлорида калия, как по азотной, так и соляной кислоте составляет 100%.

3.3. Физико-химические исследования исходных и конечных продуктов

Для изучения фазового состава образцов нами использовано циклонный пыль хлорида калия, концентрата хлорида калия, полученной из циклонной пыли и его отхода. Для сопоставления с реактивными, полученные образцы и исходные компоненты подвергали рентгенографический методу анализа.

Анализы проводили по методике, описанной в главе 2. Результаты рентгенографического анализа представлены на рис. 3.5 - 3.7. Результаты

1)

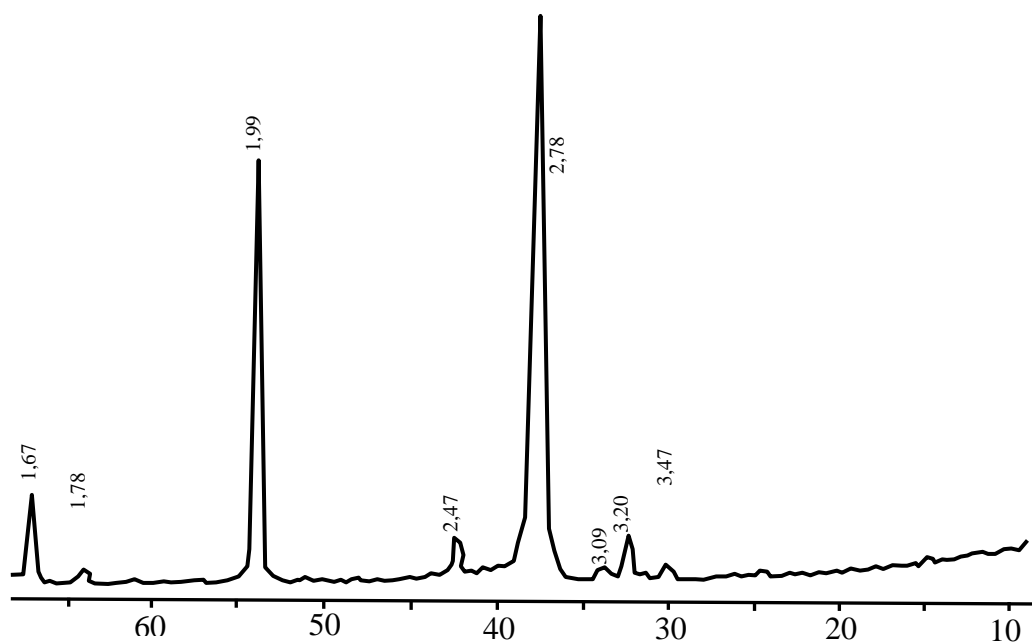


Рис. 3.5. Рентгенограмма циклонной пыли хлорида калия

показывают, что линии плотностными расстояниями образца №1 $d=4,47$; $3,25$; $2,6$; $2,35$; $1,99$; $1,7$ А° соответствуют NaCl, $2,21$; $2,18$; $1,78$; $1,55$ А° соответствуют KCl, которые соответствуют к литературным данным, приведенные в табл. 3.8.

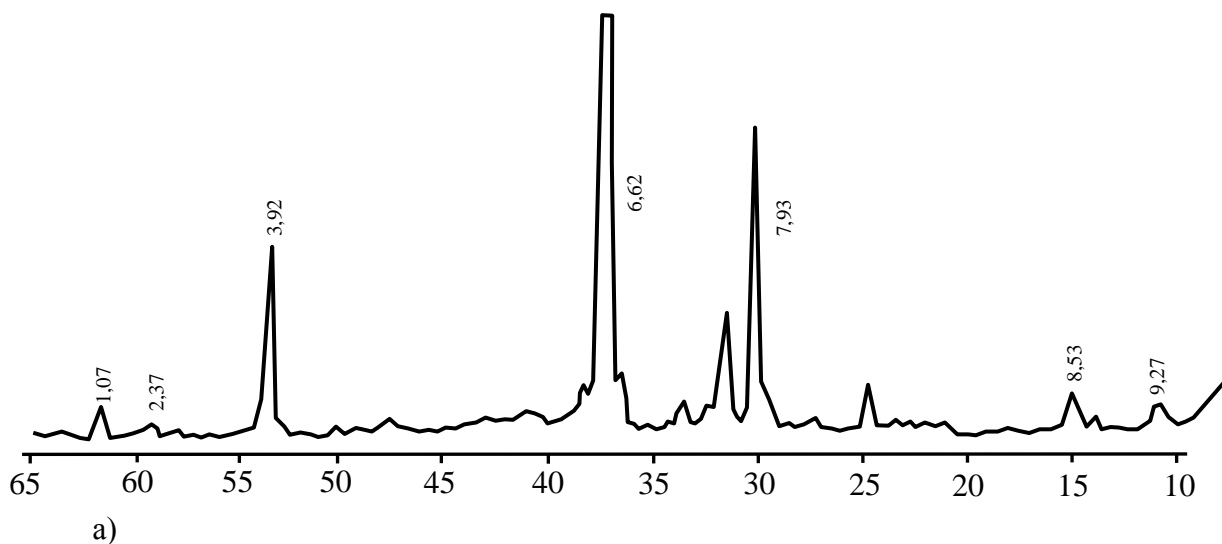
таблица 3.8.

Рентгенограммы калийных соединений и оксида кремния.

NaCl*		KCl *		SiO ₂ *	
dA	I/I ²	dA	I/I ²	dA	I/I ²
3,26	13	3,13	100	4,25	25
2,82	100	2,21	60	3,35	100
1,99	55	1,81	14	2,45	15
1,70	2	1,57	6	2,29	10
1,63	15	1,401	12	2,23	6
1,41	6	1,280	6	2,12	9
1,26	11	1,108	2	1,97	8
1,15	7	1,047	2	1,82	25
		0,991	2	1,66	8
				1,54	20
				1,375	25

* Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. В 2-х томах. – М., 1957 г, т.1. – 868 с.

2)



3)

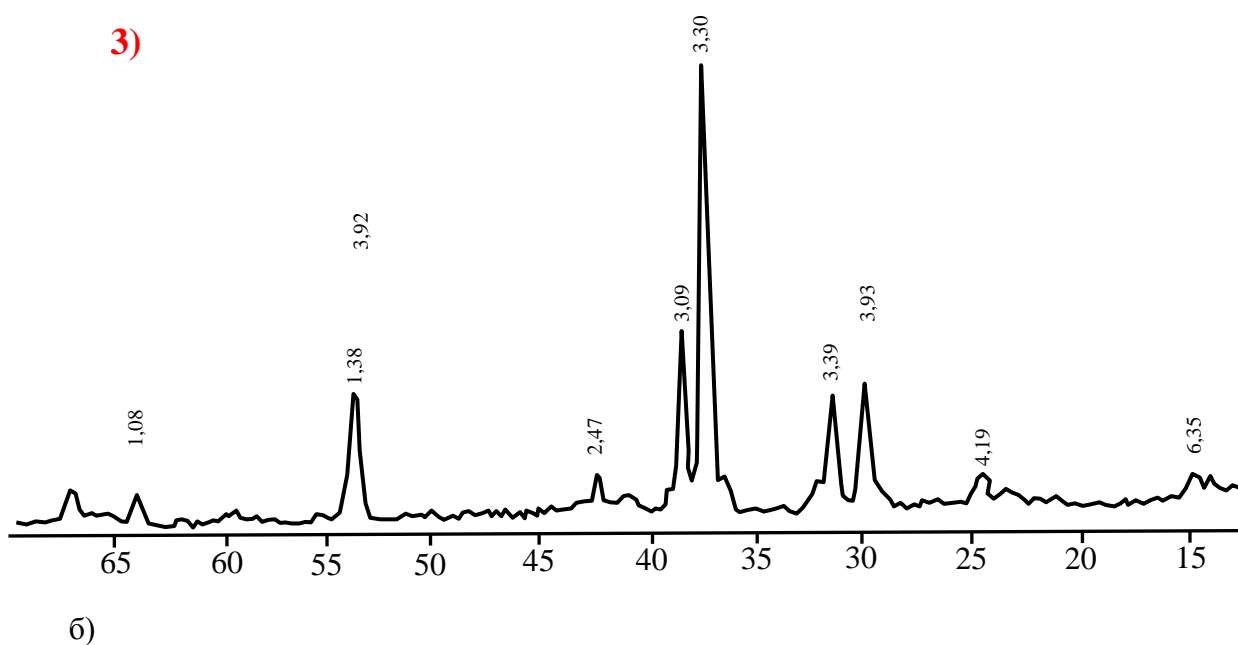


Рис. 3.6. Рентгенограмма концентратов из галита:

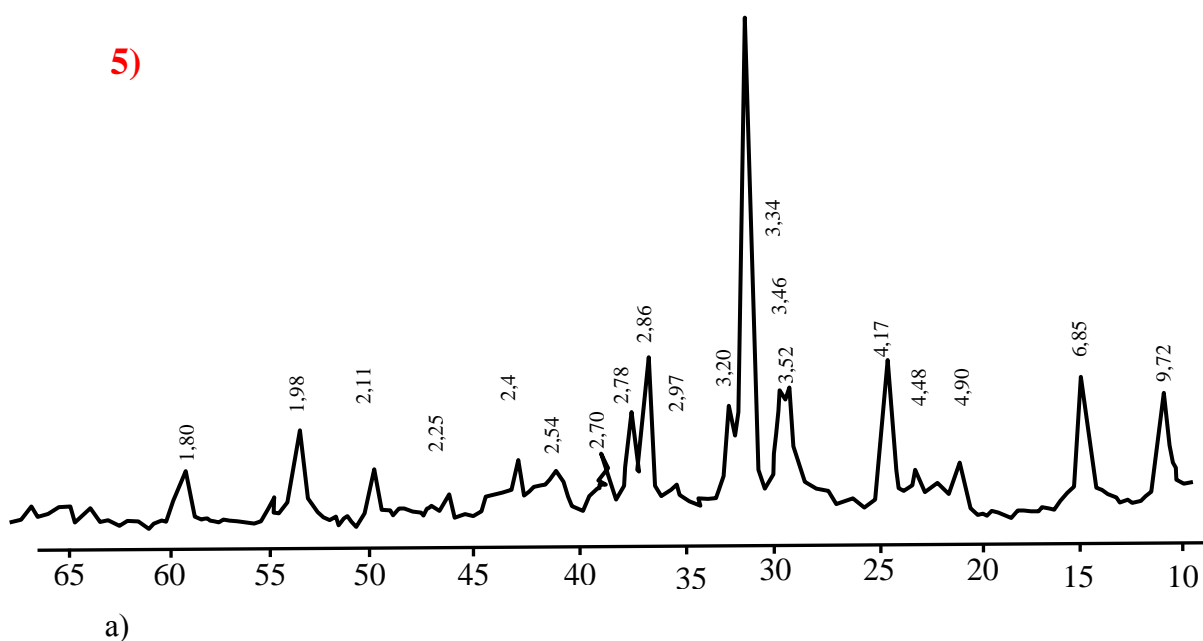
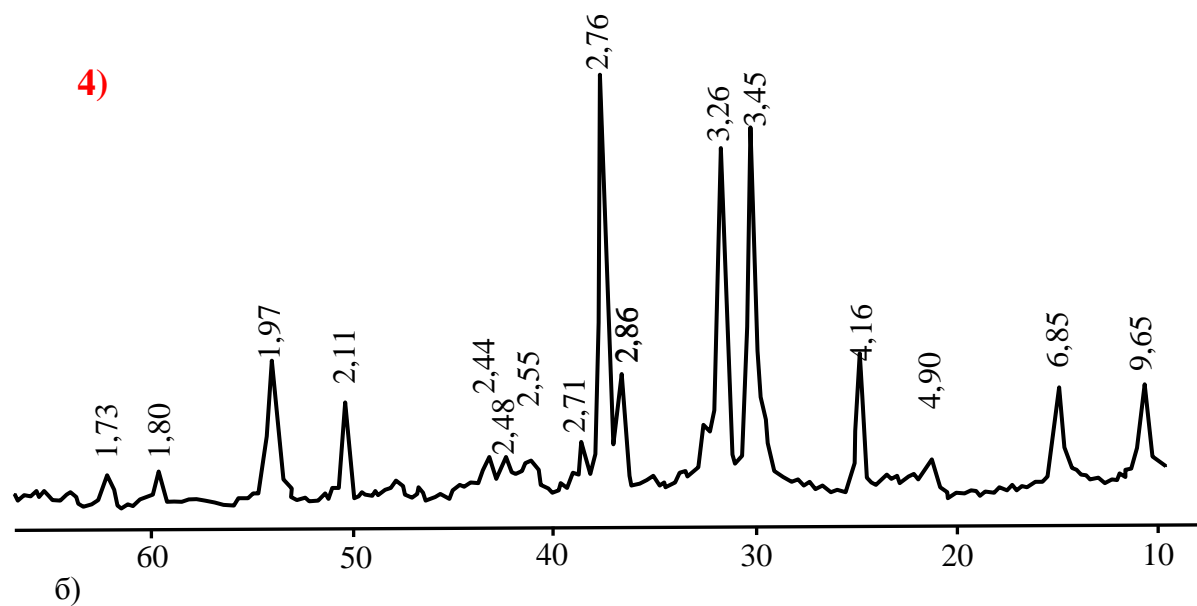


Рис.3.7. Рентгенограммы отходов - галита

В образце №2, что является концентратом хлорида калия четко выражены интенсивные линии $d=4,57; 3,28; 2,55; 2,30; 1,98; 1,68 \text{ \AA}^{\circ}$ которые относятся к NaCl, а $d=3,19; 3,1 \text{ \AA}; 2,28; 2,21; 2,19; 1,80; 1,78; 1,6 \text{ \AA}^{\circ}$ соответствуют KCl.

В образце №3 (концентрат) $d=3,30; 2,55; 1,98; 1,73 \text{ \AA}^0$ соответствуют NaCl, $d=3,30; 2,29; 2,18; 1,80; 1,6 \text{ \AA}^0$ соответствуют KCl, как показывают полученные результаты и образца №2 пики характерные для хлорида калия более интенсивно проявляются

Образец №4 $d=4,48; 3,52; 3,25; 2,55; 1,98; 1,68 \text{ \AA}^0$ соответствуют NaCl $d=2,21; 2,18; 1,77 \text{ \AA}^0$ соответствуют KCl, однако их интенсивной не превышает более 3,5%. При этом наблюдается появление $3,34; 3,26 1,68 \text{ \AA}^0$ о чем свидетельствует присутствия большого количества оксида кремния.

Образец №5 $d=2,35; 2,64; 1,97; 1,73 \text{ \AA}^0$ соответствуют NaCl, $d=2,21; 1,73 \text{ \AA}^0$ соответствуют KCl, $d=9,65; 6,85; 4,9; 4,6; 4,16; 3,45; 3,09; 2,86; 2,76; 2,71; 2,48; 2,44 \text{ \AA}^0$ это соответствуют алюмосиликатные соединения которые наблюдаются только на этом образце. Необходимо отметить на этом образце интенсивность характерных пиков хлорида натрия и калия не превышает 7%. В нем также ярко выражены пики, относящиеся к оксиду кремния (кварца).

3.4. Материальный баланс производства хлорида калия Дехканабадского калийного комбината

Материальный баланс необходимо при технико-экономическом анализе работы действующих обогатительных фабрик.

Наиболее точным и корректным методом расчета является решение системы линейных уравнений баланса по трем компонентам: хлориду калия, нерастворимому остатку и выходам продуктов обогащения (концентрата, хвостов и шламов).

Исходные данные и их условные обозначения.

Данные для составления методики приняты из качественно-количественной схемы базового варианта проекта обогатительной фабрики ДЗКУ.

1. Руда $\text{K}^{\text{KCl}}-31,93\%; \text{K}^{\text{H.O.}}-3,25\%$
2. Концентрат (натура) $\text{K}^{\text{KCl}}_{\text{нат}}=95,1\%; \text{K}^{\text{H.O.}}_{\text{нат}}-0,7\%; \text{W}_{\text{нат}}-1\%$.

3. Как концентрата массовая доля влаги $W_{к-т}$ -6,5%
4. Как хвостов (сухое вежество) $Q^{KCl}_{сух}$ -3,8%; $Q^{HO}_{сух}$ -1,77%;
Массовая доля влаги $W_{хв}$ -7%
5. Шламовый продукт(твердая фаза) $Q^{kcl}_{шл}$ -10,5%; $Q^{HO}_{шл}$ -39,0%;
Степень разжижения разгрузки шламовых сгустителей $R_{шл}$ - 2,0
6. Маточник C^{KCl} -12,0% $\Sigma_{сол}$ -31,9%.

1. Расчет массовой доли хлорида калия в твердой фазе села концентрата

1. Пересчитаем М.д. KCl натурального концентрата при влаге 1% на м.д. KCl в абсолютно сухом концентрата.

$$\beta^{KCl}_{сух\ конц} = \frac{\beta^{KCl}_{нат}}{1 - W_{нат}} = \frac{95,1}{1 - 0,01} = 95,1 = 0,7$$

$$1 - \frac{W_{нат}}{100} = 1 - \frac{1}{100} = 0,99 = 95,1 = 96,06\%.$$

$$\beta^{H.O.}_{сух} = \beta^{H.O.}_{нат} = \frac{\beta^{H.O.}_{нат}}{1 - \frac{W_{нат}}{100}} = \frac{0,7}{0,99} = 0,71\%.$$

$$\frac{1 - \frac{W_{нат}}{100}}{100} = \frac{1 - 0,01}{100} = 0,99$$

2. Пересчитаем М.д. KCl и HO сухого концентрата на М.д. KCl и HO в твердой фазе кека концентрата с учетом м.роли воды в нем 6,5%.

а) вес маточника при М.д. воды 6,5% определим по формуле

$$P^{конц}_M = \frac{W_{кека} \cdot 100}{100 - \Sigma_{сол}} = \frac{6,5 \cdot 100}{100 - 31,9} = 9,54;$$

б) вес чистых солей маточника

$$P^{конц}_{сол.M} = P^{конц}_M - W_{кека} = 9,54 - 6,5 = 3,04$$

в) вес сухого кека концентрата

$$P^{к-т}_{сух} = 100 - W_{кека} = 100 - 6,5 = 93,5$$

г) вес твердой фазы кека концентрата

$$P_{\text{ТВ}}^{\text{К-Т}} = 100 - P_{\text{М}}^{\text{КОНЦ}} = 100 - 9,54 = 90,46 \text{ или } P_{\text{ТВ}}^{\text{К-Т}} = P_{\text{СУХ}}^{\text{К-Т}} - P_{\text{СОЛ.М}}^{\text{К-Т}} = 93,5 - 3,04 = 90,46$$

д) определим $\beta_{\text{М}}^{\text{KCl}}$ - содержание KCl в солях маточника

$$\beta_{\text{М}}^{\text{KCl}} = \frac{C^{\text{KCl}} \cdot 100}{\sum_{\text{СОЛ}}} = \frac{12,0 \cdot 100}{31,9} = 37,62\%$$

е) М.д. KCl в твердой фазе кека концентрата определим по формуле

$$\beta_{\text{ТВ КОНЦ}}^{\text{KCl}} = \frac{\beta_{\text{СУХ}}^{\text{KCl}} \cdot P_{\text{СУХ}}^{\text{К-Т}} - P_{\text{С.М}}^{\text{К}} \cdot \beta_{\text{М}}^{\text{KCl}}}{P_{\text{ТВ}}^{\text{К-Т}}};$$

$$\beta_{\text{ТВ КОНЦ}}^{\text{KCl}} = \frac{96,09 \cdot 93,5 - 3,04 \cdot 37,62}{90,46} = 98,02\%$$

ж) М.д. NO в твердой фазе кека концентрата определим по формуле

$$\beta_{\text{ТВ КОНЦ}}^{\text{НО}} = \frac{\beta_{\text{СУХ}}^{\text{НО}} \cdot P_{\text{СУХ}}^{\text{К-Т}}}{P_{\text{ТВ}}^{\text{К}}}} = \frac{0,71 \cdot 93,5}{90,46} = 0,73\%$$

II. Расчет М.д. KCl и NO в твердой фазе кека хвостов с учетом М.доли воды в нем 7%.

1. вес маточника при м.д. влаги 7%

$$P_{\text{М}}^{\text{XB}} = \frac{W_{\text{КЕКА}}^{\text{XB}} \cdot 100}{100 - \sum_{\text{СОЛ}}} = \frac{7 \cdot 100}{100 - 31,9} = 10,28$$

2. вес чистых солей маточника

$$P_{\text{СОЛ.М}}^{\text{XB}} = P_{\text{М}}^{\text{XB}} - W_{\text{КЕКА}}^{\text{XB}} = 10,28 - 7 = 3,28$$

3. вес сухого кека хвостов

$$P_{\text{СУХ}}^{\text{XB}} = 100 - W_{\text{КЕКА}}^{\text{XB}} = 100 - 7 = 93$$

4. вес твердой фазы кека хвостов

$$P_{\text{ТВ}}^{\text{XB}} = P_{\text{СУХ}}^{\text{XB}} - P_{\text{СОЛ.М}}^{\text{XB}} = 93 - 3,28 = 89,72 \text{ или } P_{\text{ТВ}}^{\text{XB}} = 100 - P_{\text{М}}^{\text{XB}} = 100 - 10,28 = 89,72$$

5. М.долю KCl в твердой фазе кека хвостов определим по формуле

$$Q_{\text{ТВ XB}}^{\text{KCl}} = \frac{P_{\text{СУХ}}^{\text{XB}} \cdot Q_{\text{СУХ XB}}^{\text{KCl}} - P_{\text{СОЛ.М}}^{\text{XB}} \cdot \beta_{\text{М}}^{\text{KCl}}}{P_{\text{ТВ}}^{\text{XB}}};$$

$$Q_{ТВ\ хв}^{KCl} = \frac{3,8 \cdot 93 - 3,28 \cdot 37,62}{89,72} = 2,56\%$$

6. М.долю нерастворимого в воде остатка в твердой фазе кека хвостов рассчитаем по формуле

$$Q_{ТВ\ хв}^{HO} = \frac{P_{сух}^{хв} \cdot Q_{сух\ хв}^{HO}}{P_{ТВ}^{хв}} = \frac{1,77 \cdot 93}{89,72} = 1,83\%$$

III. В шламовом продукте М.доли KCl и HO определены химическим анализом, поэтому они уже пересчитаны на твердую фазу

$$Q_{шла\ ТВ}^{KCl} = 10,5\% ; \quad Q_{шла\ ТВ}^{HO} = 39,0\%.$$

IV. Для составления балансового уравнения по выходам продуктов обогащения рассчитаем выход солей маточника для каждого продукта:

1. выход солей маточника кека концентрата зависит от М.д. влаги этого продукта

$$\gamma_{Сол.М}^{к-м} = \gamma_{мс}^{к-м} \cdot \frac{P_{СОЛ.М}^{к-м}}{P_{мс}^{к-м}} = \gamma_{мс}^{к-м} \cdot \frac{3,04}{90,46} = 0,033606 \gamma_{мс}^{к-м}$$

2. выход солей маточника кека хвостов зависит от М.д.влаги кека хвостов

$$\gamma_{Сол.М}^{хв} = \gamma_{мс}^{хв} \cdot \frac{P_{СОЛ.М}^{хв}}{P_{мс}^{хв}} = \gamma_{мс}^{хв} \cdot \frac{3,28}{89,72} = 0,036558 \gamma_{мс}^{хв}$$

3. выход солей маточника шламового продукта зависит от степени разложения выгружаемых шламов $R_{шла} = 2,0$.

$$\gamma_{сол}^{шла} = R_{ик} \cdot \frac{\eta_{сжк}}{100} \cdot \gamma_{нд}^{ик} = 2 \cdot \frac{31,9}{100} \cdot \gamma_{нд}^{ик} = 0,638 \gamma_{нд}^{ик}$$

V. Составляем балансовое уравнение по выходом продуктов обогащения

$$\gamma^{r-n} + \gamma^{ld} + \gamma^{ik} = 100$$

1. определим общий выход кека концентрата

$$\gamma^{к-м} = \gamma_{мс}^{к-м} + \gamma_{сол}^{к-м} = \gamma_{мс}^{к-м} + \gamma_{мс}^{к-м} \cdot 0,033606 = \gamma_{мс}^{к-м} (1 + 0,033606) = 1,033606 \gamma_{мс}^{к-м}$$

2. Определим общий выход кека хвостов

$$\gamma^{хв} = \gamma_{мс}^{хв} + \gamma_{сол}^{хв} = \gamma_{мс}^{хв} + \gamma_{мс}^{хв} \cdot 0,036558 = \gamma_{мс}^{хв} (1 + 0,036558) = 1,036558 \gamma_{мс}^{хв}$$

3. Определим общий выход шламового продукта

$$\gamma^{шл} = \gamma_{мс}^{шл} + \gamma_{сол}^{шл} = \gamma_{мс}^{шл} + \gamma_{мс}^{шл} \cdot 0,638 = \gamma_{мс}^{шл} (1 + 0,638) = 1,638 \gamma_{мс}^{шл}$$

4. Учитывая полученные значения выходов продуктов обогащения, балансовое уравнение примет вид:

$$1,033606 \gamma_{\hat{\alpha}\hat{\alpha}}^{\hat{e}-\hat{\delta}} + 1,036558 \gamma_{\hat{\alpha}\hat{\alpha}}^{\hat{e}} + 1,638 \gamma_{\hat{\alpha}\hat{\alpha}}^{\hat{e}} = 100.$$

VI. Составляем балансовое уравнение по нерастворимому остатку

$$\beta_{мс-k-m}^{но} \cdot \gamma_{мс}^{k-m} + \sigma_{мс-k-в}^{но} \gamma_{мс}^{xв} + \sigma_{шлмс}^{но} \cdot \gamma_{мс}^{шл} = 100 \cdot \alpha^{но}$$

$$0,73 \gamma_{мс}^{k-m} + 1,83 \cdot \gamma_{мс}^{xв} + 39,0 \cdot \gamma_{мс}^{шл} = 100 \cdot 3,25 = 325.$$

VII. Составляем балансовое уравнение по КС приход: с рудой
 $100 \cdot \alpha^{КС} = 100 \cdot 31,93 = 3193$

Расход:

а) с кеком концентрата $\beta_{ТВ. КОНЦ.}^{КС} \cdot \gamma_{ТВ.}^{К-Т} + \gamma_{СОЛ.}^{К-Т} \cdot \beta_{ТВ. КОНЦ.}^{КС} = \beta_{ТВ. КОНЦ.}^{КС}$
 $\cdot \gamma_{ТВ.}^{К-Т} + \gamma_{СОЛ.}^{К-Т} \cdot 0,033606 \cdot \beta_{М}^{КС} = 98,02 \cdot \gamma_{ТВ.}^{К-Т} + \gamma_{ТВ.}^{К-Т} \cdot 0,033606 \cdot 37,62$
 $= \gamma_{ТВ.}^{К-Т} (98,02 + 0,033606 \cdot 37,62) = 99,28426 \gamma_{ТВ.}^{К-Т}$

б) с кеком хвостов $\theta_{ТВ.ХВ.}^{КС} \cdot \gamma_{ТВ.}^{ХВ.} + \gamma_{СОЛ.}^{ХВ.} \cdot \beta_{М}^{КС} = \theta_{ТВ.ХВ.}^{КС} \cdot \gamma_{ТВ.}^{ХВ.} + \gamma_{ТВ.}^{ХВ.} \cdot$
 $0,036558 = \gamma_{ТВ.}^{ХВ.} (2,56 + 0,036558 \cdot 37,62) = 3,93531 \gamma_{ТВ.}^{ХВ.}$

в) со шламами $\theta_{ТВ.ШЛ.}^{КС} \cdot \gamma_{ТВ.}^{ШЛ.} + \gamma_{СОЛ.}^{ШЛ.} \cdot \beta_{М}^{КС} = 105 \gamma_{ТВ.}^{ШЛ.} + 0,638 \gamma_{ТВ.}^{ШЛ.}$
 $37,62 = \gamma_{ТВ.}^{ШЛ.} (10,5 + 0,638 \cdot 37,62) = 34,50156 \gamma_{ТВ.}^{ШЛ.}$

г) учитывая полученные значения выходов продуктов обогащения, балансовое уравнение примет вид:

$$99,28426 \gamma_{ТВ.}^{К-Т} + 3,93531 \gamma_{ТВ.}^{ХВ.} + 34,50156 \gamma_{ТВ.}^{ШЛ.} = 3193$$

VIII. составляем систему из трех уравнений с тремя неизвестными:

$$\gamma_{ТВ.}^{К-Т}; \gamma_{СОЛ.}^{ХВ.}; \gamma_{ТВ.}^{ШЛ.}$$

$$\begin{cases} 1,033606 \gamma^{K-T}_{TB} + 1,036558 \gamma^{XB}_{TB} + 1,638 \gamma^{ШП}_{TB} = 100 \\ 0,73 \gamma^{K-T}_{TB} + 1,83 \gamma^{XB}_{TB} + 39,0 \gamma^{ШП}_{TB} = 325 \\ 99,28426 \gamma^{K-T}_{TB} + 3,93531 \gamma^{XB}_{TB} + 34,50156 \gamma^{ШП}_{TB} = 3193 \end{cases}$$

Решение данной системы осуществляется матричным способом.

а) составляем общую матрицу по коэффициентам неизвестных величин:

1,03360	1,036558	1,638	1,033606	1,036558
0,73	1,83	39,0	0,73	1,83
99,28426	3,93531	34,50156	99,28426	3,93531

Решение общей матрицы:

$$\begin{aligned} & (1,033606 * 1,83 * 34,50156 + 1,036558 * 39,0 * 99,28426 + 1,638 * 0,73 * 3,93531) - \\ & - (99,28426 * 1,83 * 1,638 + 3,93531) \quad - \\ & (99,28426 * 1,83 * 1,638 + 3,93531 * 39,0 * 1,033606 + 34,50156 * 0,73 * 1,036558) = \\ & = 4083,60713821 - 428,350275468 = 3601,25686275 \end{aligned}$$

б) Составляем матрицу для концентрата:

100	1,036558	1,638	100	1,036558
325	1,83	39,0	325	1,83
31,93	3,93531	34,50156	3193	3,93531

Решение матрицы:

$$\begin{aligned} & (100 * 1,83 * 34,50156 + 1,036558 * 39,0 * 3193 + 1,638 * 325 * 3,93531) \quad - \\ & (3193 * 1,83 * 1,638 + 3,93531 * 39,0 * 100 + 34,50156 * 325 * 1,036558) \quad = \\ & 137488,205824 - 36541,7863299 = 100946,419495 \end{aligned}$$

$$\gamma^{K-T}_{TB} = \frac{100946,419495}{3601,25686275} = 28,03088$$

$$\gamma^{K-T}_{\text{сол.}} = \gamma^{K-T}_{TB} * 0,033606 = 28,03088 * 0,033606 = 0,942$$

$$\gamma^{K-T} = \gamma^{K-T}_{TB} + \gamma^{K-T}_{\text{сол.}} = 28,03088 + 0,942 = 28,97 \text{ т, т.е. выход концентрата со 100}$$

тонн руды составляет 28,97 тонн.

в) составляем матрицу для хвостов:

1,033606	100	1,638	1,033606	100
0,73	325	39,0	0,73	325
99,28426	3193	34,50156	99,28426	3193

Решение матрицы:

$$(1,033606*325*34,50156+100*39,0*99,28426+14,638*0,73*3193)-$$

$$(99,28426*325*1,638+3193*39,0*1,033606+34,50156*0,73*100)=$$

$$402616,443133 - 184084,444053 = 218531,99908$$

$$\gamma_{\text{ТВ.}}^{\text{XB.}} = \frac{218531,99908}{3601,25686275} = 60,682147$$

$$\gamma_{\text{СОЛ.}}^{\text{XB.}} = \gamma_{\text{ТВ.}}^{\text{XB.}} * 0,036558 = 2,2184179 = 2,22$$

$\gamma^{\text{XB.}} = \gamma_{\text{ТВ.}}^{\text{XB.}} + \gamma_{\text{СОЛ.}}^{\text{XB.}} = 60,68 + 2,22 = 62,90$, т.е. ВЫХОД ХВОСТОВ со 100 т руды составляет 62,9 т.

г) составляем матрицу для шламов:

1,033606	1,036558	100	1,033606	1,036558
0,73	1,83	325	0,73	1,83
99,28426	3,9531	3193	99,28426	3,9531

Решение матрицы:

$$(1,033606*1,83*3193+1,036558*325*99,28426+100*0,73*3,93531)-$$

$$(99,28426*1,83*100+3,93531*325*1,033606+3193*0,73*1,036558)=$$

$$39773,8494156 - 21907,072656 = 17866,77015$$

$$\gamma_{\text{ТВ.}}^{\text{ШЛ.}} = \frac{17866,77015}{3601,25686275} = 4,961259$$

$$\gamma_{\text{СОЛ.}}^{\text{ШЛ.}} = \gamma_{\text{ТВ.}}^{\text{ШЛ.}} * 0,638 = 4,961259 * 0,638 = 3,165 = 3,17$$

$\gamma^{\text{ШЛ.}} = \gamma_{\text{ТВ.}}^{\text{ШЛ.}} + \gamma_{\text{СОЛ.}}^{\text{ШЛ.}} = 4,96 + 3,17 = 8,13$, т.е. ВЫХОД ШЛАМОВ со 100 т руды составляет 8,13 тонн.

Проверка по выходам:

$$\gamma^{\text{К-Т}} + \gamma^{\text{XB.}} + \gamma^{\text{ШЛ.}} = 100; 28,97 + 62,90 + 8,13 = 100;$$

IX. Расчет извлечения хлорида калия в готовый продукт и потерь извлечения KCl с хвостами и шламовым продуктом.

а) извлечение KCl в концентрат:

$$\varepsilon_{KCl}^{K-T} = \varepsilon_{KCl}^{TB, K-T} + \varepsilon_{KCl}^{СОЛ. K-T};$$

$$\varepsilon_{KCl}^{TB, K-T} = \frac{\gamma_{к-м}^{m6} * \beta_{m6}^{KCl}}{\alpha^{KCl}} = \frac{28.03 * 98.02}{31.93} = 86.05 \%$$

$$\varepsilon_{KCl}^{СОЛ. K-T} = \frac{\gamma_{к-м}^{СОЛ} * \beta_M^{KCl}}{\alpha^{KCl}} = \frac{0.94 * 37.62}{31.93} = 1.1075 = 1.11 \%$$

$$\varepsilon_{KCl}^{K-T} = \varepsilon_{KCl}^{TB, K-T} + \varepsilon_{KCl}^{СОЛ. K-T} = 86,05 + 1,11 = 87,16 \%$$

б) расчет потерь извлечения KCl с хвостами:

$$\varepsilon_{KCl}^{XB} = \varepsilon_{KCl}^{TB, XB} + \varepsilon_{KCl}^{СОЛ. XB}; \quad \varepsilon_{KCl}^{TB, XB} = \frac{\theta_{m6, XB}^{KCl} * \gamma_{XB}^{m6}}{\alpha^{KCC}} = \frac{2.56 * 60.68}{31.93} = 4.86 \%$$

$$\varepsilon_{XB}^{СОЛ.} = \frac{\gamma_{СОЛ}^{XB} * \beta_M^{KCl}}{\alpha^{KCl}} = \frac{2.22 * 37.62}{31.93} = 2.62 \%$$

$$\varepsilon_{KCl}^{XB} = \varepsilon_{KCl}^{TB, XB} + \varepsilon_{KCl}^{СОЛ. XB} = 4,86 + 2,62 = 7,48 \%$$

$$\text{или } \varepsilon_{KCl}^{XB} = \frac{\theta_{СУХ. М6}^{KCl} * \gamma_{XB}^{СУХ}}{\alpha^{KCl}} = \frac{62.9 * 3.8}{31.93} = 7.48 \%$$

в) расчет потерь извлечения KCl со шламовым продуктом:

$$\varepsilon_{KCl}^{ШЛ. ТВ.} = \frac{\gamma_{m6}^{ШЛ} * \theta_{ШЛ. М6.}^{KCl}}{\alpha^{KCl}} = \frac{4.96 * 10.5}{31.93} = 1.631$$

$$\varepsilon_{KCl}^{ШЛ. СОЛ.} = \frac{\gamma_{СОЛ}^{ШЛ} * \beta_M^{KCl}}{\alpha^{KCl}} = \frac{3.17 * 37.62}{31.93} = 3.73$$

$$\varepsilon_{KCl}^{ШЛ.} = \varepsilon_{KCl}^{ШЛ. ТВ.} + \varepsilon_{KCl}^{ШЛ. СОЛ.} = 1,63 + 3,73 = 5,36$$

Проверка по извлечению:

$$\varepsilon_{KCl}^{ШЛ.} + \varepsilon_{KCl}^{XB} + \varepsilon_{KCl}^{K-T} = 100; 5,36 + 7,48 + 87,16 = 100.$$

г) для шламового продукта определяем $\theta_{СУХ}^{KCl}$

$$\theta_{СУХ}^{KCl} = \frac{\varepsilon_{KCl}^{ШЛ} * \alpha^{KCl}}{\gamma_{ШЛ}} = \frac{5,36 * 31,93}{8,13} = 21,05 \%$$

Х. Расчет извлечения Н.О. в продукты обогащения:

$$1. \text{ в концентрат } \varepsilon_{\text{к-т}}^{\text{Н.О.}} = \frac{\gamma^{\text{к-т}} * \theta_{\text{сyx}}^{\text{НО}}}{\alpha^{\text{НО}}} = \frac{28,97 * 0,71}{3,25} = 6,33 \%$$

$$2. \text{ в хвосты } \varepsilon_{\text{хв}}^{\text{Н.О.}} = \frac{\gamma^{\text{хв}} * \theta_{\text{сyx.хв}}^{\text{НО}}}{\alpha^{\text{НО}}} = \frac{62,9 * 1,77}{3,25} = 34,26$$

3 в шламовые отходы:

$$\varepsilon_{\text{шл}}^{\text{Н.О.}} = 100 - \varepsilon_{\text{к-т}}^{\text{Н.О.}} - \varepsilon_{\text{хв}}^{\text{Н.О.}} = 100 - 6,33 - 34,26 = 59,41 \%$$

$$4. \text{ Для шламов рассчитаем } \theta_{\text{шл.сyx}}^{\text{НО}} = \frac{\varepsilon_{\text{шл}}^{\text{НО}} * \alpha^{\text{НО}}}{\gamma_{\text{шл}}} = \frac{59,41 * 3,25}{8,13} = 23,75 \%$$

XI. Материальный баланс.

Продукты	Выход	Массовая доля, %		Извлечение, %	
		КСІ	НО	КСІ	НО
Приход:					
Руда	100	31,93	3,25	100	100
Итого:	100	31,93	3,25	100	100
Расход:					
Концентрат	28,97	96,06	0,71	87,16	6,33
тв. фаза	28,03	98,02	0,73	86,05	
жидк. Фаза	0,94	37,62		1,11	
Хвосты	62,9	3,8	1,77	7,48	34,26
тв. фаза	60,68	2,56	1,83	4,86	
жидк. фаза	2,22	37,62		2,62	
Шламы	8,13	21,05	23,75	5,36	59,41
тв. фаза	4,96	10,5	39,0	1,63	
жидк. фаза	3,17	37,62		3,73	

Итого:	100	31,93	3,25	100	100
--------	-----	-------	------	-----	-----

ХII. Водный баланс:

1. Расход воды:

$$\text{с кеком концентрата } m_B = \frac{\gamma^{к-т} * \omega_{кек.к-т}}{100 - \omega_{кека}} = \frac{28,97 * 6,5}{100 - 6,5} = 2,01 \text{ т}$$

$$\text{с кеком хвостов } m_B = \frac{\gamma^{хв} * \omega_{кека хв.}}{100 - \omega_{кека хв}} = \frac{62,9 * 7,0}{100 - 7,0} = 4,73$$

$$\text{со шламами } m_B = \frac{\gamma^{шл} * \kappa_{шл} * (100 - \Sigma_{сол})}{100} = \frac{4,96 * 2 * (100 - 31,9)}{100} = 4,96 * 2 * 6,81 = 6,76$$

Итого расход: $2,01 + 4,37 + 6,76 = 13,5$ т на 100 т руды

2. Приход:

а) технологию $13,5 - 2,63 - 2,03 = 8,84$

б) на выщелачивание 2,63

в) с реагентами 2,03

Итого: 13,5 т

Расчет расхода воды с реагентами:

$$m_B = \frac{100 * N_{расх} (100 - c)}{1000}$$

$N_{расх}$ - норма расхода, кг на т руды;

C – концентрация реагента, %

$$\text{с амином } \frac{100 * 0,05 * (100 - 1)}{1000} = 0,495 = 0,5$$

$$\text{с депрессором } \frac{100 * 0,15 * (100 - 5)}{1000} = 1,43$$

$$\text{с флокулянтном } \frac{100 * 0,01 * (100 - 0,1)}{1000} = 0,1 \text{ м}^3$$

$$\Sigma m_B \text{ с реагентами: } 0,5 + 1,43 + 0,1 = 2,03 \text{ м}^3$$

Расчет выщелачивания.

Из материального баланса $\gamma^{к-т} = 28,03\%$

с солевым составом $\beta^{KCl} = 98,02\%$; $\beta^{NaCl} = 1,25\%$; $\beta^{HO} = 0,73\%$.

По качественно количественной схеме на выщелачивание подается 2,83 т воды.

$$\text{Маточник из воды} \frac{2,63}{100 - 31,9} = 3,86 \text{ т}$$

$$\text{Соли маточника} 3,86 - 2,63 = 1,23$$

Выход солей концентрата твердой фазы до выщелачивания

$$28,03 + 1,23 = 29,26 \text{ т}$$

$\beta_{\text{к-та}}^{\text{KCl}}$ до выщелачивания:

$$\beta^{\text{KCl}} = \frac{28,03 * 0,9802 + 1,23 * 0,3762}{29,26} = 95,26 \%$$

$$\beta^{\text{H}_2\text{O}} = \frac{28,03 * 0,0073}{29,26} = 0,7 \%$$

Расчет материального баланса с вводом солей рассола, возвращаемого в технологический процесс.

Исходные данные:

1. Руда $\alpha^{\text{KCl}} - 31,93\%$

2. Концентрат (нат) $\beta_{\text{эф}}^{\text{KCl}} - 95,1\%; \rho_{\text{нат}}^{\text{H}_2\text{O}} \cdot 0,7; \omega_{\text{нат}} = 1,0\%$

3. Как концентрата М.д.влаги $\omega^{\text{к-м}} = 6,5\%$

4. Как хвостов (сух). $\sigma_{\text{сх}}^{\text{KCl}} = 3,8\%; \sigma_{\text{сх}}^{\text{H}_2\text{O}} 1,77\%; \omega^{\text{хв}} 7,0\%$.

5. Шламы (тверд.) $\sigma_{\text{шл}}^{\text{KCl}} - 10,5\%; \sigma_{\text{шл}}^{\text{H}_2\text{O}} - 39,0\%$ степень разгрузки шламовых сгустителей $R_{\text{шл}}^{-2,0}$

6. Маточник $C^{\text{KCl}} - 12,0\%; \Sigma_{\text{сол}} - 31,9\%$.

7. Рассол C^{KCl} -6,79; $\Sigma_{\text{сол}}$ -25,3-взяты среднегодовые показатели СОФ 2РУ РУП ПО «Беларускалий». В материальном балансе эти данные отсутствуют. С I по III расчет аналогичен расчету предыдущего материального баланса.

Ша. Рассчитаем $\beta_{\text{рас}}^{KCl}$ в солях рассола

$$\beta_{\text{рас}}^{KCl} = \frac{C_{\text{рас}}^{KCl}}{\Sigma_{\text{сол.рас}}} \cdot 100 = \frac{6,79}{25,3} \cdot 100 = 26,8\%$$

В материальном балансе ДЗКУ (таблица 3.2.2.-3) $\gamma_{\text{сол.рас}} = 0,888$ на 88,38

Руды мы ведем расчет на 100т руды, поэтому $\gamma_{\text{сол.рас}}$ определим из соотношения $0,888 \xrightarrow{0,888 \rightarrow 88,38} x \leftarrow 100$ $x = \frac{100 \cdot 0,888}{88,38} = 1,01$ т.

88,38

По качественно количественной схеме $Q_{\text{рас}} = 3,093$.

$\gamma_{\text{рас}} = 0,888$; т.е.можно определить $\Sigma_{\text{солей}}$ рассола

$$\dot{Y}_{\text{сол.рас}} = \frac{Q_{\text{рас}} \cdot \Sigma_{\text{сол.рас}}}{100}$$

$$\dot{Y}_{\text{сол.рас}} \cdot 100 = Q_{\text{рас}} \cdot \Sigma_{\text{сол.рас}}$$

$$\Sigma_{\text{сол.рас}} = \frac{\dot{Y}_{\text{сол.рас}} \cdot 100}{Q_{\text{рас}}} = \frac{0,888 \cdot 100}{3,093} = 28,70$$

Из качественно-количественной схемы ос мат. баланса определили $\Sigma_{\text{сол.рас}}$, а C^{KCl} неизвестны.

IV. в расчете изменений нет.

V. Составляем балансовое уравнение по выходам продуктов

$$\gamma^{K-m} + \gamma^{xg} + \gamma^{шл} = \gamma_{\text{руды}} + \gamma_{\text{рас}}$$

$$\gamma^{K-m} + \gamma^{xg} + \gamma^{шл} = 100 + 1,01 = 101,01$$

Учитывая рассчитанные выходы продуктов обогащения (см.предыдущий матер.баланс, балансовое уравнение примет вид:

$$1,033606 \dot{Y}_{\text{ТВ}}^{K-T} + 1,036558 \dot{Y}_{\text{ТВ}}^{K-T} + 1,638 \dot{Y}_{\text{ТВ}}^{\text{шл}} = 101,01$$

VI. В балансовом уравнении по нерастворимому остатку изменений нет

$$0,73 \dot{Y}_{\text{ТВ}}^{K-T} + 1,83 \dot{Y}_{\text{ТВ}}^{XB} + 39,0 \dot{Y}_{\text{ТВ}}^{\text{шл}} = 325$$

VII. В балансовом уравнении по хлориду калия изменяется статья «приход»

$$\text{Приход: } 100 \cdot \dot{Y}^{\text{KCl}} + \dot{Y}^{\text{рас}} \cdot \beta_{\text{рас}}^{\text{KCl}} = 100 \cdot 31,93 + 1,01 \cdot 26,84 = 3220,1084$$

$$P_{\text{исход:}} 99,28426 \dot{Y}^{\text{K-T}}_{\text{TB}} + 3,93531 \dot{Y}^{\text{XB}}_{\text{TB}} + 34,50156 \dot{Y}^{\text{шл}}_{\text{TB}}$$

$$\text{Балансовое уравнение по хлориду калия: } 99,28426 \dot{Y}^{\text{K-T}}_{\text{TB}} + 3,93531 \dot{Y}^{\text{XB}}_{\text{TB}} + 34,50156 \dot{Y}^{\text{шл}}_{\text{TB}} = 3220,1084$$

VIII. Составляем систему уравнений:

$$1,033606 \dot{Y}^{\text{K-T}}_{\text{TB}} + 1,036558 \dot{Y}^{\text{K-T}}_{\text{TB}} + 1,638 \dot{Y}^{\text{K-T}}_{\text{TB}} = 101,01$$

$$0,73 \dot{Y}^{\text{K-T}}_{\text{TB}} + 1,83 \dot{Y}^{\text{XB}}_{\text{TB}} + 39,0 \dot{Y}^{\text{шл}}_{\text{TB}} = 325$$

$$99,28426 \dot{Y}^{\text{K-T}}_{\text{TB}} + 3,93531 \dot{Y}^{\text{KB}}_{\text{TB}} + 34,50156 \dot{Y}^{\text{шл}}_{\text{TB}} = 3220,1084$$

Как видно общий вид 1-ой матрицы не изменяется и её решением является число 3601,25686275

2-я матрица для концентрата

Решение матрицы

$$138647,852783 - 36778,0567041 = 101869,796079$$

$$\dot{Y}^{\text{K-T}}_{\text{TB}} = 28,29 \quad \dot{Y}^{\text{K-T}}_{\text{сол}} = 0,95 \quad \dot{Y}^{\text{K-T}} = 29,24$$

$$\sum_{\text{KCl TB}}^{\text{K-T}} = 86,83 \quad \sum_{\text{KCl сол}}^{\text{K-T}} = 1,12 \quad \sum_{\text{KCl}}^{\text{K-T}} = 87,95$$

3-я матрица

Решение матрицы:

$$406559,664732 - 185202,638843 = 221357,025889$$

$$\dot{Y}^{\text{XB}}_{\text{TB}} = 61,46; \quad \dot{Y}^{\text{XBТ}}_{\text{сол}} = 2,25; \quad \dot{Y}^{\text{XB}} = 63,71.$$

$$\sum_{\text{KCl TB}}^{\text{XB}} = 4,93; \quad \sum_{\text{KCl сол}}^{\text{K-T}} = 2,65; \quad \sum_{\text{KCl}}^{\text{K-T}} = 7,58.$$

4-ая матрица для шламов

Решения матрицы:

$$39828,0264305 - 22111,0989464 = 17716,9274841$$

$$\dot{Y}^{\text{шл}}_{\text{TB}} = 4,92; \quad \dot{Y}^{\text{шл}}_{\text{сол}} = 3,14; \quad \dot{Y}^{\text{шл}} = 8,06$$

$$\Sigma^{\text{шл}}_{\text{KCl TB}} = 162; \Sigma^{\text{шл}}_{\text{KCl сол}} = 3,70; \Sigma^{\text{шл}}_{\text{KCl}} = 5,32$$

Для шламов рассчитываются после расчета извлечения KCl в сухое вещество

$$Q^{\text{шл}}_{\text{KCl сух}}, Q^{\text{шл}}_{\text{HO сух}},$$

$$1) Q^{\text{шл}}_{\text{KCl сух}} = \frac{\Sigma^{\text{шл}}_{\text{KCl}} \cdot \dot{Y}^{\text{KCl}}}{\dot{Y}^{\text{шл}}} = \frac{5,32 \cdot 31,93}{8,06} = 21,08$$

$$2) Q^{\text{шл}}_{\text{HO сух}} = \frac{\Sigma^{\text{шл}}_{\text{HO}} \cdot \dot{Y}^{\text{HO}}}{\dot{Y}^{\text{шл}}} = \frac{58,91 \cdot 3,25}{8,06} = 23,75$$

Материальный баланс:

Продукт	Выход, %	Массовая доля, %		извлечение, %	
		KCl	HO	KCl	HO
Приход руда	100	31,93	3,25	100	100
рассол	1,01	26,86		0,85	
Итого	101,01	31,88	3,22	100,85	100
Расход					
Концентрат	29,24	96,06	0,71	87,95	6,39
тверд.фаза	28,29	98,02	0,73	86,83	
жидк.фаза	0,95	37,62		1,12	
Хвосты	63,71	3,8	1,77	7,58	34,70
тверд фаза	61,46	2,56	1,83	4,93	
жидк.фаза	2,25	37,62		2,65	
Шламы	8,06	21,08	23,75	5,32	58,91
тверд.фаза	4,92	10,5	39,0	1,62	
жидк.фаза	3,14	37,62		3,70	
Итого:	101,01	31,88	3,22	100,85	100
Шламы с учетом возврата ра- сола	7,05	20,24	27,16	4,47	58,91

В шламы с учетом возврата рассола

$$3) Q^{\text{шл}}_{\text{KCl}} = \frac{\Sigma^{\text{шл}}_{\text{KCl}} \cdot \dot{Y}^{\text{KCl}}}{\dot{Y}^{\text{шл}}} = \frac{4,47 \cdot 31,93}{7,05} = 20,24$$

$$4) Q^{\text{шл}}_{\text{HO}} = \frac{\Sigma^{\text{шл}}_{\text{HO}} \cdot \dot{Y}^{\text{HO}}}{\dot{Y}^{\text{шл}}} = \frac{58,91 \cdot 3,25}{7,05} = 27,16$$

3.5. Разработка технологии переработки циклонной пыли в целях получения минеральных удобрений

В качестве флотореагента применяется сильвиновых минералов соапсток. Флотация руды осуществляется по замкнутой схеме при расходе соапстока (отходы масложировых комбинатов) 90г/т на флотации хлорида калия с перечисткой основного концентрата (рис. 3.4)

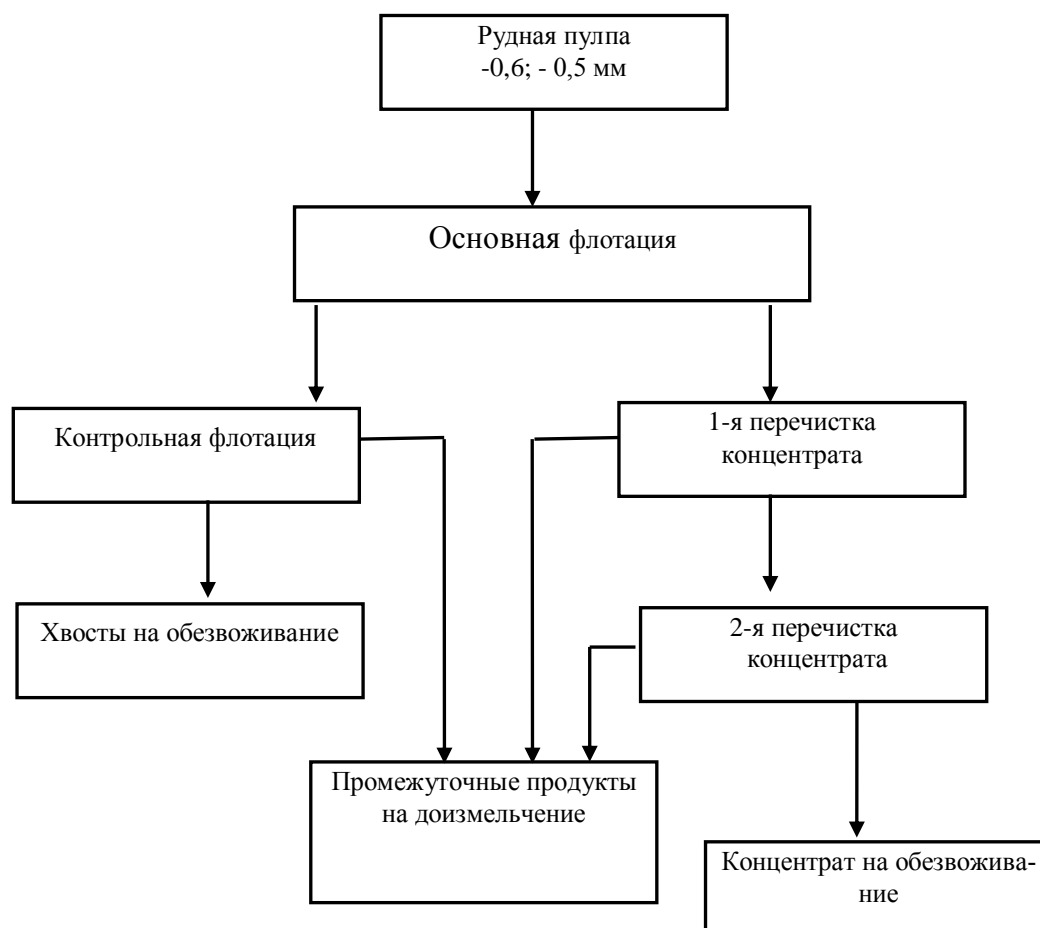


Рис 3.4. Блок флотационной обогащения сильвинита по замкнутой схеме.

Предлагаемая комбинированная технология обогащения обесшламливание с последующим осуществлением флотации дает возможность получить концентрат, содержащий масс. 94,5% KCl.

Составлен материальный баланс на основе данных лабораторных испытаний по замкнутой схеме обогащения сильвинитовых руд, который приведен в табл. 3.9.

Приготовление реагентов осуществляется следующим образом:

1) Приготовления депрессора: пока принимается решение с использованием SL-1 китайского производства. Применяется 1 комплект оборудования приготовления в главном производственном корпуса для приготовления реагентов, концентрация приготовления-1%.

2) Приготовления собирателя: эмульсия смеси амина, пенообразователя и аполярного реагента.

Приготовление проводится по нижеследующим этапам:

- Добавить твердый амин в бак по расплавлению амина (бак смешивания Φ 1000x1 000), расплавить амин при помощи пара, каждый раз количество расплавленного амина составляет 160кг;

- В бак приготовления реагентов (бак смешивания ср3 150x3150) добавить 8м^3 горячей воды, температура которой составляет 60 С, и в воду добавить 64л, соляной кислоты концентрацией 30%.

- В эмульсию амин добавить пенообразователь (48кг.) и аполярный реагент (48кг.) и смешивать 20-30мин;

- Слив из эмульсионной смеси поступает в бак приготовления реагентов 1 час смешивается;

В бак приготовления реагентов добавить 12м горячей воды и смешивать 20-30мин;

- Взять пробу эмульсии для измерения рН (2,5-3,0), чтобы определить активность амина;

Таблица 3.9.

Материальный баланс процесса флотации сильвинита

№ операции и продукты	Наименование операций продуктов	Y, %	β , %	ξ , %
1	2	3	4	5
1	Циклонной пыли			
	Поступает			
1	Циклонной пыли	100,0	16,7	100,0
8	Хвосты контрольной флотации	33,0	14,3	28,2

	Выходит			
3	Камерный продукт флотации	72,0	20,7	89,4
5	Пенный продукт флотации	61,0	10,6	38,8
	ИТОГО:			
II	ОСНОВНАЯ ФЛОТАЦИЯ			
	Поступает			
3	Камерный продукт флотации	72,0	20,7	89,4
11	Хвосты 1 перечистки	17,0	11,2	11,4
	Выходит			
6	Концентрат флотации	73,0	21,3	92,2
7	Хвосты флотации	16,0	8,2	7,9
	ИТОГО:			
III	I ПЕРЕЧИСТКА			
	Поступает			
6	Концентрат флотации	73,0	21,3	92,2
	Выходит			
10	Концентрат	56,0	24,3	81,5
11	Хвосты 1 перечистки	17,0	11,2	11,4
	ИТОГО:			

- При необходимости добавить соляную кислоту для регулирования рН эмульсии и смешивать 20мин, затем еще раз измерить рН дотех пор, когда рН не удовлетворит требованиям.

- Теплоизоляционное хранение при температура 55 °С для дальнейшего использования.

3) Флокулянт: Применяется 1 комплект оборудования приготовления флокулянта в цеха приготовления под сгустителем шламов, концентрация приготовления -0,1%.

4) Приготовления пылеподавателя и антислеживателя: Пылеподаватель и антислеживатель являются смесью амина с пылеподавателем при постоянной температуре 55°С.

- При помощи дозировочного насоса, находящегося на участке баллонов пылеподавателя добавить 1,6т, пылеподавателя в бак приготовления реагентов (бак смешивания $\varnothing 2000 \times 2000$) бак приготовления реагентов имеет теплоизоляцию и температура в баке сохраняется при 55°C

- При помощи пара расплавить амин и добавить его в бак приготовления реагентов, затем равномерно смешивать. В каждый раз количество расплавления амина составляет 160кг;

-Теплоизоляционное хранения при температуре 55°C для дальнейшего использования.

Дозировочный насос перекачивает приготовленные реагенты на разные точки добавления.

3.6. Описание принципиальной технологической схемы переработки отхода – циклонной пыли производства хлористого калия

Флотационным методом не удастся получить высококачественный концентрат КС1 с содержанием 95-96%. Кроме того, неэффективно флотируются тонкие фракции сильвина ($-0,05\text{мм}$). Применение комбинированных схем - сочетание флотационного и галлургического методов позволяет в большинстве случаев значительно повысить эффективность переработки калийных руд и получать концентраты с содержанием КС1 не менее 97%.

В флотационном цикле переработки циклонной пыли имеются продукты (фильтраты, мелкие фракции промежуточных продуктов), переобогащение которых снижает эффективность флотации и качество получаемых концентратов. Так значительно снижает флотационных концентратов за счет добавленного количества в готовый продукт циклонной пыли сушильных отделений.

Наиболее эффективным методом улучшения качественных калийных удобрений является исключение класса $0,2\text{мм}$ из питания флотации и направление его на галлургическую переработку. В состав калийных

удобрений, получаемых при комбинированных схемах обогащения, входит 70-80% флотационного и 20-30% галлургического продукта. Хлористый калий, получаемых по комбинированной схеме, имеет пониженный выход тонких фракций и улучшенные физических свойства.

Схема	Классы крупности, мм					
	+0,8	-0,8 +0,5	-0,5 +0,25	0,25 +0,1	-0,1 +0,074	-0,074
Флотационная	2-5	15-20	30-40	25-35	4-8	6-10
Комбинированная	10-15	35-40	30-40	8-13	-	-

Комбинированные схемы флотационных фабрик на различных стадиях переработки калийных руд могут включать гравитационные и другие процессы обогащения. Для предварительного обогащения (удаление раскрытых зерен галита, глины и их сростков) также могут быть перспективны обогащение в тяжелых суспензиях и жидкостях, магнетогидродинамическая сепарация (МГД- сепарация), электрическая сепарация. Метод обогащения в тяжелых суспензиях использован на одной из фабрик обогащения калийных руд. Перспективным считают метод электрической сепарации, при котором можно выделить глинистые минералы в сухом виде, что имеет принципиальное значение для решения проблемы складирования шламов.

Другие методы (МГД - сепарация, обогащение в тяжелых жидкостях) находятся в стадии экспериментальной проработки.

Принципиальная технологическая схема процесса получения хлорида калия из сильвинита методом флотации представлена на рисунке 3.8.

Сильвинитная руда в Тюбегатанский перерабатывающий комплекс из Тюбегатанского месторождения перевозится грузовым автотранспортом.

Размер фракции руды должна составлять менее 55мм. Обесшламленный сильвинитная суспензия направляются в механическую флотационную машину «Механобр-73» (поз. 2) для основной флотации. Последующие три стадии очистки суспензии оборудованы также машинами «Механобр-73». Продолжительность основной флотации составляет 6-7 мин., а последующие процессы трёхступенчатой очистки - 10-12 мин. Очистка суспензии проводится в разбавленной пульпе соотношением Ж : Т = 4-5. Концентрат после очистки при соотношении Ж:Т = 0,9 отфильтровывается на ленточном вакуум-фильтре (поз. 5). Влажность конечного продукта - концентрата составляет 6-8% H₂O. После фильтрации влажный КС1 (концентрация - 91%) высушивается в барабанном сушилке (поз. 7), а для снижения слеживаемости она обрабатывается аминами в этом же аппарате. Далее продукт охлаждается в барабанном холодильнике (поз. 8) и направляется к потребителю. Коэффициент выхода руды в готовый продукт - КС1 составляет 86,5%.

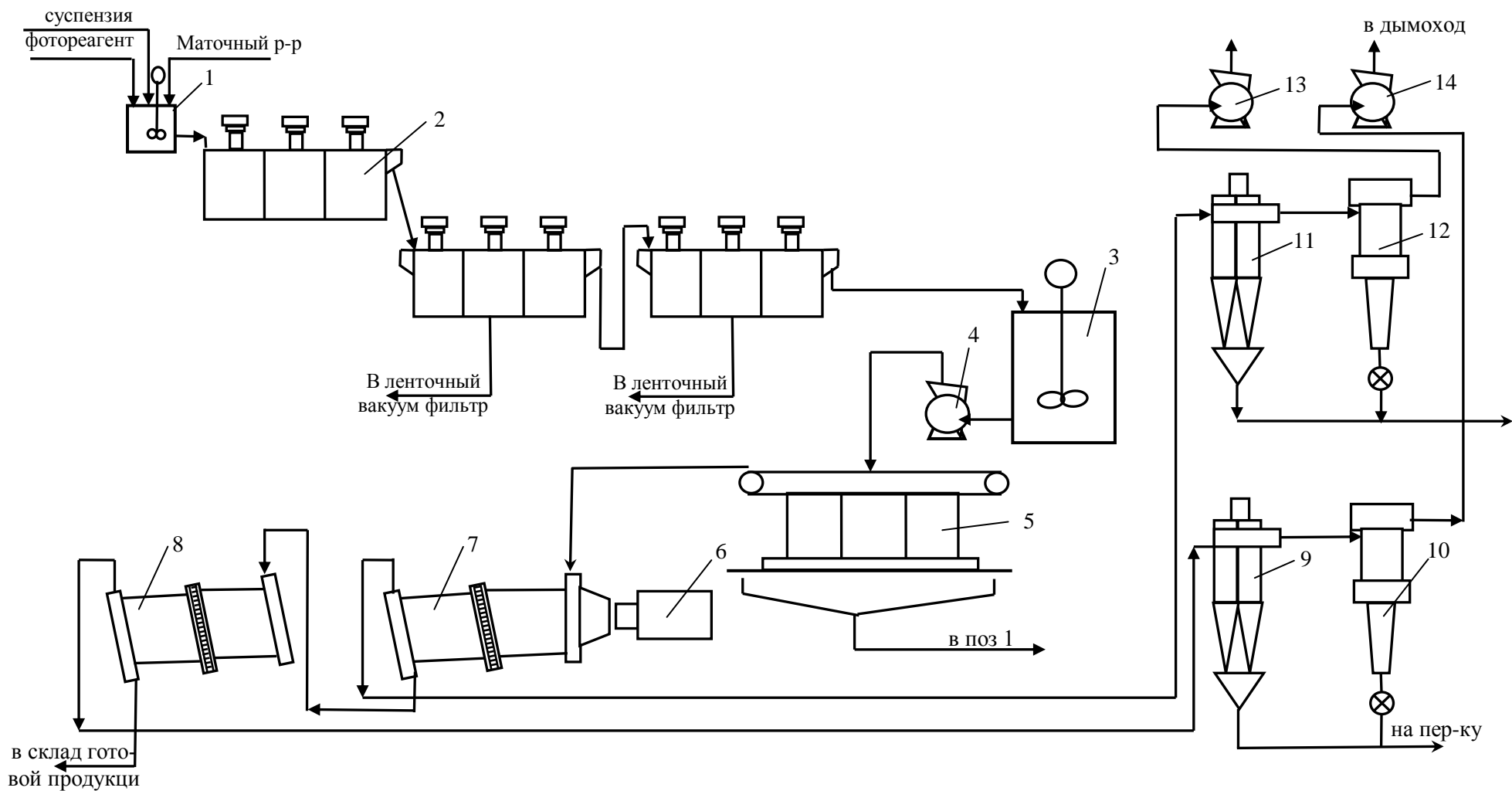


Рис. 3.8. Принципиальная технологическая схема обогащения циклонной пыли – отхода производства хлорида калия: 1- контактный чан; 2 - основная и очистительная флотационная машина; 3 – бак; 4 – насос; 5 - ленточный фильтр концентрата; 7 - сушильный барабан; 8 - охладительный барабан; 9, 11 - циклонный пыльный уловитель; 10, 12 - рукавный пыльный уловитель; 13, 14 - дымоход.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для проведения лабораторных исследований применялся циклонный пыль состава KCl 89,4%, NaCl 8,9%, Н.О. 0,9%, H_2O 0,8%. Опыты проводили на лабораторной флотомашине с емкостью камеры 0,5 л. В качестве реагента собирателя галита использовались высокомолекулярные жирные кислоты в 1%-ный пенообразователе. Флотацию циклонной пыли изучали в зависимости от количества флотореагента и соотношении Ж : Т. Результаты показали, что наиболее приемлемая условия процесса обогащения обеспечивается при соотношении Ж:Т = 3:1, в котором выход концентрата составляют соответственно более 96%.

Результаты показывают, что при соотношении Ж : Т = 2,5 : 1 и расходе флотореагента 600 гр/т достигается максимальный выход (96%) продукта – хлорида калия, а побочного продукта - хлорида натрия (56,7%) при продолжительности процесса 30 минут.

Флотация в открытом цикле с применением соляной и азотной кислоты (при $\text{pH}=5-5,5$) в зависимости от соотношения Т : Ж от 1 : 2 до 1 : 4 и расхода реагента от 100 до 300 г/т выход KCl в пенный продукт составляет от 70 до 95%, при извлечении NaCl от 97 до 98,22%. Установлено, что хорошая селективная извлечение может быть достигнута с применением соапсток в кислой среде, что обусловлено физической сорбцией собирателя.

Результаты рентгенографического анализа показывают, что циклонный пыль состоит в основном хлорида калия и натрия, и в небольшом количестве кремния. Концентрат, получаемой после флотации циклонной пыли содержат только хлорид калия с незначительным хлоридом натрия. А отход образующиеся после флотации циклонной пыли содержит оксид кремния и алюмосиликатов. В рентгенограмме особенно ярко выражается пики, относящиеся к оксиду кремния (кварца).

Проведен материальный баланс производства хлорида калия из сильвинита по методу флотации.

На основе проведенных исследований разработана технология дообогашения циклонной пыли по замкнутой схеме. Составлен материальный баланс производства по замкнутой схеме обогащения сильвинитовых руд. Предложена технологическая схема переработки отхода – циклонной пыли производства хлористого калия.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. И.А.Каримов. «Мировой финансово – экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана» - Т.: Узбекистан, 2009. – 28 с.
2. Постановление Президента РУз №677 от 27.07.07.г. «О программе модернизации, технического и технологического перевооружения предприятий химической промышленности на период 2007-2011 годы» / народное слово 2007.28 июля.
3. Печковский В.В. Технология калийных удобрений. Минск. «Высшая школа». 1978. – 3 с.
4. Попов В.С. Новые данные о промышленной калиености верхнеюрской галогенной формации Средней Азии. – ДАН. 1975 г.
5. Попов В.С. Условия образования калиеносных фаций (на примере Верхнеюрской галогенной формации Средней Азии). В кн.: Физические и химические процессы и фации. М.: Наука, 1976 г.
6. Мадраимов И. Калийные удобрения в хлопководстве. Ташкент: Узбекистан, 1991 г.
7. Осичкина Р.Г., Попов В.С. Тилляходжаев Х.Н. Типы руд гаурдакской свиты Верхнеюрской галогенной формации Средней Азии. Деп. ВИНТИ, №5003,12.07.84, 110 с.
8. Курнаков Н.С. Шойхет Д.Н. Разновесия во взаимной системе хлористый калий – серномагниева соль при 25 °С.– Изв. СФХА,1984 г.
9. Соколовский А.А., Унанянц Т.П. Краткий справочник по минеральным удобрениям. М.: Химия, 1977 г.
10. Вязовова В.В. Справочник по растворимости солевых систем. Л.: Госхимиздат, 1980 г.
11. Мелихов И.В. Меркулова М.С. Сокристаллизация. М.: Химия, 1989 г.
12. Седлецкий В. И. Прогноз калиености Верхнеюрской и нижнемелевой галогенных формаций юга Средней Азии. – Геология и условия образования месторождений калийных солей. Л.: ВНИИГ, 1982 г.

13. Попов В.С., Осичкина Р.Г. Проблемы калийных удобрений в Средней Азии. Деп. ВИНТИ, №3232, 1981 г.
14. Поляк А.С., Карпинчик Е.А., Буранов А.И. Способ получения бесхлорного калийного удобрения. – Р.Ж. Химия, 1989 г.
15. Голубева М.М., Бергман А.Г. Адиагольная взаимная система типа из сульфатов и хлоридов калия и кобальта. ДАН, 1988 г.
16. П.В.Дыбина, А.С. Соловьева, Ю.И. Вишняк, Расчёты по технологии неорганических веществ. 1967 г.
17. <http://www/stroy-firms/ru/articles/153htm>
18. Набиев М.Н., Осичкина Р.Г. Калийные соли Тюбегатана Ташкент. Изд. «Наука». 1965 г.
19. <http://urozhayna-gryadka.narod.ru>
20. <http://www/mineraltrading/ru/content/view/5/>
21. Кашкаров О.Д., Соколов И.Д. Технология калийных удобрений. Л., «Химия». 1978 г.
22. http://himtrad/ru/kaliy_hloristiy_k40
23. Набиев М.Н., Осичкина Р.Г. Калийные соли Тюбегатана. Ташкент. Изд. «Наука». 1994 г.
24. Грабовенко В.А. Производство бесхлорных удобрений. Л.Химия, 1980 г.
25. Титков С.Н., Мамедов А.И., Соловьев Е.И. Обогащение калийных руд. – М.: Недра, 1982 г.
26. Развитие калийной промышленности. Обзорная информация. Л., ВНИИГ, 1984 г.
27. Мочульская Ю.Ч., Соловьёв Е.И. В кн.: Вопросы механического обогащения калийных солей. «Труды ВНИИГ», 1977 г.
28. Исследование взаимодействия в системе плавкости карбамид-хлорид калия – нитрат аммония. Ершено Н.А., Тарашунич В.А. Все Российская научно-техническая конференция по технологии неорганических веществ, Казань-Менделеевск, 19-22 июня, 2001 г. Казань: Издательство Казан. Гос. Тех.ун-та. 2001, 211 с.

29. Способ и устройство для получения гранулированного нитрата аммония с улучшенной дисперсностью. Verfahren and Anlage zur Erzeugung von ammonnitrat haltigem Granulat vorbestimmter Korngroße: Заявка 4342606 Германия, МПК6 С 05 С 1/02, С 01 С 1/18 Nebel Robert; Uhde GmbH-№434266.9; л. 09.02.2001; Оpubл. 20.07.2001. Рус.
30. Способ получения азотно - калийного удобрения: Пат. 2170720 Россия, МПК7 С 05 G 1/06, С 05 G 1/02. Серебряков А.И., Духанина В.Ф. №2001103608/12; Заявл. 09.02.2001; Оpubл. 20.07.2001. Рус.
31. Здановский А.Б. Кинетика растворения природных соединений в условиях вынужденной конвенции. – Л. Тр. ВНИИГалургии, 1956-В.
32. Технология и кинетика растворения соления/ Под. Ред. М.П.Бельды; ВНИИГалургии. –Л., 1985. – 129с.
33. Раевский В.И., Осипов Г.В. Геолого-экономическая оценка новых месторождений калийных солей / условия формирования и преобразования вещественного состава пород калийных месторождений. – Л.: Тр. ВНИИГалургии, 1982. –С. 87-92.
34. Набиев М.Н. Химические и физико-химические исследования удобрений и разработка рациональных способов их производства/ Химия в Узбекистане. Ташкент: ФАН, 1965. – С.315-319.
35. Рахимов У. Исследование влияния водорастворимого полиэлектролита К-9 на коллоидно химическое свойство почвенных и глинистых суспензий.: Автореф. Дис. Канд. Хим наук. Ташкент, 1984- С. 21
36. А.С. 707890 Способ переработки смешанных сильвинит-карналитовых руд/ В.В.Вязовов, Г.Г.Федоров, Г.Н.Попов №2311547; заявлено 12.01.76; Оpubл. 05.01.80 // Открытия, Изобретения, Промышленные образцы, Товарные знаки. -1960№1 – С.90.
37. А.с. 986855 СССР способ получения хлористого калия / В.В.Вязов, Я. В. Бишко, Грабовенко В.А. В.М. Курилко -- №3311592; заявлено 03,07,82 Оpubл. 07,01,83// Открытия, Изобретения – 1983 №1 С.91

38. Александрович Х.М. Основы применения реагентов при флотации калийных руд. – Минск: Наука и техника 1973-130с.
39. Люшенко П.В. Гравитационные методы обогащения М.-Л.: 1940-360с.
40. Флотационное обогащение калийных руд / Под ред. С.Н. Титкова; Л.: ВНИИГалургии В.А., Классен В.И. Флотация. – М.: Недра, 1973.-384с.
41. Желтин В.А. Теоретические основы и практика флотации калийных солей.- Л.: Химия 1973-184с.
42. Технология калийных удобрений./ под общей ред. В.В. Печковского – Минск: Высшэйшая школа, -1978-304с.
43. Леонтичук А.С. О холодном разложении Соликамских карналлитов/ Соликамские Карналлиты – Л.: ОНТИ, 1935. –С.133-147.
44. Хейфец Л.М. Комплексная переработка Соликамских карналлитов/ Соликамские карналлиты. – Л.: ОНТИ1935 –С.25-48
45. Вопросы механического обогащения калийных солей/ под ред.
46. Седлицкий В.И. Прогноз калиеносности верхнеюрской нижемеловой формации юга Средней Азии / Геология и условия образование месторождений калийных солей – Л.;Тр. ВНИИГалургии,1972.-В 60.
47. Тилляходжаев Х.Н. Бегалиев Х.Х Осичкина Р.Г. Сильвинит-карналитовые руды и способы их переработки // ЖПХ.-вып.2.-1993.
48. Методы анализа рассолов и солей / Под ред. Мочевского Ю.В. и Петровой Е.М.; ВНИИГалургии. - М.: Химия, 1964,404с.
49. Крашенников С.А. Кузнецова А.Г. Салтанова В.П. Сурков Е.И. Яхнтова Е.А. Технический анализ и контроль в производстве неорганических веществ. – М.; Высшая школа 1968.-240с
50. Ковба Л.М. Трунов В.К. Рентгенофазный анализ. М.; Изд.МГУ 1989,-157
51. Жарский И.Н. Новиков Г.И. Физические методы исследования в неорганической химии.-М.; Высшая школа, 1988. -271с.
52. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. В 2-х томах. – М., 1957 г, т.1. – 868 с.