

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ И ЭКОЛОГИЯ

УДК 622.363.2

МРНТИ 61.31.33, 61.33.33

DOI 10.55452/1998-6688-2021-18-1-39-47

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОБОГАЩЕНИЯ КАЛИЙНОЙ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЧЕЛКАР

АСЫЛХАНҚЫЗЫ А.¹, СЕЙТМАГЗИМОВА Г.М.¹, ПЕТРОПАВЛОВСКИЙ И.А.²

¹Южно-казахстанский университет им. М. Ауэзова

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ

Аннотация: В статье рассмотрены результаты исследования процесса переработки отмытой калийной руды месторождения Челкар с целью получения безбалластного калийного удобрения. Изучена эффективность двух- и трехкратной отмывки руды от солей натрия для определения оптимального режима обогащения руды по калию. Установлено, что целесообразно проводить двукратную отмывку руды промывной водой, при которой обеспечивается максимальное содержание в руде калия и минимальное содержание солей натрия. Эффективность отмывки подтверждается результатами рентгенографического анализа руды после второй отмывки. Прокалка руды приводит к дегидратации кристаллогидратов минералов и возрастанию содержания в ее составе основных компонентов. Растворение прокаленной руды при температурах 50 и 90°C приводит лишь к частичному переходу в раствор солей калия и магния при полном растворении остаточного количества солей натрия. Для достижения полного растворения сульфатов калия и магния, являющихся целевыми компонентами для получения минерального удобрения, требуется изучить химические методы превращения.

Ключевые слова: калийная руда, минеральное удобрение, сульфат калия, соли натрия, месторождение Челкар, двукратная отмывка, степень перехода в раствор, прокалка руды

OPTIMIZATION OF THE ENRICHMENT PROCESS OF CHELKAR DEPOSIT POTASSIUM ORE

Abstract: The article discusses the results of studying the processing of washed potash ore from the Chelkar deposit to obtain ballastless potash fertilizer. The efficiency of ore double and triple washing from sodium salts has been studied to determine the optimal mode of ore enrichment on potassium. It has been established that it is expedient to carry out ore double washing with washing water, which ensures the maximum potassium content in the ore and the minimum content of sodium salts. The washing effectiveness is confirmed by the results of the X-ray analysis of the ore after double washing. Ore calcination leads to dehydration of crystalline hydrates of minerals and to increasing content of main components in its composition. Dissolution of the calcined ore at temperatures of 50 and 90°C results in only a partial transition of potassium and magnesium salts into the solution with the complete dissolution of residual amounts of sodium salts. To reach complete dissolution of potassium and magnesium sulfates, which are the target components for obtaining mineral fertilizers, it is necessary to study methods of chemical conversion.

Key words: potash ore, mineral fertilizer, potassium sulfate, sodium salts, Chelkar deposit, double washing, degree of transition into solution, ore calcination

ШАЛҚАР КЕН ОРНЫНЫҢ КАЛИЙ КЕНІН БАЙЫТУ ПРОЦЕСІН ОҢТАЙЛАНДЫРУ

Аңдатпа: Мақалада балластсыз калий тыңайтқышын алу үшін Шалқар кен орнының жуылған калий кенін өңдеу процесін зерттеу нәтижелері қарастырылған. Кенді калиймен байытудың оңтайлы режимін анықтау үшін натрий тұздарынан екі және үш рет жуудың тиімділігі зерттелді. Кендегі калийдің ең көп мөлшері және натрий тұздарының ең аз мөлшері қамтамасыз етілетін кенді жуу суымен екі рет жуған жөн екендігі анықталды. Жуудың тиімділігі екінші жуудан кейін кенді рентгенографиялық талдау нәтижелерімен расталады. Кенді күйдіру минералдардың кристалл гидраттарының дегидратациясына және оның құрамындағы негізгі компоненттердің көбеюіне әкеледі. Күйдірілген кенді 50°C және 90°C температурада еріту натрий тұздарының қалдық мөлшері толығымен еріген кезде калий мен магний тұздарының ерітіндісіне ішінара ауысуы байқалады. Минералды тыңайтқыш алу үшін мақсатты компоненттер болып табылатын калий мен магний сульфаттарының толық еруіне қол жеткізу үшін химиялық түрлендіру әдістерін зерттеу қажет.

Түйінді сөздер: калий кені, минералды тыңайтқыш, калий сульфаты, натрий тұздары, Шалқар кен орны, екі рет жуу, ерітіндіге өту дәрежесі, кенді күйдіру

Введение

В настоящее время промышленность минеральных удобрений в Казахстане находится на этапе ускоренного развития и расширения ассортимента выпускаемой продукции. Для этого в Казахстане имеются все необходимые предпосылки: богатые природные ресурсы, опыт производства традиционных видов химической продукции и наличие отечественных научных школ в области химической технологии. Для развития рынка потребления и производства удобрений в Казахстане необходимо постоянное повышение и улучшение культуры земледелия казахстанских фермеров, внедрение новых технологий сложных удобрений, способствующих повышению качества самих продуктов, обогащению земли и повышению урожайности [1].

На крупнейших предприятиях по производству минеральных солей и удобрений – лидера фосфорной отрасли ТОО «Казфосфат» и ТОО «КазАзот» производятся фосфорные, азотные и азотно-фосфорные удобрения. До сегодняшнего дня в Казахстане отсутствует производство калийных или сложных НРК удобрений, хотя в недрах страны сосредоточены огромные запасы калийных руд, основными из которых являются месторождения Жилианское, Сатимола и Челкар. Помимо увеличения урожайности, калийные удобрения повышают качественные характеристики вы-

рачиваемой продукции: это проявляется в повышении сопротивляемости растений к заболеваниям, повышении стойкости плодов при хранении и транспортировке, а также улучшении их вкусовых и эстетических качеств. Многие калийные удобрения представляют собой природные калийные соли, используемые в сельском хозяйстве в размолотом виде. Значительное количество хлора во многих калийных удобрениях отрицательно влияет на рост и развитие растений, а содержание натрия (в калийной соли и сильвините) ухудшает физико-химические свойства многих почв, особенно черноземных, каштановых и солонцовых [2]. Сульфат калия имеет наибольшее значение как бесхлорное удобрение, применяемое на почвах любого типа.

Одно из самых мощных – месторождение Челкар расположено на западе Казахстана и охватывает площадь около 779 квадратных километров. Здесь проведены геологоразведочные работы и оценка запасов калийной руды. Но до сих пор компания АО «Батыс Калий» еще не перешла на этап добычи. Основным компонентом руды является карналлит, и в целом руда имеет сложный неоднородный состав [3].

Эффективная переработка природных калийных руд возможна лишь при тщательном изучении их вещественного состава и раз-

работке на этой основе рациональных методов использования сырья. Поэтому поиск путей переработки руды месторождения Челкар в калийные удобрения является актуальной проблемой развития промышленности минеральных удобрений в Казахстане, что и явилось предметом настоящего исследования.

Ранее нами была исследована возможность обогащения руды месторождения Челкар по калийному компоненту. Результаты эксперимента по отмывке руды путем неполного растворения показало, что данный метод является эффективным методом вывода из состава сырья хорошо растворимых солей натрия, которые являются примесным компонентом в калийных удобрениях. Полученные данные о степени отмывки руды от солей натрия позволили предложить режим отмывки в течение 20 минут при массовом соотношении вода:соль, равном 1:2, что обеспечивает минимальные потери ценного калия с промывной водой [4]. В статье приведены результаты исследования процесса переработки отмывкой калийной руды с целью получения безбалластного калийного удобрения.

Материалы и методы

Объектом исследования являлась карналлитовая руда Челкарского месторождения. Руда содержит, % масс.: Na₂O – 8,47; K₂O – 14,04; CaO – 7,72; MgO – 5,55; SO₄²⁻ - 26,58; Cl⁻ -18,77 [4]. Отмывку руды от солей натрия осуществляли методом неполного растворения [5]. Определение оптимальных условий отмывки руды изучали путем двух- и трехкратной промывки маточным раствором. Прокалку отмывкой руды проводили в муфельной печи при температуре 550°C.

Рентгенографический анализ проб жидкой и твердой фаз выполняли с помощью стационарной установки ДРОН-3 с Cu-K_α излучением. Содержание кальция, магния и хлорид-ионов определяли химическим методом по стандартным методикам, а содержание калия и натрия в твердой и жидкой фазах после отмывки руды определяли с помощью пламенно-фотометрического анализатора ПФА-378. Для микроскопического спектрального анализа сырья использовали **растровый электронный микроскоп JSM-6490I V (Jeol, Япония)**. Дифференциально-термический анализ руды проводили с помощью дериватографа Q-1500D.

Результаты и обсуждение

В промышленных условиях производство водорастворимых солей калия, натрия и магния галургическим способом организуется по схеме с минимальным вводом воды в процесс путем использования для растворения оборотного маточного раствора вместо воды. Поэтому мы изучили эффективность отмывки калийной руды от солей натрия в режиме двух- и трехкратной отмывки. Для этого на второй стадии отмывки использовали промывную воду после отмывки водой, а на третьей стадии – промывную воду со второй отмывки. Для этого пришлось отмывать большое количество руды, чтобы получить достаточное количество фильтрата для следующей отмывки. Процесс изучали в установленных оптимальных условиях обогащения руды по калийному компоненту – при соотношении вода:соль=1:2 при температуре 20°C в течение 20 минут [4]. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Состав отмывкой руды и фильтратов после отмывки

Содержание компонента, %	Исходная руда	Фаза	Первая отмывка	Вторая отмывка	Третья отмывка
K ₂ O	14,04	твердая	14,03	14,30	14,00
		жидкая	3,02	2,08	1,79
Na ₂ O	8,47	твердая	0,53	1,25	1,61
		жидкая	7,84	7,39	10,79
CaO	7,72	твердая	17,41	17,42	17,57
		жидкая	0,13	0,11	0,11
MgO	5,55	твердая	7,4	7,4	7,1
		жидкая	0,66	0,74	0,79
SO ₄ ²⁻	26,58	твердая	58,23	59,13	58,44
		жидкая	3,24	3,19	3,25
Cl ⁻	18,77	твердая	2,08	1,68	2,22
		жидкая	9,17	11,33	12,54

Как видно из таблицы, при отмывке руды первым фильтратом происходит увеличение содержания оксида калия в твердой фазе с 14 до 14,3% за счет дополнительного растворения из нее натриевых солей фильтратом, который уже содержит 3,02% K_2O и 7,84% Na_2O . При этом происходит высаливание калийных солей (содержание K_2O в жидкой фазе снижается до 2,08%), а также солей натрия. Снижение содержания в осадке ионов хлора с 2,08 до 1,68% и возрастание их в жидкой фазе с 9,17 до 11,33% позволяет судить о том, что при отмывке растворяется преимущественно хлорид натрия, а сульфат натрия высаливается в твердую фазу. Проведение третьей отмывки вызывает снижение содержания в осадке калия и увеличение содержания натрия до 1,61%, что приводит к снижению эффективности отмывки. Поэтому для обеспечения высокой эффективности обогащения руды по калию целесообразно проводить двукратную отмывку руды первым фильтратом (промывной водой).

Содержание оксида кальция в твердой и жидкой фазах практически одинаково во всех режимах отмывки, что объясняется очень низкой растворимостью солей кальция в воде и водно-солевых растворах, и присутствующий в исходной руде гипс весь остается в ней, а в растворе остается CaO в пределах растворимости сульфата кальция, т.е. не более 0,13%.

Это подтверждает и аналогичное неизменное содержание сульфат-ионов в твердой и жидкой фазах.

Содержание ионов магния также сохраняет практически постоянное значение независимо от режима отмывки как в осадке, так и в фильтрате, причем большая часть магния остается в руде. Небольшое изменение содержания этого иона в третьей промывке также говорит о необходимости выбрать оптимальным режимом двукратную отмывку руды первым фильтратом.

Об эффективности отмывки говорят также результаты рентгенографического анализа руды после второй отмывки. На рентгенограмме (рисунок 1) отсутствует интенсивный пик ($d=2,81; 1,99; 1,26$), идентифицирующий галит, который присутствует на рентгенограмме природной соли. Вместе с тем в составе отмытой руды отчетливо идентифицируются карналлит, глазерит и гипс, так же, как и в исходной руде [3].

Спектрограмма руды после второй отмывки, полученная на РЭМ (рисунок 2), также свидетельствует об отсутствии в составе отмытой руды натрия и хлора. Содержание кальция 17,6-19,4%, практически соответствующее результатам химического анализа, и серы 18,5-18,7% позволяет определить ориентировочное содержание сульфата кальция в отмытой руде $\approx 60\%$.

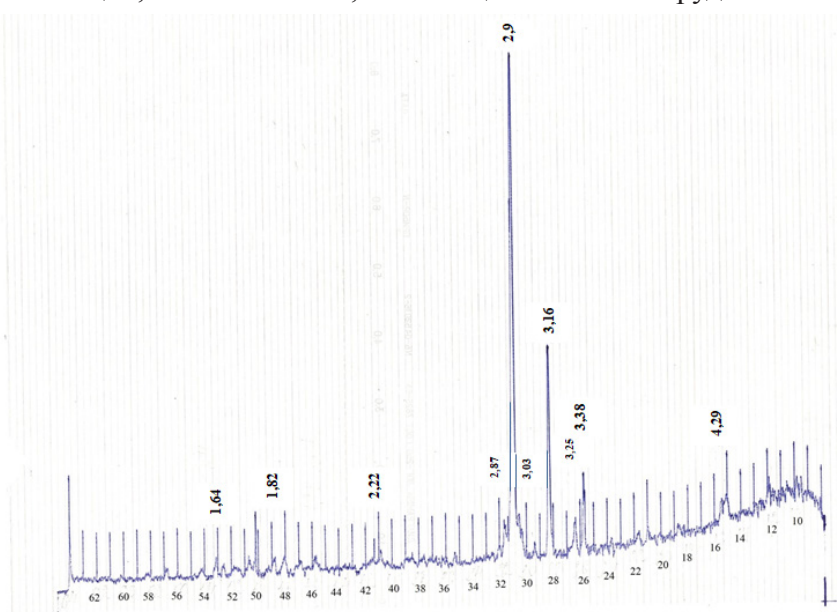
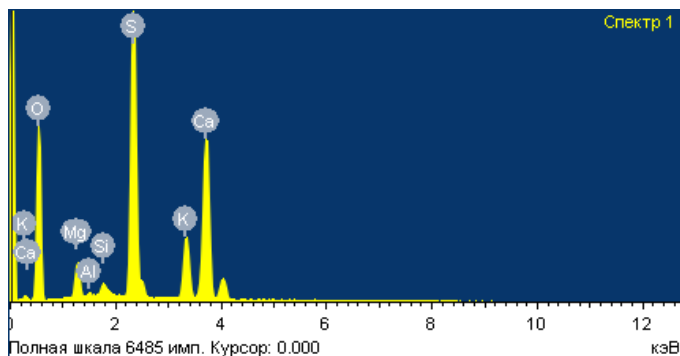


Рис. 1 – Рентгенограмма отмытой калийной руды

Элемент	Весовой %	Атомный %
O	54.26	72.06
Mg	2.77	2.42
Al	0.19	0.15
Si	0.53	0.40
S	18.75	12.43
K	5.90	3.21
Ca	17.60	9.33
Итого	100.00	



Элемент	Весовой %	Атомный %
O	55.35	73.03
Mg	2.26	1.97
Al	0.23	0.18
Si	0.62	0.46
S	18.52	12.19
K	3.59	1.94
Ca	19.42	10.23
Итого	100.00	

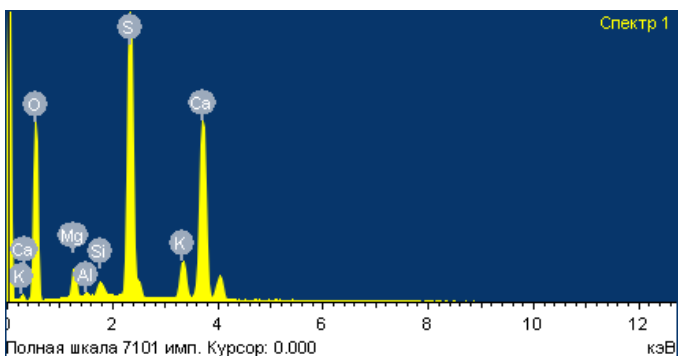


Рис. 2 – Спектрограммы отмытой руды

Результаты дифференциально-термического анализа руды приведены на рисунке 3. Слабый эндотермический эффект в области 100-200°C связан с удалением адсорбированной воды из межкристаллического пространства и с дегидратацией гипса. Значительный эндотермический эффект зафиксирован в интервале температур 350-420°C с существенным увеличением потери массы образца, что

вызвано удалением кристаллизационной воды при разрушении структуры кристаллов карналлита и кизерита, а эндоэффект в интервале 470-530°C соответствует дегидратации полигалита. Таким образом, разрушение структуры кристаллов руды в результате прокалики может способствовать высвобождению индивидуальных солей, хорошо растворимых в воде.

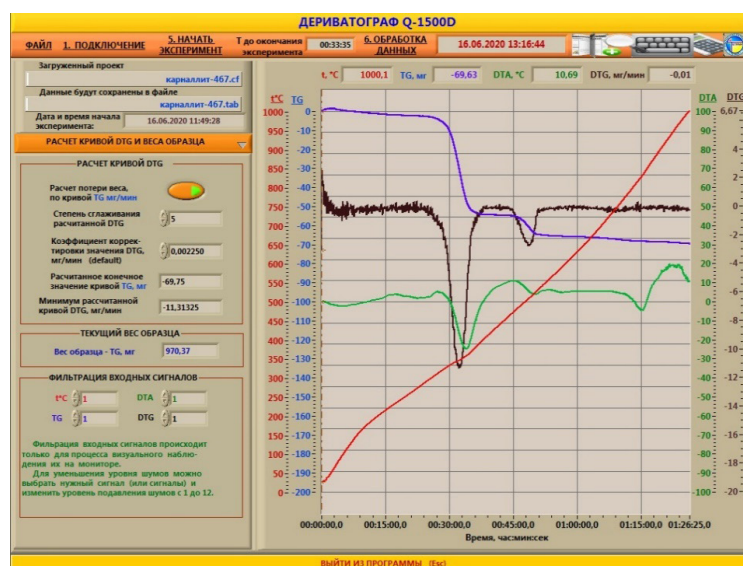


Рис. 2 – Дериватограмма отмытой руды

Для дальнейшей переработки отмытой руды в удобрения полученный образец подвергали растворению в воде при температуре 50°C в течение 15 минут. Как показали результаты, однако, растворилось только 25% соли, а в раствор перешло остаточное количество неотмытого натрия и часть калия. Промывная вода содержит 0,37% Na₂O и 0,98% K₂O, что говорит о низкой эффективности перевода солей калия и магния в раствор. Это связано, вероятно, с присутствием в составе руды кристаллогидратов двойных солей, которые являются труднорастворимыми в воде. Поэтому отмытую руду подвергали прокалке при 550°C для разрушения кристаллической решетки этих соединений и тем самым повышения растворимости солей в составе отмытой руды.

Результаты рентгенофазового анализа прокаленной руды свидетельствуют о формировании безводных солей в результате прокалки. На рентгенограмме (рисунок 4) не обнаруживается наличие карналлита и гипса в составе образца, при этом отчетливо идентифицируются индивидуальные соли – сильвин (d= 3,16; 2,22; 1,82), сульфат магния (кизерит) (d= 3,38; 2,55; 4,82), ангидрит (d= 3,49; 2,85; 1,64), а также полугидрат сульфата кальция (d= 2,99; 2,8). Неизменным остается в составе глазерит (d= 2,9; 2,06; 4,07).

Прокаленную руду растворяли в воде при температуре 50°C в течение 15 минут при соотношении вода:соль=2:1. Жидкую и твердую фазу анализировали на содержание K₂O, Na₂O, CaO, MgO, SO₄²⁻, Cl⁻. Результаты представлены в таблице 2.

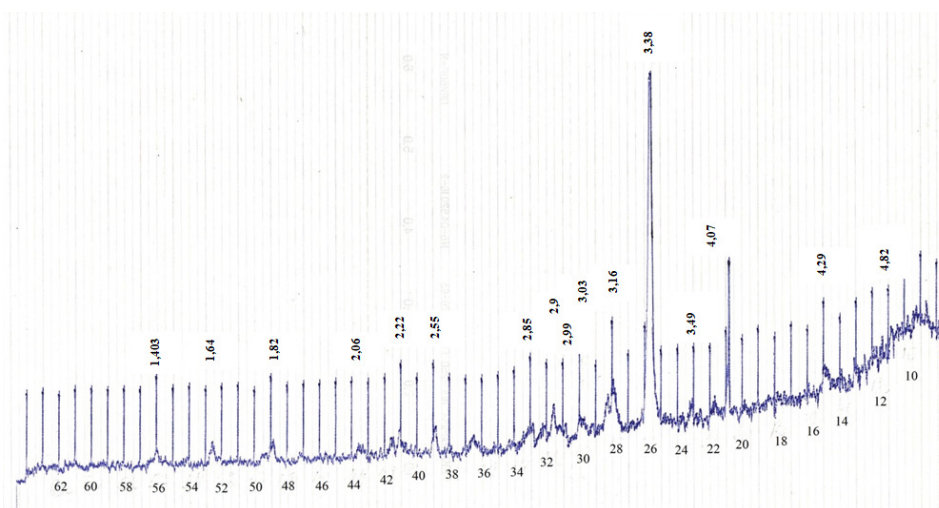


Рис.4 – Рентгенограмма прокаленной отмытой руды

Таблица 2 – Состав жидкой и твердой фаз после растворения прокаленной руды при температуре 50°C

Содержание компонента, %	Исходная руда	Отмытая руда	Прокаленная руда	Фазы после растворения прокаленной руды		Степень перехода в жидкую фазу, %
				Твердая	Жидкая	
K ₂ O	14,04	14,30	15,96	9,69	2,19	42,09
Na ₂ O	8,47	1,25	2,52	0,05	0,64	97,97
CaO	7,72	17,42	19,30	27,4	0,01	0,12
MgO	5,55	7,40	8,95	5,65	1,91	48,02
SO ₄ ²⁻	26,58	59,13	62,12	52,3	11,7	41,81
Cl ⁻	18,77	1,68	1,51	0,28	0,55	86,11

Сравнительный анализ состава отмытой и прокаленной руды после ее растворения показывает, что содержание оксидов калия, натрия, магния и кальция возрастает ввиду концентрирования руды после ее прокалки с удалением кристаллизационной воды. Вместе с тем после растворения в воде при 50°C лишь около половины солей калия и магния переходит в раствор. Так, степень перехода K_2O в раствор составляет 42,09%, MgO – 48,02%. Состав жидкой фазы свидетельствует о том, что растворяются в основном сульфаты калия и магния, причем растворяется практически всё остаточное количество хлорида натрия. На это указывают степени перехода в жидкую фазу ионов натрия 97,97% и хлорид-

ионов 86,11%. Нерастворимый сульфат кальция неизменно остается в твердой фазе, о чем свидетельствует элементный состав и спектрограмма, полученные на РЭМ (рисунок 5).

Рентгенограмма твердой фазы (рисунок 6), полученной после растворения прокаленной руды, показывает преимущественное содержание безводных солей кальция, калия и магния. Так, на рентгенограмме идентифицируются сильвин ($d= 3,16; 2,22; 1,82$), сульфат магния (кизерит) ($d= 2,05; 3,38; 4,82$), ангидрит ($d= 3,49; 2,85; 1,64$), глазерит ($d=4,07; 2,9; 2,06$) и карналлит ($d= 3,86; 3,25; 3,03$).

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что перевод солей калия и магния в раствор при температуре 50°C являет-

Элемент	Весовой %	Атомный %
O	55.38	73.24
Mg	1.65	1.43
Al	0.25	0.20
Si	0.71	0.54
S	18.00	11.88
K	3.06	1.65
Ca	20.94	11.06
Итого	100.00	

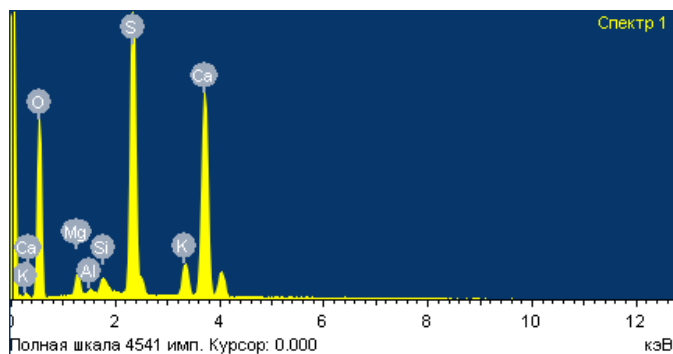


Рис. 5 – Спектрограмма прокаленной руды после растворения

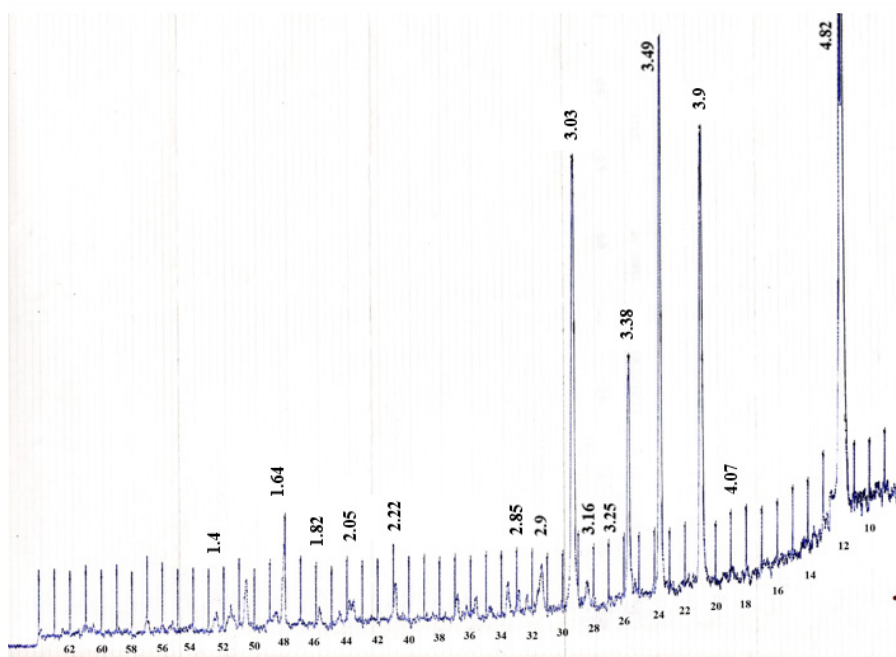


Рис. 6 – Рентгенограмма прокаленной руды после растворения

ся неэффективным, поскольку более 50% ионов калия и магния остается в твердой фазе, и полученный разбавленный раствор нецелесообразно перерабатывать в минеральное удобрение. С учетом высокого температурного коэффициента растворимости сульфатов калия и магния, характеризующего увеличение растворимости с повышением температуры, следует изучить растворение данной руды при более высокой температуре. Поэтому был исследован процесс растворения прокаленной руды водой при температуре 90°C, и изучена кинетика этого процесса по составу жидкой и твердой фаз. Растворение проводили так же, как в предыдущем опыте, при соотношении вода:соль=2:1 в интервале времени 30-60 минут при постоянной температуре, поддерживаемой циркуляционным термостатом LOIP-200, в реакторе с мешалкой. По окончании процесса разделенные жидкую и твердую фазы также анализировали на содержание K_2O , Na_2O , CaO , MgO , SO_4^{2-} . Результаты исследования представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Состав фаз после растворения прокаленной руды при температуре 90°C

Содержание компонента, %	Фаза после растворения руды	Время растворения, мин.		
		30	45	60
K_2O	твердая	8,63	8,49	6,21
	жидкая	2,64	1,93	1,98
Na_2O	твердая	0	0	0
	жидкая	0,60	0,61	0,50
CaO	твердая	20,4	21,0	21,8
	жидкая	0	0	0
MgO	твердая	2,41	5,10	5,40
	жидкая	2,30	1,35	0,70
SO_4^{2-}	твердая	55,1	58,8	60,1
	жидкая	9,20	8,71	5,90

Как следует из таблицы 3, после растворения при температуре 90°C в течение 30 минут в жидкую фазу переходит больше ионов калия и магния, чем при температуре 50°C, но всего на 20%. С увеличением времени процесса от 30 до 60 минут содержание оксида калия в твердой фазе снижается

от 8,63 до 6,21%, что вызвано высаливанием ионами магния, содержание которых возрастает от 2,41 до 5,4%. При этом замедляется переход в жидкую фазу этих ионов. Вместе с тем при температуре 90°C ионы натрия полностью переходят в раствор независимо от времени растворения. Также весь кальций остается в руде независимо от времени процесса. Таким образом, повышение температуры растворения руды водой не привело к существенному увеличению степени перехода в раствор солей калия и магния, в частности, сульфатов, которые являются целевыми компонентами для получения минерального удобрения. Поэтому для достижения полного растворения данных солей требуется применять другие способы, связанные с химическими превращениями.

Заключение

Для определения оптимального режима обогащения калийной руды месторождения Челкар по калию изучена эффективность двух- и трехкратной отмывки руды от солей натрия. Установлено, что целесообразно проводить двукратную отмывку руды промывной водой, при которой обеспечивается максимальное содержание в руде калия и минимальное содержание солей натрия. Эффективность отмывки подтверждается результатами рентгенографического анализа руды после второй отмывки. Дифференциально-термическим анализом показано, что при нагревании руды до температуры 550°C происходит дегидратация кристаллогидратов минералов, входящих в состав руды. Прокалка руды приводит к возрастанию в ее составе основных компонентов. Растворение прокаленной руды при температурах 50 и 90°C, приводит лишь к частичному переходу в раствор солей калия и магния при полном растворении остаточных количеств солей натрия. Для достижения полного растворения сульфатов калия и магния, являющихся целевыми компонентами для получения минерального удобрения, требуется изучить химические методы превращения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Atameken.kz. Производство минеральных удобрений в Республике Казахстан. Национальная палата предпринимателей Республики Казахстан «Атамекен». Доступно с <<https://atameken.kz/uploads/content/files>>.
2. Newchemistry.ru. Обзор технологий производства калийных удобрений. Аналитический портал химической промышленности «Новые химические технологии». Доступно с <https://newchemistry.ru/letter.php?n_id=4959>.
3. 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.
4. Асылханқызы А., Сейтмагзимова Г.М., Петров М., Джанмулдаева Ж.К. Исследование способов переработки калийных руд месторождения Челкар // Вестник Казахстанско-Британского технического университета. – №2(53). – Алматы, 2020. – С. 44-52.
5. Петропавловский И.А., Дмитриевский Б.А., Левин Б.В., Почиталкина И.А. Технология минеральных удобрений. – СПб.: Проспект науки, 2018. – 312 с.