

УДК 622.363.2

МРНТИ 61.31.33, 61.33.33

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ ПЕРЕРАБОТКИ КАЛИЙНЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЧЕЛКАР

АСЫЛХАНҚЫЗЫ А.¹, СЕЙТМАГЗИМОВА Г.М.¹,
ПЕТРОВ М.², ДЖАНМУЛДАЕВА Ж.К.¹

¹ЮКГУ им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан

²Национальная корпорация «Батыс калий», Казахстан

Аннотация: Отсутствие собственного производства калийных удобрений в Казахстане вызывает высокий спрос на калийные соли, которые в настоящее время приходится сельхозпроизводителям завозить из соседних стран. Вместе с тем в Казахстане имеется уникальная сырьевая база калийных руд, сосредоточенных в Западно-Казахстанской и Актюбинской областях, запасы которых считаются одними из крупнейших в мире. Разведанное месторождение карналлитовых руд Челкар еще недостаточно изучено, и промышленное освоение еще не началось. Авторами проведен ряд исследований по определению химического и минералогического состава калийной руды и изучению рациональных способов переработки. Установлено, что руда имеет сложный минералогический состав, включающий как калийные компоненты – карналлит и глазерит, так и галит и гипс. Ввиду неоднородности состава сырья изучен метод переработки руды путем отмывки ее от хлорида натрия, который является в данной системе примесным минералом. Для обогащения по калию данной многокомпонентной системы выбран метод неполного растворения, исследования которого позволили определить оптимальный режим процесса обработки карналлитовой руды водой: температура 20°C, время отмывки 30 минут, расход воды – 1 массовая часть на 1 массовую часть сырья. Установленные условия отмывки позволяют максимально вывести из системы соли натрия, обогатить калийную руду месторождения Челкар по калийным компонентам, которое на следующем этапе может быть переработано галургическим методом. Оптимальный режим обогащения также должен быть отработан с использованием промывных вод или маточного раствора для отмывки исходной руды с целью достижения максимальной отмывки от натрия раствором, насыщенным по калию.

Ключевые слова: карналлитовая руда, калийное удобрение, хлорид калия, хлорид натрия, месторождение Челкар, неполная отмывка, галургический метод, процессы растворения

RESEARCH OF METHODS FOR PROCESSING CHELKAR DEPOSIT POTASSIUM ORES

Abstract: Unavailability of domestic production of potash fertilizers in Kazakhstan causes high demand for potash salts, which agricultural producers currently have to import from neighbouring countries. At the same time, Kazakhstan has an unique raw material base of potash ores concentrated in the West Kazakhstan and Aktobe regions, whose reserves are considered as one of the largest in the world. The explored Chelkar carnallite ore deposit has not yet been adequately studied, and industrial development has not yet begun. We conducted a series of studies to determine chemical and mineralogical composition of the potash ore and to study rational processing methods. It was established that the ore has complex mineralogical composition, including both potassium components

- carnallite and glaserite, and halite and gypsum. Due to non-uniformity of raw material composition, the method of ore processing by washing it from sodium chloride, which is an impurity mineral in this system, has been studied. The method of incomplete dissolution was chosen for the potassium enrichment of this multicomponent system. Investigations of this process have allowed to determine the process optimal mode for processing carnallite ore with water: temperature 20°C, washing time 30 minutes, water flow rate - 1 mass part per 1 mass part of raw materials. The established washing conditions make it possible to maximally remove sodium salts from the system and enrich Chelkar deposit potassium ore on potassium components, which can be processed using the mineral-salt method at the next stage. The optimal enrichment mode should also be worked out using washing water, or mother liquor, to wash the original ore in order to reach maximum washing from sodium with a solution saturated with potassium.

Key words: carnallite ore, potash fertilizer, potassium chloride, sodium chloride, Chelkar deposit, incomplete washing, mineral-salt method, dissolution processes

ШАЛҚАР КЕН ОРНЫНДАҒЫ КАЛИЙ КЕНДЕРІН ӨНДЕУ ӘДІСТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Аңдатпа: Қазақстанда калий тыңайтқыштарын өндірудің жетіспеуі калий тұздарына үлкен сұранысты тудырады, ауылшаруашылық тауар өндірушілері қазіргі кезде көрші елдерден әкелуге мәжбүр. Сонымен бірге Батыс Қазақстан және Ақтөбе облыстарында шоғырланған калий кендерінің қайталанбас шикізат базасы бар, әлемдегі ең ірі қор соларға тиесілі болып саналады. Барланған Шалқар кен орны әлі жеткілікті зерттелмеді, ал өнеркәсіптік игеру әлі толық басталмады. Біз калий кендерінің химиялық және минералогиялық құрамын анықтау және ұтымды өңдеу әдістеріне жіті көңіл бөліп, сол бойынша бірқатар зерттеулер жүргіздік. Руда күрделі минералогиялық құрамға ие екендігі анықталды, оның құрамына калий компоненттері – карналлит пен глазерит, галит пен гипс кіреді. Шикізат құрамының гетерогенділігіне байланысты оны осы жүйеде қоспалы минерал болып табылатын натрий хлоридінен тазарту арқылы кенді өңдеу әдісі зерттелген. Осы көпкомпонентті жүйені калиймен байыту үшін толық емес еріту әдісі таңдалды, оның зерттеулері карналлит кендерін сумен өңдеудің оңтайлы режимін анықтауға мүмкіндік берді: температура 20°C, жуу уақыты 30 минут, судың шығыны – шикізаттың 1 массасына 1 массалық бөлік. Жуудың белгіленген шарттары жүйеден натрий тұздарын максималды түрде шығаруға және Шалқар кен орнындағы калий кендерін калий компоненттерінің көмегімен байытуға мүмкіндік береді, оларды келесі кезеңде галургиялық әдіспен өңдеуге болады. Оңтайлы шоғырлану режимін натрийден калиймен қаныққан ерітіндімен максималды жууға қол жеткізу үшін, бастапқы кендерді жуу үшін жуғыш суды немесе аналық сұйықтықты қолдану арқылы жасау керек.

Түйінді сөздер: карналлит кені, калий тыңайтқышы, калий хлориді, натрий хлориді, Шалқар кен орны, толық емес жуу, галургиялық әдіс, еріту процестері

Введение

Стремительный рост интереса к калийным удобрениям вызван повышением требований к качеству сельскохозяйственной продукции. Одним из основных направлений применения калийных солей является использование их в качестве минеральных удобрений. Калий способствует повышению

урожайности сельскохозяйственных культур, улучшению качества плодов, а также повышению стойкости к заболеваниям, хранению и транспортировке. В Казахстане в настоящее время производство калийных удобрений отсутствует, что вызывает чрезвычайно высокий спрос на калийные соли. Спрос на ка-

лийные и сложные удобрения растут ежегодно как на внутреннем, так и на мировых рынках. Особенно большой интерес представляет сульфат калия как бесхлорное одностороннее удобрение и в составе сложных удобрений оно хорошо сочетается с микроэлементами и используется для повышения урожайности сельскохозяйственных культур, особенно не переносящих избыток хлора на всех типах почв [1,2].

В настоящее время, более чем когда-либо, назрела необходимость в производстве калийных удобрений и солей в Казахстане, основой которого является уникальная сырьевая база. По некоторым данным недра республики хранят более 6,6 млрд. тонн калийных солей: залежи хлорида калия в виде сильвинита, карналлита-сильвинита и полигалита [3]. Казахстан обладает крупными месторождениями калийных солей, расположенными в Актюбинской (Жиланское), Атырауской (Индерское) и Западно-Казахстанской (Сатимолла и Челкар) областях, запасы которых относятся к числу самых крупных в мире. Среди них разведанное месторождение Челкар еще не перешло на этап добычи и не достаточно изучено. Это довольно сложное по структуре месторождение: слоистый соляной купол, содержащий

несколько минералов: сильвинит, карналлит, бишофит, галит, борат и др. Основным компонентом руды является карналлит. В настоящее время ТОО «Батыс Калий» совместно с АО «Батыс» проводит работу по промышленному освоению месторождения Челкар [4-9].

Для создания отечественного производства калийных удобрений на основе руды месторождения Челкар необходимо детальное изучение минералогического и химического состава указанных перспективных руд и поиск рациональных способов переработки природных солевых систем. Для разработки данной технологии нами проведен ряд исследований, результаты которых представлены в данной статье.

Материалы и методы

Карналлитовая руда месторождения Челкар была отобрана на складе калийных руд в городе Актобе Национальной корпорации «Батыс калий».

ИК-спектроскопическое исследование проб руды проводили с использованием ИК-Фурье спектрометра Shimadzu IR-Prestige 21 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) Miracle фирмы Pike Technologies в диапазоне $400-1300\text{ см}^{-1}$, рент-

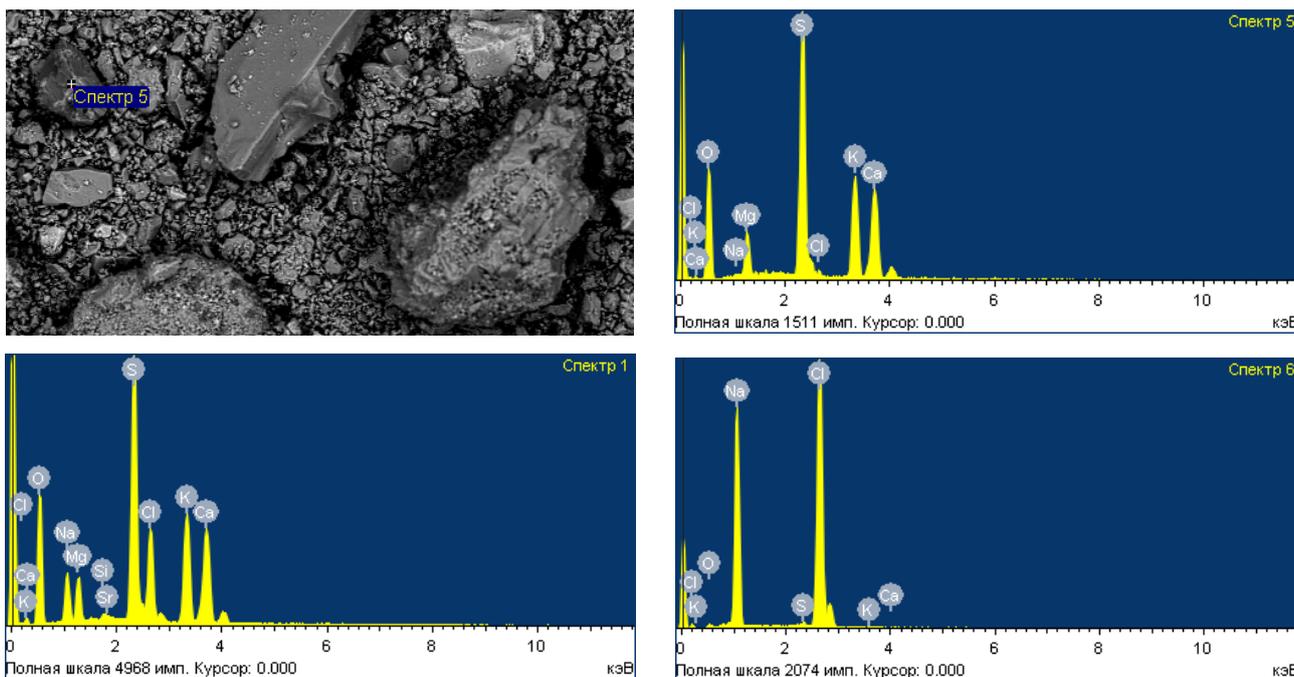


Рис. 1 – Микрофотография и спектрограммы проб калийной соли месторождения Челкар

генографическую идентификацию – на стационарной установке ДРОН-3 с Cu-Kα излучением. Содержание кальция, магния и хлорид-ионов в руде определяли химическим методом по стандартным методикам, а содержание калия и натрия в сырье и в твердой и жидкой фазах после отмывки руды определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра Квант-2 и пламенно-фотометрического анализатора ПФА-378. Для микроскопического спектрального анализа сырья использовали растровый электронный микроскоп JSM-64901 V (Jeol, Япония). Результаты анализа показали, что несколько параллельных проб руды имеют состав, существенно отличающийся по содержанию основных компонентов, что позволяет говорить о том, что руда представлена в совокупности нескольких индивидуальных минералов.

Неоднородность состава сырья прослеживается на рисунке 1 спектрограмм нескольких проб.

Результаты и обсуждение

Предварительное изучение руды месторождения Челкар, проведенное ранее, показало, что природная соль имеет сложный неоднородный состав, содержит, кроме основного карналлитового компонента, большое количество галита и нерастворимого остатка в виде дигидрата сульфата кальция [10]. При детальном рентгенометрическом исследовании структуры данного калийного сырья обнаружено, что, наряду с карналлитом ($d = 3,25; 3,03; 2,90$), галитом ($d = 2,81; 1,99; 1,26$) и гипсом ($d = 4,29; 2,87; 2,68$), в составе руды присутствует большое количество глазерита ($d = 2,90; 2,06; 3,18$) (рисунок 2).

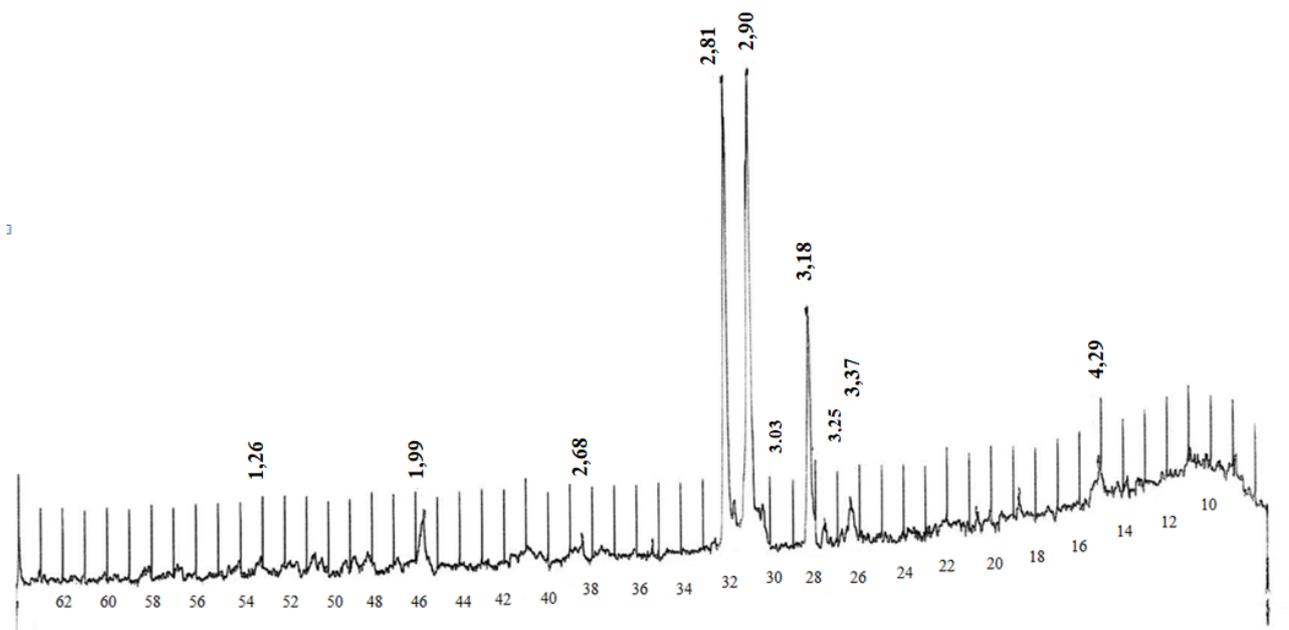


Рис. 2 – Рентгенограмма калийной руды месторождения Челкар

Химическим анализом руды определен следующий усредненный химический состав, % масс.: $\text{Na}_2\text{O} - 8,47$; $\text{K}_2\text{O} - 14,04$; $\text{CaO} - 7,72$; $\text{MgO} - 5,55$; $\text{SO}_4^{2-} - 26,58$; $\text{Cl}^- - 18,77$. На основании химического состава и рентгенограммы определен минералогический состав карналлитовой руды месторождения Челкар, представленный в таблице 1, данные о котором отсутствуют в литературе.

На основании химического и минералогического состава следует, что в составе сырья преобладают калийные минералы карналлит (38,5%) и глазерит (25,34%), значительны также доли гипса (23,71%) и галита (6,58%). Данный минералогический состав подтверждается рентгеноструктурным и ИК-спектроскопическим анализом (рисунок 3).

Таблица 1 – Минералогический состав руды месторождения Челкар

Минерал	Карналлит	Гипс	Галит	Глазерит	Влага
Химическая формула	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$NaCl$	$K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$	H_2O
Содержание, % масс.	38,5	23,71	6,58	25,34	5,87

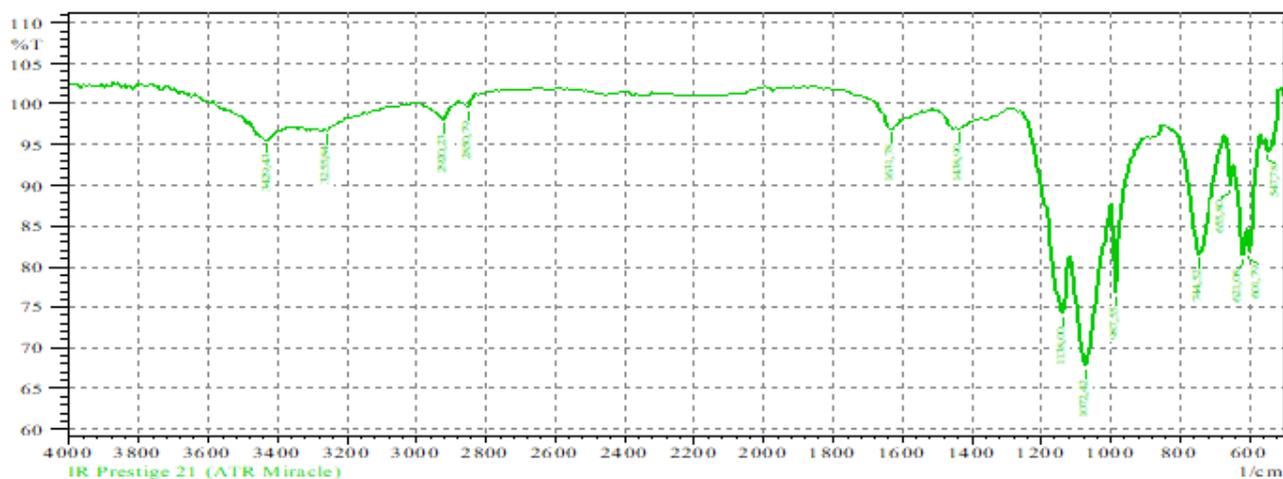


Рис. 3 – ИК-Фурье спектр карналлитовой руды месторождения Челкар

ИК-спектр пробы сырья показал [1] наличие полос валентных колебаний сульфат-иона в области 980-1100 (987 и 1072) и 600-700 $см^{-1}$, находящихся в составе как гипса, так и глазерита. Присутствие в составе природной соли хлорида натрия не определяется этим методом, поскольку $NaCl$ используется в ИК-спектрометрии как оптический материал. Полосы в высокочастотной области 3200 – 3500 $см^{-1}$ соответствуют колебаниям воды, которые входят в состав кристаллогидратов карналлита и гипса. Карналлит идентифицируется характеристическими частотами 3429, 1631 $см^{-1}$ и дублетом 621-600 $см^{-1}$, в том числе соли магния – дублетом 2920-2850 $см^{-1}$. Сульфат натрия определяется полосой поглощения и 1438 $см^{-1}$, а сульфат калия – полосами 744 и 1138 $см^{-1}$.

Установленный состав руды свидетельствует о существенном содержании в ней примесного для карналлита компонента – хлорида натрия, который не является питательным для растений элементом в составе минераль-

ного удобрения и мешает переработке калийного сырья.

При переработке карналлитовой руды методами растворения и кристаллизации хлорид натрия выделяется вместе с хлоридом калия, загрязняя производственный щелок. Поэтому выделение хлорида калия из карналлита намного сложнее, чем из сильвинита. В настоящее время переработка карналлитовых руд на российских предприятиях осуществляется методом неполного растворения с получением металлического магния и калийной соли, содержащей 75-80% KCl [11].

В связи со специфичностью состава изучаемой карналлитовой руды, в которой, кроме непосредственно карналлита, содержатся водорастворимые соли – хлорид и сульфат натрия, сульфат калия и нерастворимый остаток гипса, выбор метода переработки ограничивается необходимостью получения менее сложной системы, не содержащей хлорид натрия. На основании анализа известных способов обогащения по калию карналлитовой

руды для вывода из состава многокомпонентной системы примесного хлорида натрия как соли с большей растворимостью, мы выбрали метод неполного растворения, состоящий в обработке усредненной пробы измельченной карналлитовой руды водой, взятой в количестве, недостаточном для растворения хлорида калия [1,2,11].

На основании анализа известных способов обогащения по калию карналлитовой руды для отмывки была изначально выбрана температура 20°C. Интервал времени отмывки измельченной руды от галита выбран на основе известных данных по отмывке от галито-полигалитовой руды [12]. При отмывке в течение 5 минут практически не происходит изменение массы твердой фазы, и содержание в жидкой фазе NaCl не превышает 0,2%, что говорит о низкой эффективности отмывки. Поэтому неполное растворение соли проводили в интервале времени 10-40 минут с одновременным изучением влияния расхода воды на отмывку. Влияние расхода воды изучали в интервале соотношения вода:природная соль (0,5-2,5):1, взяв для растворения двадцать грамм соли 10, 20, 30, 40 и 50 грамм воды. После отмывки проведен анализ содержания K_2O и Na_2O в твердой и жидкой фазе. Анализ эффективности отмывки сырья от натрия осуществляли на основании содержания ионов натрия и калия в отмытой руде и в промывной воде. Результаты исследования представлены на рисунках 4-7.

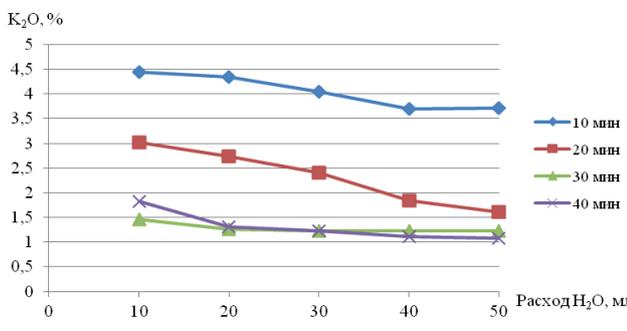


Рис. 4 – Содержание K_2O в твердой фазе

Результаты отмывки руды от солей натрия показали, что в первые 10 минут происходит

снижение содержания K_2O в твердой фазе от 14,04% до 13,42% и при дальнейшем растворении практически не изменяется (рисунок 4). Одновременно образуется раствор, содержащий 4,45% K_2O , содержание которого при увеличении времени отмывки снижается. Это связано с тем, что в первые минуты происходит растворение глазерита, растворимость которого несколько выше, чем галита. С увеличением времени отмывки до 20-30 минут содержание K_2O в твердой фазе возрастает до 14,035-14,068% и снижается содержание оксида калия в жидкой фазе до 1,468% (рисунок 5).

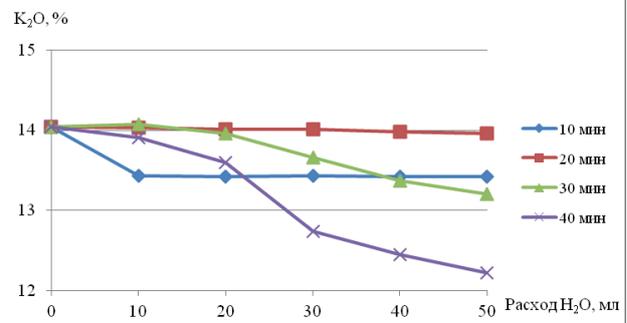


Рис. 5 – Содержание K_2O в жидкой фазе

Данная зависимость объясняется эффектом высаливания калийных солей из раствора при последующем растворении соли с одноименным ионом – хлорида натрия. Соответственно содержание Na_2O в твердой фазе снижается до минимального значения 0,533% при 20 минутах, а в жидкой фазе возрастает до 8,517% при 10 минутах и до 7,843% при 20 минутах при соотношении соль: вода, равном 0,5:1 (рисунок 6). При дальнейшем увеличении расхода воды происходит снижение содержания в промывной воде как ионов калия, так и натрия (рисунки 5, 7), что объясняется разбавлением раствора по этим компонентам.

Содержание Na_2O в твердой фазе практически не изменяется при увеличении расхода воды на отмывку от 10 до 50 мл на 20 грамм руды независимо от времени отмывки, что позволяет определить оптимальный расход воды на отмывку – 10 мл на 20 г соли. При этом максимальный переход ионов натрия в

жидкую фазу достигается при времени отмывки 20 минут (рисунки 6, 7).

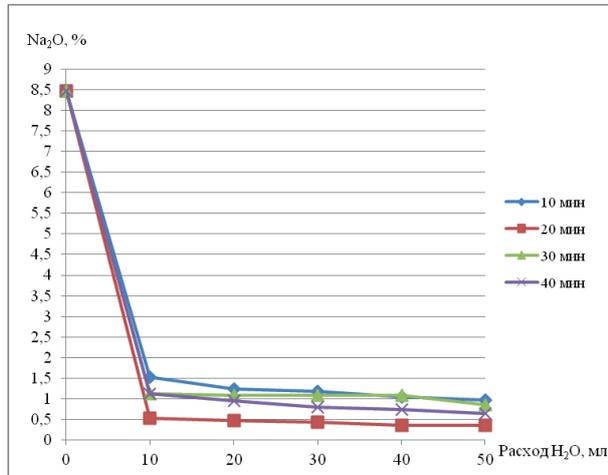


Рис. 6 – Содержание Na₂O в твердой фазе

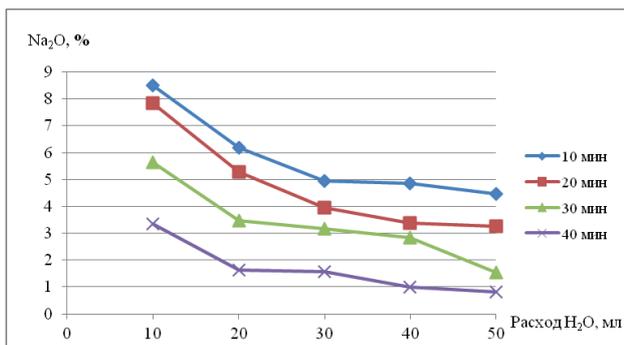


Рис. 7 – Содержание Na₂O в жидкой фазе

Следовательно, проведение отмывки в течение 20 минут способствует снижению содержания солей натрия в сырье, более чем в 15 раз, с 8,47% до 0,533% с минимальными потерями солей. Применение большого расхода воды приводит к сильному разбавлению раствора, концентрация которого достаточна для растворения не только солей натрия, но и калия. Для обеспечения минимального ввода воды в процесс обогащения калийной руды с учетом полученных зависимостей целесообразно проводить процесс отмывки сырья в течение 20 минут при массовом соотношении вода: соль = 0,5:1, при котором достигается максимальная отмывка руды от солей натрия и практически полностью сохраняется калийный компонент в отмытой руде.

Кроме того, согласно способу неполного растворения [11,13], обработка карналлита водой или обратным раствором проводится при температуре, при которой хлорид калия не растворяется или растворяется частично при почти полном растворении солей магния и хлорида натрия. Поэтому также изучали влияние температуры процесса на степень отмывки руды от ионов натрия.

Для выбранных оптимальных условий было изучено влияние температуры на степень отмывки руды от солей натрия в интервале температур 20-50°C. Результаты исследования представлены на рисунке 8.

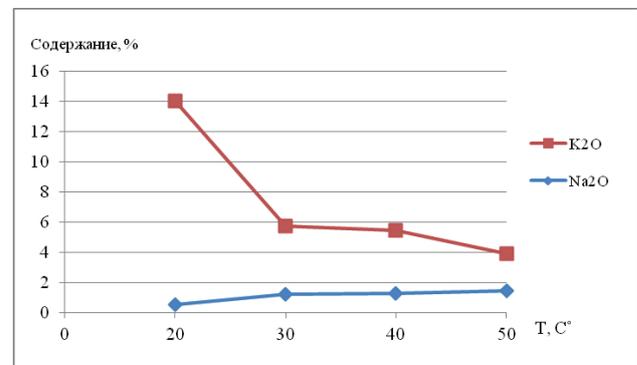


Рис. 8 – Влияние температуры на состав отмытой калийной руды

Как следует из графических зависимостей, с повышением температуры от 20 до 50°C содержание K₂O в отмытой руде резко снижается от 14,035 до 3,911% , что свидетельствует о растворении калийных солей с повышением температуры с одновременным возрастанием содержания Na₂O от 0,533 до 1,432%. Это объясняется повышением растворимости KCl при неизменной растворимости NaCl в данном интервале температур при постоянном содержании солей магния в растворе [13]. В этом случае происходит высаливание хлорида натрия с переходом в раствор калийных солей, что приводит к потере калия с жидкой фазой, и эффект отмывки от солей натрия сводится к нулю. Таким образом, повышение температуры отмывки природной калийной соли нецелесообразно ввиду снижения содержания солей калия в твердой фазе, что позволяет определить оптимальную температуру

обогащения карналлитовой руды методом неполного растворения +20°C.

Заключение

Проведенные исследования состава карналлитовой руды месторождения Челкар позволяют сделать вывод о том, что руда имеет сложный минералогический состав, включающий как калийные компоненты – карналлит и глазерит, так и галит и гипс. Для переработки данной руды на калийные удобрения и соли галургическим методом следует вывести из состава примесный хлорид натрия как соль с большей растворимостью. Для обогащения по калию данной многокомпонентной системы выбран метод неполного растворения, исследования которого позволи-

ли определить оптимальный режим процесса обработки измельченной карналлитовой руды водой: температура 20°C, время отмывки 20 минут, расход воды – 0,5 массовых частей на 1 массовую часть сырья. Установленные условия отмывки позволяют максимально вывести из системы соли натрия, обогатить сырье по калийным компонентам, которое на следующем этапе может быть переработано галургическим методом на основе диаграммы растворимости в системе KCl-MgCl₂-H₂O. Оптимальный режим обогащения также должен быть отработан с использованием промывных вод или маточного раствора для отмывки исходной руды с целью достижения максимальной отмывки от натрия раствором, насыщенным по калию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сейтмагзимова Г.М., Усенова А.Н., Асылханқызы А., Сейтмагзимов А.А. Переработка карналлитовых руд месторождения Челкар // Научные труды ЮКГУ им. М. Ауэзова. – Шымкент, 2018. – №4(48). – С. 178-182.
2. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений. – Л.: Химия, 1989. – 380 с.
3. Жарков М.А., Соколов А.С. Калийные соли. Ресурсы, добыча, международная торговля //“Горная Промышленность”. – 1999. – №6.
4. Тен С. Запасов хватит лет на сто // Горно-металлургическая промышленность. – 2016. – №7. Доступно с <<http://metalmininginfo.kz/archives/4162>>.
5. Inbusiness.kz. Калийные проекты Жилианское, Челкарское и Сатимола не перешли на этап добычи. – МИР. Получено 23 июня 2018 года, <<https://inbusiness.kz/ru/last/kalijnye-proekty-zhilyanskoe-chelkarskoe-i-satimola-ne-pere>>.
6. Сердалина Ж. Казахстан готовится к соляному прорыву. Национальная палата предпринимателей Республики Казахстан «Атамекен». Получено 29 июля 2016 года, <<https://atameken.kz/ru/articles/23559-kazahstan-gotovitsya-k-solyanomu-proryvu>>.
7. Kaztag.kz. Fortis Mining завершила переговоры по приобретению 2-х калийных месторождений в Западном Казахстане. Казахское телеграфное агентство. Получено 26 марта 2011 года, <<https://kaztag.kz/ru/news/fortis-mining-zavershila-peregovory-po-priobreteniyu-2-kh-kalijnykh-mestorozhdeniy-v-zapadnom-kazakhstane>>.
8. Савинский Д. Казахстан пытается пробиться в глобальный калийный клуб. FertilizerDaily. Получено 5 декабря 2017 года, <<https://www.fertilizerdaily.ru/20171205-kazahstan-ne-mozhet-probitsya-v-globalnyj-kalijnyj-klub/>>.
9. Земсков А.Н. Тенденции развития калийной промышленности на современном этапе // Труды Национального центра комплексной переработки минерального сырья Республики Казахстан. – Алматы, 2013. – С. 209-222.
10. Усенова А.Н., Сейтмагзимова Г.М., Сейтмагзимов А.А. Характеристика запасов природных калийных солей в Республике Казахстан и анализ состава карналлитовых руд месторожде-

ния Челкар // Труды межд. научно-практ. конференции «Ауэзовские чтения». Шымкент, 2018. – Т.6. – С. 381-384.

11. Петропавловский И.А., Дмитриевский Б.А., Левин Б.В., Почиталкина И.А. Технология минеральных удобрений. – СПб.: Проспект науки, 2018. – 312 с.
12. Хуснутдинов В.А., Вишняков А.К., Шакирзянова Д.Р. Отделение полигалитовой породы от галита // Химическая промышленность. – 2003. – № 10. – С. 24-26.
13. Бурдин И.В., Пойлов В.З. Кинетика политермической кристаллизации карналлита // Вестник Казанского технологического университета. – 2006. – С.13-19.