

Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова

УДК 661.152'3; 661.152.3; 661.32; 661.332

На правах рукописи

АСЫЛХАНҚЫЗЫ АЙГЕРІМ

**Разработка технологии получения калийных удобрений из карналлитовых
руд месторождения Челкар**

6D072000 - Химическая технология неорганических веществ

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные руководители
кандидат технических наук, доцент
Г.М. Сейтмагзимова

кандидат технических наук, доцент

Ж.К. Джанмулдаева

Зарубежные научные руководители
доктор технических наук,
профессор

И.А. Петропавловский

доктор технических наук,
профессор
И.А. Почиталкина

Республика Казахстан
Шымкент, 2022

СОДЕРЖАНИЕ

	НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ.....	4
	ОПРЕДЕЛЕНИЯ.....	5
	ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	6
	ВВЕДЕНИЕ.....	7
1	АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР.....	13
1.1	Современное состояние производства калийных удобрений.....	13
1.2	Характеристика мировых запасов калийного сырья.....	16
1.3	Анализ разведанных запасов Казахстанских месторождений калийных руд.....	20
1.4	Методы переработки природных калийных солей.....	24
	Выводы по первому разделу.....	29
2	МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И АНАЛИЗА.....	31
2.1	Краткая характеристика объекта исследования.....	31
2.2	Применяемые методы исследования.....	31
2.3	Методы химического анализа, применяемые для исследования... Выводы по второму разделу.....	32 36
3	ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА КАЛИЙНОЙ РУДЫ И ЕЕ ОБОГАЩЕНИЯ.....	37
3.1	Анализ состава калийной руды месторождения Челкар.....	37
3.2	Расчет неопределенности результатов определения содержания оксида калия в калийных солях пламенно-фотометрическим методом.....	42
3.3	Отмывка калийной руды от солей натрия.....	45
3.4	Математическая обработка результатов обогащения руды..... Выводы по третьему разделу.....	53 60
4	ПЕРЕРАБОТКА КАЛИЙНОЙ РУДЫ В КАЛИЙНОЕ УДОБРЕНИЕ.....	62
4.1	Изучение способов извлечения калийных солей из обогащенной руды.....	62
4.2	Исследование выделения хлорида натрия из промывной воды обогащения калийной руды.....	67
4.3	Исследование процесса азотнокислотной переработки калийной руды.....	70
4.3.1	Изучение кинетики азотнокислотной переработки обогащенной руды.....	73
4.3.2	Анализ состава полученных калийных продуктов..... Выводы по четвертому разделу.....	80 84
5	РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КАЛИЙНЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ.....	86
5.1	Испытания переработки калийной руды месторождения Челкар для получения бесхлорного калийно-магниевое удобрения.....	86
5.2	Испытания побочного продукта - гипса на соответствие	

требованиям, предъявляемым к гипсовым вяжущим.....	91
5.3 Принципиальная схема переработки калийной руды месторождения Челкар в калийные и сложные удобрения.....	92
Выводы по пятому разделу.....	96
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	98
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	100
ПРИЛОЖЕНИЕ А – Данные для математической обработки результатов обогащения руды.....	106
ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Результаты расчета термодинамической вероятности протекания реакций с помощью Программного комплекса HSC-6.0 Chemistry (Outocumpu).....	108
ПРИЛОЖЕНИЕ В – Акт испытаний в ИРЛИП «КиБМ» НАО «ЮКУ им. М. Ауэзова».....	109
ПРИЛОЖЕНИЕ Г – Патент на полезную модель.....	112
ПРИЛОЖЕНИЕ Д – Акт внедрения результатов НИР в учебный процесс.....	113
ПРИЛОЖЕНИЕ Е – Протокол исследования радиоактивности удобрений.....	114
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж – Публикации по теме диссертации.....	116

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 6709-72. Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 25542.3-93. Глинозем. Методы определения оксида натрия и оксида калия.

ГОСТ 14657.7-82. Боксит. Методы определения содержания окиси кальция и окиси магния.

ГОСТ 21216.8-93. Сырье глинистое. Метод определения сульфат-ионов в водной вытяжке.

ГОСТ 4245-72. Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов.

ГОСТ 20851.3-93. Удобрения минеральные. Методы определения массовой доли калия.

ГОСТ 24104-2001. Весы лабораторные. Общие технические требования.

ГОСТ 1770-74. Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.

ГОСТ 29169-91. Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой.

ГОСТ 125-79. Вяжущие гипсовые. Технические условия.

ГОСТ 23789-79. Вяжущие гипсовые. Методы испытаний.

ТУ 2184-022-32496445-00. Калимагнезия.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей диссертации применены следующие термины с соответствующими определениями:

Карналлит – минерал класса галогенидов состава $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Является одним из главных минералов в калийных соляных месторождениях.

Сильвин – минерал класса галоидов, имеющий формулу хлорида калия (KCl).

Сильвинит – осадочная горная порода, состоящая из чередующихся слоев галита и сильвина ($nNaCl \cdot mKCl$) и некоторых примесей (гематит и др.).

Глазерит – минерал из группы безводных сернокислых соединений, состава $K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$, с преобладанием K_2O .

Галит – каменная соль, минерал подкласса хлоридов, кристаллическая форма хлорида натрия ($NaCl$).

Полигалит – минерал, водный сульфат калия, кальция и магния состава $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Гипс – минерал класса сульфатов, по составу дигидрат сульфата кальция с химической формулой $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

Ангидрит – минерал класса сульфатов, безводный сульфат кальция. При добавлении воды увеличивается в объеме примерно на 60% и постепенно превращается в гипс.

Политермическая кристаллизация – процесс перехода растворенной соли из водного раствора в твердую фазу с образованием кристаллов в результате снижения температуры, основанный на различии в растворимости соли при разных температурах.

Выщелачивание – перевод в раствор, как правило, водный, одного или нескольких компонентов твердого материала.

Растворение – физико-химический процесс, протекающий между твердой и жидкой фазами, характеризующийся переходом твердого вещества в раствор.

Фильтрование – процесс разделения суспензии на жидкую и твердую фазы с помощью фильтров различной конструкции, основанный на разности давлений до и после фильтровальной перегородки.

Неполная отмывка – способ, который заключается в обработке калийной руды щелоком такого состава и при такой температуре, при которых KCl растворяется только частично, а большая его часть остается в шламе.

Обогащение – операция, в результате которой повышается концентрация полезного компонента в сырье за счёт удаления максимально возможного количества пустой породы.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ААС	– атомно-абсорбционный спектрометр
АО	– акционерное общество
ВКУ	– вакуум-кристаллизационная установка
ГОСТ	– государственный стандарт
ДТА	– дифференциально-термический анализ
ЕАЭС	– Евразийский экономический союз
Ж:Т	– массовое соотношение в пульпе жидкой и твердой составляющих
ЗАО	– закрытое акционерное общество
ИК	– инфракрасная спектроскопия
ИРЛИП	– Испытательная региональная лаборатория инженерного профиля
К	– температура в градусах Кельвина
КиБМ	– Конструкционные и биохимические материалы
НАО	– некоммерческое акционерное общество
НИР	– научно-исследовательская работа
ОАО	– открытое акционерное общество
П _ф	– производительность фильтрования
ПФА	– пламенно-фотометрический анализатор
РСМА	– рентгеноспектральный микроанализ
РУ	– рудоуправление
РФА	– рентгенофазовый анализ
РЭМ	– растровый электронный микроскоп
С	– содержание компонентов
СССР	– Союз Советских Социалистических Республик
США	– Соединенные Штаты Америки
ТОО	– товарищество с ограниченной ответственностью
ТУ	– технические условия
ФЭК	– фотоэлектроколориметр
ЮКУ	– Южно-Казахстанский университет
в.ч.	– весовая часть

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследуемой темы. На мировом рынке неорганических соединений потребление калийных солей, в отличие от большинства других, неуклонно возрастает в течение нескольких десятилетий. Одним из основных направлений применения калийных солей является использование их в качестве минеральных удобрений. В условиях повышенного спроса потребление калийных удобрений в мире также непрерывно растет при недостаточных производственных мощностях [1]. Стремительный рост интереса к калийным удобрениям вызван повышением требований к качеству сельскохозяйственной продукции. 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. Калийные соли являются сырьем для производства хлоридных и сульфатных калийных удобрений. Спрос на калийные и сложные удобрения растет ежегодно как на внутреннем, так и на мировых рынках. Особенно большой интерес представляет сульфат калия как бесхлорное одностороннее удобрение и в составе сложных удобрений, которое хорошо сочетается с микроэлементами и используется для повышения урожайности сельскохозяйственных культур, особенно не переносящих избыток хлора, на всех типах почв. Часто в качестве калийных удобрений применяют измельченные природные калийные соли. Высокое содержание хлора во многих калийных удобрениях неблагоприятно влияет на рост и развитие растений, а присутствие натрия ухудшает состав почв, особенно черноземных, каштановых и солонцовых [2, 3]. Еще одно преимущество сульфата калия – присутствие в его составе серы как четвертого «макроэлемента», необходимого в значительных количествах большинству сельскохозяйственных культур; кроме того, для засоленных почв, которые представляют собой угрозу для сельского хозяйства, сульфат калия очень полезен за счет низкого солевого индекса [3].

В настоящее время назрела необходимость в производстве калийных удобрений и солей в Казахстане, основой которого является уникальная сырьевая база. В отечественных месторождениях соли залегают достаточно близко от поверхности; по опубликованным данным, недра страны хранят более 6,6 млрд. тонн калийных солей, представленных хлоридом калия в виде сильвинита, карналлита-сильвинита и полигалита [4]. Крупные месторождения калийных солей расположены в Актюбинской (Жилянское), Атырауской (Индерское) и Западно-Казахстанской (Сатимола и Челкар) областях, запасы которых относятся к числу самых крупных в мире. Разведанное месторождение Челкар еще не перешло на этап добычи и не достаточно изучено. Это достаточно сложное по структуре месторождение, представляющее 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 [5-10].

Результаты исследований казахстанских ученых свидетельствуют о высокой отзывчивости к калию кормовых и овощных культур, хлопчатника, сахарной свеклы, плодово-ягодных культур. Анализ тенденций потребления минеральных удобрений в Казахстане показывает, что преимущественное положение по поставке и использованию занимают азотные и фосфорные удобрения, а калийные удобрения применяются существенно меньше. Это связано с отсутствием в Казахстане действующих производств калийных удобрений, что является сдерживающим фактором применения калийсодержащих туков. Испытание калийных удобрений непосредственно под отзывчивые к калию культуры орошаемой зоны представляет научно-практический интерес [11]. Поэтому необходимость создания отечественного производства калийных бесхлорных удобрений на основе природных солей Западного Казахстана очевидна.

Обзор отечественных и зарубежных научных публикаций свидетельствует об отсутствии работ, связанных с изучением состава и методов переработки калийных руд месторождения Челкар. В связи с этим актуальной задачей является детальное изучение минералогического и химического состава указанных перспективных калийных руд и поиск рациональных способов переработки природных солевых систем в продукты, имеющие высокий спрос как на отечественном рынке удобрений и солей, так и за рубежом.

Цель и задачи исследования

Цель исследования. Разработка технологии получения безбалластных калийных удобрений путем переработки карналлитовых руд месторождения Челкар.

Для достижения цели поставлены следующие **задачи**:

- анализ известных методов производства калийных удобрений, выбор способа переработки природной калийной руды месторождения Челкар;
- изучение химического и минералогического составов природной калийной руды;
- изучение процессов растворения и кристаллизации калийных солей на основании диаграмм растворимости в системах K_2SO_4 - $MgSO_4$ - H_2O и KCl - $NaCl$ - H_2O ;
- исследование процессов обогащения природной руды и переработки обогащенной руды в калийное и комплексное минеральное удобрение;
- разработка технологической схемы и технологического режима получения калийных и комплексных бесхлорных удобрений из карналлитовой руды месторождения Челкар.

Объект исследования. Калийная руда месторождения Челкар.

Предмет исследования. Переработка природной карналлитовой руды в калийные соли и удобрения.

Методы исследования. Для выполнения основных задач, поставленных в исследовании, использованы химические и инструментальные методы исследования и анализа. Отмывку калийной руды от солей натрия осуществляли методом неполного растворения. Определение оптимальных условий отмывки руды изучали путем двух- и трехкратной промывки маточным раствором. Содержание калия и натрия в изучаемых системах определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрометра Квант-2 и пламенно-фотометрического анализатора ПФА-378. Анализ сырья и продуктов выполнен методами спектрального микроскопического, рентгенографического, дифференциально-термического и ИК-спектроскопического исследований. Рентгенографический полуколичественный анализ проб твердых фаз проводился на аппарате D8 Advance (Bruker), обработка полученных данных дифрактограмм и расчет межплоскостных расстояний проводились с помощью программного обеспечения EVA. Седиментационный анализ нерастворимого остатка выполнен с помощью фотоседиментометра ФСК-6. Суммарная стандартная неопределенность измерения содержания K_2O и Na_2O в жидкой и твердой фазах рассчитана по двум параллельным измерениям пробы с учетом неопределенности взвешивания пробы, калибровки и измерения на пламенном фотометре и спектрометре. Статистическая обработка экспериментальных данных осуществлена в программе Statistica 10, значимость коэффициентов регрессии определена путем расчета t -критерия Стьюдента.

Связь с планом научно-исследовательских работ. Работа выполнялась в соответствии с планом научно-исследовательских работ кафедры «Химическая технология неорганических веществ» Южно-Казахстанского университета имени М. Ауэзова по госбюджетным НИР на 2016-2020 гг. Б-16-02-03 «Исследования по созданию альтернативно-инновационных технологий обогащения сырья и получения продуктов синтеза неорганических соединений из природных рудно-минеральных ресурсов и техногенных отходов различных отраслей промышленности» и на 2021-2025 гг. Б-21-03-02 «Разработка новых перспективных технологий и усовершенствование традиционных технологий получения неорганических продуктов, экологически безопасных удобрений и стимуляторов роста растений на основе минерального сырья и техногенных отходов».

Научная новизна исследования:

– определен химический и минералогический состав изучаемой природной соли месторождения Челкар, на основании которого установлено, что в составе преобладают калийные минералы - карналлит и глазерит, присутствуют также нерастворимый гипс и примесный галит;

– установлен оптимальный режим отмывки калийной руды от солей натрия в течение 20 минут при массовом соотношении вода/соль, равном 1/2, при котором достигается максимальная степень обогащения руды с минимальными потерями калия с промывной водой и с минимальным вводом воды в процесс;

- статистической обработкой экспериментальных данных обогащения руды по калию определена статистическая значимость коэффициентов уравнения регрессии, описывающего процесс, путем расчета t -критерия Стьюдента для уравнений с корреляционным коэффициентом, близким к 1. Уравнения могут быть использованы для оперирования процессом обогащения калийной руды и прогноза данных зависимостей в различных условиях процесса;

- исследована кинетика азотнокислотного разложения обогащенной карналлитовой руды; установлено, что равновесие по калию и магнию в жидкой и твердой фазах азотнокислотной суспензии достигается к 30 минутам разложения. Термодинамическим анализом реакции сульфата калия с азотной кислотой определены значения энергии Гиббса, близкие к нулю, что характеризует состояние системы как близкое к равновесному и не говорит о термодинамическом запрете реакции. Для сульфата магния обоснована возможность протекания реакции с растворением небольшой части магниевой соли вплоть до установления равновесия в системе по магнию;

- определен порядок протекающих реакций методом Вант-Гоффа. Рассчитанное значение энергии активации реакции взаимодействия сульфата калия с азотной кислотой, равное 41,37 кДж/моль характеризует внутренне-кинетическую область протекания процесса, на основании чего выбрана температура разложения обогащенной руды 50°C; установлены оптимальные параметры разложения: время процесса 30 минут, концентрация азотной кислоты – 20%.

Основные положения, выносимые на защиту:

- химический и минералогический состав карналлитовой руды месторождения Челкар; обогащение природной руды по калию методом неполного растворения;

- математическая обработка экспериментальных данных по отмывке сырья от хлорида натрия, определение значимых коэффициентов уравнений регрессии;

- кинетика азотнокислотного разложения обогащенной карналлитовой руды месторождения Челкар; расчет энергии Гиббса взаимодействия сульфатов калия и магния с азотной кислотой;

- фильтрующие свойства нерастворимого остатка и режим отмывки гипса в процессе разложения отмытой калийной руды раствором азотной кислоты; испытания гипса на соответствие его нормально твердеющему гипсовому вяжущему;

- процессы растворения и кристаллизации калийных и калийно-магниевых солей для получения водорастворимого бесхлорного безбалластного удобрения;

- технология переработки карналлитовой руды месторождения Челкар в калийные и калийно-азотно-магниевого удобрения.

Практическая значимость работы:

- на основании результатов исследования разработана технология переработки карналлитовой руды месторождения Челкар в калийные и калийно-азотно-магниевые водорастворимые бесхлорные удобрения: установлен оптимальный режим обогащения калийной руды, азотнокислотного разложения обогащенной руды, обеспечивающий полное извлечение калия в жидкую фазу, и кристаллизации солей из азотнокислого раствора;

- предложен эффективный режим фильтрования суспензии, полученной разложением отмытой калийной руды азотной кислотой, с целью получения крупных хорошо фильтрующих кристаллов гипса и для ввода минимального количества воды на его отмывку; полученный гипс успешно прошел испытания на соответствие его нормально твердеющему гипсовому вяжущему (индекс Б) марки Г-2 Б, который может быть использован как вяжущее в строительной индустрии. Преимуществом полученного гипса является его экологичность за счет отсутствия в его составе примесей;

- разработана технологическая схема производства калийных и калийно-магниевых удобрений и определены расходные коэффициенты по сырью; на предлагаемую технологию получен патент на полезную модель «Способ переработки калийных руд с получением сульфата калия»;

- преимуществом разработанной технологии является отсутствие твердых и жидких отходов производства, возможность комплексного использования всех компонентов природной калийной соли. Схема является гибкой и может быть трансформирована для получения только одного вида азотно-калийного водорастворимого удобрения. Разработанная технология может служить основой для создания проекта производства калийных и калийно-магниевых удобрений из карналлитовой руды месторождения Челкар, которое в Казахстане отсутствует.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных новых научных данных обеспечена расчетом суммарной стандартной неопределенности измерений содержания компонентов калия и магния в составе природной соли, в продуктах ее переработки и готовых продуктах, а также применением для исследований инструментальных методов исследования и анализа и современных аналитических приборов.

Предлагаемая технология переработки карналлитовой руды прошла апробацию в процессе лабораторных испытаний в Испытательной региональной лаборатории инженерного профиля «Конструкционные и биохимические материалы» в ЮКУ имени М. Ауэзова, которые показали воспроизводимость экспериментальных научных данных. На основании установленных оптимальных параметров производства, разработанной технологической схемы переработки и определенных расходных коэффициентов по сырью рассчитан материальный баланс разложения обогащенной калийной руды. Результаты исследования доложены на международных научно-практических конференциях «International Conference of Industrial Technologies and Engineering» и «Ауэзовские чтения».

Публикации по теме диссертации. По теме диссертации опубликовано 10 работ, 3 из которых изданы в журналах, рекомендуемых Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан; 1 - в журнале, входящем в международную базу данных Scopus; 3 - в трудах международных научно-практических конференциях; 3 – в других научных изданиях; получен 1 патент на полезную модель.

Структура и объем диссертации. Работа изложена на 105 страницах машинописного текста, состоит из введения, 5 разделов, заключения и 7 приложений. Содержит 42 рисунка, 27 таблиц и список использованной литературы, включающий 104 наименования.

1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1 Современное состояние производства калийных удобрений

В условиях роста численности населения планеты и ограниченности территорий пахотных земель человечество заинтересовано в повышении урожайности для обеспечения продовольственной безопасности. В ближайшие годы спрос на калий будет расти, так как к 2050 г. сельское хозяйство столкнется с проблемами обеспечения продуктами питания около десяти миллиардов человек (рисунок 1.1) [12].

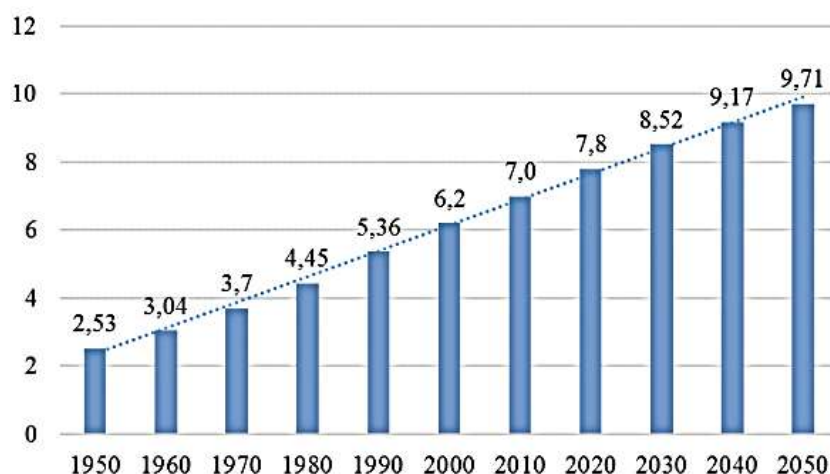


Рисунок 1.1 – Динамика численности мирового населения, млрд. чел.

Примечание – Составлено по источнику [12]

Исследования показывают, что достигнуть максимальной урожайности и получить продукцию высокого качества можно только путем обеспечения растений всеми необходимыми элементами в требуемых количествах. Задача расширенного воспроизводства продуктов питания уже давно решается применением в сельском хозяйстве минеральных удобрений. В самых больших количествах производятся и используются соединения фосфора, калия и азота. Применение калийных удобрений наравне с фосфорными и азотными является необходимым условием устойчивых урожаев сельскохозяйственных культур и служит одним из основных показателей развития агрокультуры в каждой стране [10, с. 211].

Калий играет важную роль в регулировании жизненных процессов растений, он способствует улучшению обмена веществ и качества плодов [2, с. 9]. При ежегодном росте посевов таких овощных культур, картофель, свекла, соя, кукуруза, капуста, а также гречиха и подсолнечник, потребность их в калие также возрастает. При эффективном калийном питании повышаются крахмалистость и вкусовые качества картофеля, сахаристость корнеплодов сахарной свёклы, накопление жира в семенах масличных культур. При недостатке калия задерживается синтез белка и накапливается небелковый азот.

Использование калийных удобрений на почвах, загрязненных радионуклидами, снижает транслокацию радиоцезия в растения [13]. Помимо удобрительных солей, калийные соли также применяют для получения моющих средств и реактивов, таких как едкий кали, поташ, бертолетова соль, цианистый калий, бромид калия [4]. Необыкновенно действенными калийные удобрения являются при применении на торфянистых, пойменных, супесчаных, и легких суглинистых почвах [14, 15]. Калийные удобрения подразделяются на:

- сырые калийные соли - размолотые природные водорастворимые калийные минералы из концентрированных пластов месторождений; наиболее распространены водорастворимые сильвинит, каинит;
- концентрированные калийные удобрения - продукты промышленной переработки сырых солей (хлорид калия, калимагнезия, калимаг и цементная пыль);
- калийные соли - продукты, получаемые смешением природных солей, содержащих калий и натрий и концентрированных солей калия; такие смеси требуются для культур, нуждающихся также в натрии.

Применение калийных удобрений хлоридного типа замедляет рост и развитие растений, а присутствующий в сильвините натрий существенно ухудшает физико-химические свойства почв, особенно черноземных, каштановых и солонцовых [3]. В этой связи большее преимущество имеет сульфат калия как бесхлорное удобрение, применимое на всех типах почв для ценных чувствительных к хлору культур. Кроме того, сульфат калия содержит еще один питательный макроэлемент – серу, находящуюся в водорастворимой форме, а польза применения бесхлорного сульфата калия на засоленных почвах связана с низким солевым индексом этого удобрения.

Чистый сульфат калия представляет водорастворимое калийное удобрение, содержащее 45-52% K_2O в виде мелкокристаллического несслеживающегося порошок белого цвета с желтым или серым оттенком. В отличие от хлоридных удобрений, сульфат калия обеспечивает прибавки урожая винограда, гречихи, табака и других хлорофобных культур. Содержащаяся в нем сера также положительно влияет на крестоцветные, бобовые и некоторые другие культуры. Для картофеля наилучшее калийное удобрение – сульфат калия; хлорсодержащие удобрения вызывают физиологические заболевания, внешние признаки которых – почернение стебля и листьев [16].

Производство минеральных удобрений вносит значительный вклад в оборот химической промышленности. Авторы [17] приводят показатели, характеризующие быстрый рост предложения по отношению к спросу на калийные удобрения в течение последних лет (таблица 1.1) [17].

Таблица 1.1 – Показатели предложения на мировом рынке калийных удобрений, млн. тонн

Год	Спрос	Предложение	Баланс
2017	41,5	46,3	4,8
2018	42,5	48,8	6,3
2019	43,3	51,1	7,8
Примечание – Составлено по источнику [17]			

Мировые продажи удобрений составляют 190 млн. тонн (в том числе питательных макроэлементов - около 252 млн. тонн), экспорт – 59 млн. тонн. В отличие от других, рынок калийного удобрения стабильно развивается уже несколько десятилетий. Потребление калийных удобрений в мире варьирует в пределах 45-52 млн. тонн KCl или 28,4-32,9 млн. тонн K₂O. Средний темп прироста спроса по калийным удобрениям в 2017-18 гг. составил 1,7%, в 2018-19 гг. - 1,8%, 2019-2020 г. – 2,1% соответственно (таблица 1.2) [18, 19].

Таблица 1.2 – Показатели мирового потребления минеральных удобрений, млн. тонн питательных веществ

Период	Всего	В том числе:		
		Азотные	Фосфорные	Калийные
2019/20	189,9	106,7	47,1	36,1
2020/21	193,6	108,4	48,6	36,6
Изменение 2019/20, %	1,7	2,8	2,6	2,7
Изменение 2020/21, %	1,9	1,6	3,2	1,4
Примечание – Составлено по источнику [17]				

К основным тенденциям мирового рынка минеральных удобрений можно отнести прогноз роста производственных мощностей калийных удобрений с 59,9 млн. тонн в 2018 г. до 67,8 млн. тонн в 2023 г., которые предполагается внедрить на предприятиях России, Беларуси, Северной Америки и Западной Азии. Основными производителями минеральных удобрений являются компании «Agrium», «The Mosaic Company», «Potash Corporation of Saskatchewan» (Канада), «Yara International», «Israel Chemicals» (Израиль), «Uralkali PJSC» (Россия), «BASF», «CF Industries», «K+S», «SAFCO» (Саудовская Аравия). В 2019 году компания «Беларуськалий» занимала 4 место в рейтинге как поставщик 1/7 мирового объема калийных удобрений в более, чем 70 стран. Основными экспортёрами калийных удобрений являются Россия (14,0% в объеме мировых продаж в стоимостном выражении в 2019 г.), Китай (13,5%), Канада (9,4%), Марокко (7,1%). В производстве калийных удобрений в рамках ЕАЭС отмечается конкуренция России и Беларуси [18, с. 180].

Мировой рынок калийных удобрений восстанавливается третий год подряд. По состоянию на начало 2019 года его стоимость достигла 8 млрд. долларов США. Прогнозируется тенденция дальнейшего умеренного роста

рынка калийных удобрений в мире в среднем на 4%, а в некоторых странах, таких как Китай, Индия, Бразилия, рост может превысить 5%. Следовательно, ежегодно потребность будет возрастать на 1,5 млн. тонн калийных удобрений, что равнозначно пуску в эксплуатацию среднего калийного рудника. К 2024 году рыночная стоимость может достичь 11 млрд. долларов за счет бурного развития сельского хозяйства в Азиатско-Тихоокеанском регионе, который станет основным рынком сбыта калийных удобрений в ближайшие годы [20].

Для удовлетворения постоянно растущего спроса на калийные удобрения при ограниченном предложении производители вынуждены работать на пределе мощностей. С каждым новым урожаем пахотные земли все более истощаются, плодородие снижается, и выправить эту ситуацию только за счет внесения новых доз удобрений [1, с. 77].

При наличии в недрах Казахстана огромных разведанных запасов калийных руд, производство в стране калийных солей и удобрений, спрос на которые непрерывно растет, до сих пор отсутствует. Обеспечение потребности сельхозпроизводителей в калийных и сложных минеральных удобрениях осуществляется за счет импорта из Российской Федерации и Республики Беларусь [21]. Поэтому уже давно назрела необходимость организации собственного производства калийных удобрений в Казахстане. Для осуществления данного проекта необходимо проведение комплекса научных исследований переработки природных калийно-магниевых солей Прикаспийской впадины, в том числе руд крупнейшего месторождения Челкар.

1.2 Характеристика мировых запасов калийного сырья

В земной коре калий является одним из самых распространенных петроэлементов, кларк его – 2,4%. Общий мировой разведанный запас калийных руд и садовых солей соляных озер, имеющих промышленную значимость, составляет более 40 млрд. тонн K_2O . Приповерхностные породы включают основные группы калийных минералов: алюмосиликатные и галогенные и сульфатные. Более распространена алюмосиликатная группа, однако ее слагают труднорастворимые минералы; а калийные руды группы галогенных и сульфатных минералов отличаются хорошей растворимостью и составляют основную сырьевую базу для производства калийных удобрений [4].

Солевые отложения в садовых соляных бассейнах определяются галогенезом. Три вида галогенеза - хлоридный, сульфатный и содовый или карбонатный - соответствуют слоям, содержащим соответствующие соли. В таких бассейнах галит ($NaCl$) присутствует в виде прослоев во всех ассоциациях. Сильвин (KCl) также присутствует во всех галогенных отложениях, однако наиболее распространен в хлоридной и сульфатно-хлоридной группах. Комплексы солесодержащих пород называют эвапоритами. Наиболее распространены галитсодержащие, менее – калийно-магниевого руды, намного реже встречаются содовые осадочные породы. Породы, включающие толщи гипса, галита и сильвина, отличаются красным цветом [22].

Месторождения калийных солей характеризуются внутренним ритмичным строением. Как правило, в основании ритмов залегают гипс-ангидритовые слои, выше переходящие в горизонты галита, далее сменяемого карналлитом ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Соленосные формации могут слагать толщи до 700 м и более. Калийные соли занимают часть от галитовых толщ и встречаются либо в виде маломощных (0.5-1.5 м) прослоев и линз, либо одного или нескольких мощных (до 25 м) пластов. Под действием литостатического или тектонического давления соляная залежь начинает «течь», передвигаясь в зону с меньшим давлением и формирует при этом причудливые складки нагнетания. Там, где мощность вышележащих отложений небольшая, соль может прорывать их и выдавливаться вверх, формируя соляные купола (диапиры) [22].

Выделяются четыре типа месторождений солей: рассолы соленосных озер (рапа), т.е. гидроминеральное сырье; рассолы подземных вод (подземное гидроминеральное сырье); соли современной садки; древние соли.

Залежи калийных солей образовались в результате высыхания огромных морских бассейнов. Их сложно транспортировать, поэтому производство калийных удобрений обычно организуют в районах месторождений соляного сырья. Эти месторождения расположены прежде всего в Канаде, России, Германии, Беларуси, а также во Франции, США, Израиле, Италии, Польше, Англии, Украине, Казахстане. Среди них наиболее распространенными минералами являются сильвин KCl - 63,1%, сильвинит $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ - 12-15%, карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 16,9%, каинит $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - 18,9%, лангбейнит $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ - 22,7%, полигалит $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 16%, причем в чистом виде эти залежи минералов в природе не встречаются, в слоях пород содержатся примеси таких солей, как гипс, карбонаты, глинистые частицы. И лишь небольшая часть калийсодержащих минералов имеет промышленное значение. В настоящее время около 80% калия добывают шахтным способом (Россия, Канада, Беларусь, Германия), 8% - методом подземного растворения водой соляных залежей (Канада, США), 12% - выпариванием из воды соляных озер и Мертвого моря (Израиль, Иордания, Чили, Китай). Все калийные удобрения хорошо растворимы в воде, поэтому их транспортируют в водонепроницаемой упаковке [15; 16].

Особенностью структуры калийной отрасли является самая высокая консолидированность в мире, поскольку девять компаний контролируют 90% выпуска калийных удобрений. Это связано с максимальной (по сравнению с фосфатными рудами) страновой концентрацией месторождений калийных руд всего в 13 странах. При этом на долю только трех стран приходится 81,8% разведанных запасов калийного сырья, в т.ч. 51% в Канаде, 21% в России и 9% в Беларуси [10, с. 209]. В Канаде они расположены главным образом в провинции Саскачеван, в России - в Верхнекамском бассейне (Березники и Соликамск Пермского края), в Беларуси - на Старобинском месторождении (Солигорск Минской области).

Более 1 млн. тонн калийных удобрений (в пересчете на 100% K_2O) выпускают Германия, Китай, Израиль и Иордания, причем две последние страны выпаривают калийное сырье из рассола Мертвого моря. Все вышеуказанные лидеры по запасам калийных солей являются крупнейшими экспортерами на мировом рынке [23]. Китай и Индия – два крупнейших в мире потребителя калия. Особенности расположения мощностей по производству удобрений обуславливают их движение на мировом рынке. Так, если азотных удобрений экспортируется в среднем около 25-40% от мирового производства, фосфорных - 35-50%, то калийных - до 80%. В пересчете на 100% питательного вещества доля калийных удобрений в мировом экспорте удобрений составляет 60%, как утверждает статистика [5].

Канада является мировым лидером по производству калийных удобрений. Общие запасы калийных солей Канады оцениваются в 14-15 млрд. тонн K_2O , из них подтвержденные составляют 4-4,5 млрд. тонн со средним содержанием K_2O в руде 25% [24]. В начале 2018 года компании «Agrium» и «Potash Corporation» из Саскачевана объединились, сформировав холдинг «Nutrien», стоимость которого оценивается примерно в 36 млрд. долларов.

Калийное сырье Саскачевана представлено в основном сильвином и карналлитом. Содержание K_2O колеблется от 10 до 36%, составляя в среднем 25%, а нерастворимый в воде остаток (н.о.) – от долей до 8% [25]. Северные и южные месторождения разделены «гибридным» месторождением руд, добыча которых в настоящее время экономически невыгодна с использованием современных методов добычи. Требуются новые технологии, позволяющие извлекать и производить этот «гибридный» слой [26]. Основная доля калийных удобрений, производимых в Саскачеване, идет на экспорт. США – главный потребитель с 52% от общего количества, еще 43% идет на зарубежные рынки и только 5% используется в Канаде [27].

Россия по запасам руды и годовому выпуску уступает лишь Канаде. Общий запас калийных солей составляет более 19 млрд. тонн K_2O , из них 3,6 млрд. тонн относятся к подтвержденным. В настоящее время единственным горнопромышленным районом является Верхнекамский калиеносный бассейн площадью около 3,5 тыс. км² [28-30]. Здесь добываются калийные, магниевые, натриевые соли. Верхняя часть пласта представлена карналлитом с примесью $NaCl$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, глины с содержанием K_2O - до 17% (10-25%). Карналлит имеет пеструю окраску в зависимости от доли примеси Fe_2O_3 (железного блеска) от сочетания желтого, оранжевого, бурого и красного цветов. Ниже карналлита залегает мощный пласт сильвинита, содержащий хлориды калия и натрия в различных соотношениях [5].

ОАО «Уралкалий» разрабатывает данное месторождение, покрывая 97% калийных солей в России или около 20% мирового рынка. Компания эффективно ведет деятельность по всей цепочке создания стоимости - от добычи калийной руды до поставок готовой продукции потребителям по всему миру. Основными продуктами являются розовый и белый хлористый калий. Содержание KCl составляет более 95% [31].

География продаж Уралкалия насчитывает более 40 стран. Экспортные продажи Уралкалий осуществляет через международных трейдеров – ЗАО «Белорусская калийная компания» и «Уралкалий-Трейдинг СА» [1, с. 76].

Производство калийных удобрений в Республике Беларусь основано на калийном сырье Старобинского месторождения. Основным объектом эксплуатации является третий горизонт, залегающий на глубине 450-1000 м и имеющий мощность до 20 м. Мощность продуктивного пласта в разрезе этого горизонта составляет 4-5,5 м. Среднее содержание KCl в этих слоях колеблется от 30 до 45%. Второй калийный горизонт залегаёт на глубинах 360–700 м и имеет мощность 1,3-2,8 м. Разрез горизонта состоит из двух сильвинитовых слоев; содержание KCl в них в среднем составляет 11-34%. Месторождение разрабатывается четырьмя рудоуправлениями – РУ ОАО «Беларуськалий». На четырех шахтных полях этих рудоуправлений балансовые запасы сырых калийных солей категорий А+В+С_j составляют 2,7 млрд. тонн. В настоящее время Республика Беларусь полностью обеспечивает свои потребности в калийных удобрениях, 60% экспортирует, в том числе более 80% в страны дальнего зарубежья [32].

Российские ученые провели сравнительный анализ минерального состава калийных пород месторождений Республики Беларусь и России, который показал, что Старобинское месторождение характеризуется хлоридными соединениями, тогда как Калужское и Стебниковское – сульфатными солями. В Березниковском и других Российских породах преобладают смешанные руды, отличающиеся наличием хорошо растворимых калийных солей [33].

Китай занимает четвертое место в мире по объему производства калийных удобрений, которое в последние годы составляет 5,5 млн. тонн в год. В то же время Китай является одним из крупнейших потребителей калия в мире. В настоящее время страна потребляет почти 20% от мирового объема поташа. Поэтому наряду с собственным производством Китай остается ведущим импортером калийных удобрений [20]. Производство поташа немецкими компаниями в 2018 году выросло на 200 тыс. тонн и составило 2,9 млн. тонн, что ставит Германию на пятое место в рейтинге стран-производителей калийных удобрений.

В настоящее время на мировом рынке возрастает конкуренция в выпуске калийных удобрений, готовится ввод в эксплуатацию новых горно-обогатительных комбинатов, что приведет к значительному росту мировых мощностей по выпуску хлорида калия. Следует отметить, что большая часть прироста новых мощностей калийных удобрений планируется за пределами российско-белорусской и канадской диполи, контролирующей ныне 2/3 мирового производства хлорида калия, а именно, наращивается производство в странах-импортерах калийных удобрений, в том числе в Китае, Бразилии, Индии и Иране [10, с. 213].

1.3 Анализ разведанных запасов Казахстанских месторождений калийных руд

Производство минеральных удобрений в Казахстане составляет 20% от общего выпуска продукции химической промышленности, являясь наиболее конкурентоспособным сектором экономики на внутреннем и внешнем рынках. Наличие калийных удобрений на рынке, несмотря на их эффективный вклад в развитие сельскохозяйственной культуры, все еще остается минимальным [34, 35].

В стране к калиеносным регионам относятся Прикаспийская впадина, Актюбинское Приуралье и калиеносный бассейн полуострова Бузачи, расположенные в западной части Казахстана. Запасы калийных руд составляют около 6 млрд. тонн и представлены четырьмя крупнейшими месторождениями: Жилинское, Сатимолла, Индерское и Челкар (рисунок 1.2). Состав указанных солей имеет преимущественно хлоридный характер, пласты выявлены в оводовых частях многих соляных куполов практически на всей территории впадины. Наиболее изучены купола «Индер», «Челкар» и «Сатимолла» [36].

Особенностью галогенной формации Прикаспийской впадины является наличие залежей бора, сформировавшихся за счет попадания в соляной бассейн вулканических борсодержащих продуктов и выпадения в осадок сульфатов кальция и магния [37].



Рисунок 1.2 – Наличие калийного сырья в Казахстане

Примечание – Составлено по источнику [38]

Учеными [39] проведена оценка ресурсов калия, магния и бора в недрах Прикаспийской впадины; детально изучены особенности строения залежей соляных массивов Сатимолла, Челкар и Индер, связанных единым распространением и взаимозависимой морфологией. Установлено зональное распределение залежей указанных соляных массивов Центральной калийно-борной провинции. В геологическом строении структуры выделяются две толщи: соляная и сульфатная.

Соляная толща состоит из нижней галитовой, продуктивной и верхней галитовой зон. Нижняя галитовая зона представлена каменной солью с прослойками гипса или ангидрита. В продуктивной зоне выделяются пласты

калийно-магниевых солей с бороносными слоями, разделенными каменной солью. Основными породообразующими калийными минералами зоны являются карналлит, сильвин, сильвинит, полигалит, кизерит, каинит и лангбейнит. В основании зоны залегают горизонты бороносных солей. Верхняя галитовая зона складывается каменной солью с ангидритовой прослойкой и мощными пластами сильвинита и карналлит-галитовых пород.

В местах выхода на купола соляного зеркала калийных, калийно-магниевых и борно-калийных солей образовалась мощная сульфатная толща. Она сложена гипсовой и глинисто-гипсовой породами. Наибольшее распространение имеют гипсы, образовавшиеся за счет гидратации ангидритов. Мощность пород сульфатной толщи колеблется от 15 до 151 метра [39, с. 28].

Калийно-борное месторождение Сатимолы расположено в Западно-Казахстанской области, в Базаршоланском сельском округе Акжайыкского района. Солевые отложения залегают на глубине 340–350 м. Изученные калийные залежи в основном вытянуты вдоль длинной оси купола с юго-востока на северо-запад. В продольном разрезе с преимущественным падением на северо-восток калийные соли слагают крылья осложненных брахиантиклинальных складок. Всего на куполе Сатимолы изучены три участка, 269 рудных тел, из них 184 относятся к калиепроявлениям, характеризующимся одним - двумя пересечениями. Калийно-магниевые соли месторождения Сатимолы, по данным [40], представлены сильвинитовыми, полигалитовыми, кизеритовыми, каинитовыми, лангбейнитовыми и карналлитовыми породами. Калийные залежи протягиваются до 6 км, мощность колеблется от 2 м до 35 м, на некоторых частях месторождения еще больше.

Изучение минералогии калийных солей по зонам кристаллизации пород показало, что наиболее распространенным калийным минералом на куполе Сатимолы является сильвин и полигалит. Компания, которая занимается освоением данного месторождения, еще не перешла в практическую плоскость. Разведочный этап завершен, но в связи со сменой акционеров и перекупкой китайскими компаниями, переход на этап добычи буксует [6].

Жилинское месторождение расположено в юго-западной части Актюбинского Приуралья и удалено от юго-восточной окраины г. Актобе на расстояние 5-10 км. Прогнозные запасы калийных солей оцениваются в 500-600 млн. тонн сырой руды. Полигалитовые породы состоят в основном из полигалита (65%) и галита (27%) с незначительной примесью сильвинита, ангидрита, кизерита и кальцита. Породы обладают тонкозернистой структурой. Полигалитовые залежи нижнего горизонта в виде пластов и линз залегают на глубине 235-770 м и образуют три пачки, разделенные толщей каменной соли с прослоями ангидрита и других пород. Верхний горизонт калийных солей представлен сильвинитами и сильвинито-карналлитами, отделен от полигалитового горизонта толщей каменной соли [41-43].

Индерское месторождение расположено в 15 км от поселка Индерборский, в 150 км к северу от города Атырау. Морские и континентальные галогенные месторождения Индера относятся к экзогенным

осадочным месторождениям. Аналогичными являются месторождения Сатимолы и Челкар. Разведанные запасы составляют 700 млн. тонн.

Месторождение калийных руд Челкар – это соляной купол с большим разнообразием минералов, его глубина и площадь имеет значительные размеры. Сводная часть поднятия оконтурена на площади не менее 650 км² и имеет продолговатую форму. Буровыми скважинами вскрыты промышленные пласты калийно-магниевых солей с попутной борной минерализацией на глубинах 300-1000 метров в соляных породах пермского возраста (кунгурский ярус) [44].

Месторождение находится в 98 километрах к юго-востоку от Уральска и около 160 километрах к северу от другого месторождения – Сатимолы и охватывает площадь около 779 квадратных километров (рисунок 1.3) [5]. В орографическом отношении территория расположена в северной части Прикаспийской низменности и относится к типичной степной зоне, со всеми присущими ей признаками. Рельеф Челкарского поднятия имеет асимметричное строение. Наибольшие высоты поверхности поднятия располагаются в северной его части. К югу его поверхность постепенно понижается и незаметно сливается с равнинными степными пространствами.



Рисунок 1.3 – Территория добычи калийных солей в Казахстане

Примечание – Составлено по источнику [45]

В районе озера купол наиболее отчетливо вырисовывается в рельефе в виде грядово-холмистой возвышенности, обрамляющей озеро с юга. К югу, востоку и западу рельеф постепенно выполаживается и переходит в равнину. Котловина озера Челкар является межкупольным компенсационным прогибом. Вода в озере, с нормальной отметкой уровня +16,7 м, слабоминерализованная. Его водная поверхность занимает около 200 км² при протяженности с севера на юг более 18 км и при ширине 15 км. Глубина в отдельных местах достигает 13,5 м. В 50-60-х годах прошлого века геолого-разведывательные работы на

этом месторождении были проведены в условиях единого экономического пространства СССР.

Выявленные в составе соляной толщи Челкарской соляно-купольной структуры богатые бороносные породы, пласты высококачественных сильвинитов, а также карналлитовых и почти мономинеральных бишофитовых пород, выдвинули Челкарское поднятие в ряд весьма перспективных объектов комплексного галургического сырья. Из соляных минералов, известных в соляной толще Челкарского поднятия, главными являются галит, ангидрит, сильвин, карналлит, кизерит, бишофит; из группы боратов - борацит, имеющий особенно широкое распространение, а также калиборит, сульфоборит, хильгардит, джинорит, преображенскит, гидроборацит. Буровыми скважинами в соляной толще Челкарского поднятия вскрыт разнообразный комплекс пород, среди которого основными являются каменная соль, ангидритовая порода, сильвинит, карналлитовая, кизеритовая и бишофитовая порода. Здесь же встречены крупные скопления боратов, приуроченные, главным образом, к каменной соли, кизеритовой породе, ангидритовой породе и реже к сильвиниту. Следует отметить, что встречаются различные переходные породы - сильвинит-карналлитовая, галит-карналлитовая, галит-карналлит-бишофитовая и т.п., представляющие собой послойное чередование карналлитовой, бишофитовой и других пород.

Как уже отмечалось, на площади поднятия в процессе изучения было пробурено всего более 600 скважин глубиной до 1200 м. Тем не менее, фактического материала, на котором может основываться построение для получения представления о геологическом строении Челкарского поднятия, условиях залегания слагающих его соляных пород, минералогическом составе и качестве калиеносных и бороносных горизонтов, остается недостаточно [46].

На сегодняшний день компания ТОО «Батыс Калий» работает над промышленным освоением данного месторождения. Компания «Kazakhstan Potash Corporation», владеющая в Казахстане правами недропользования на три калийных месторождения – Жилинское, Челкар и Сатимола, – также намерена развивать производство калийных удобрений. С 2011 года «Kazakhstan Potash Corporation» инвестировала в Казахстан 631,6 млн. долларов. Учитывая срок жизнедеятельности проектов и ситуацию на мировом рынке калийных удобрений, инвесторы рассчитывают, что бизнес будет достаточно устойчивым. В 2016 году объем импорта калийных удобрений в Казахстане составил 14 млн. долларов.

Беларусь оказывает помощь Казахстану в освоении данных месторождений. Об этом было заявлено на открытии белорусско-казахстанского экономического форума в Минске. Кроме масштабного проекта по освоению месторождений калийных солей, в различных стадиях проработки находятся около 30 совместных белорусско-казахстанских проектов, в том числе по созданию производств карьерной и сельскохозяйственной техники, продукции пищевой промышленности [47].

Одним из основных минералов Челкарской руды является карналлит. Карналлит - сложный водный хлорид магния и калия, который определяется формулой $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и является одним из главных породообразующих минералов калийных солей. Он представляет собой белый кристаллический продукт с розоватым или сероватым оттенком, негорюч, пожаро- и взрывобезопасен. В природе обычно встречается в зернистых массах в смеси с галитом и образует волокнистые агрегаты. Твёрдость по Моосу по шкале 2,5; плотность 1600 кг/м³. Хрупкий, легко растворяется в воде, на вкус горько-солёный, яркий, жгучий. При растворении в воде хрустит и образует выделение пузырьков газа. Присутствие данного минерала делает пламя фиолетового цвета [48, 49].

Карналлит прославился тем, что содержит больше всего калия в сравнении с другими породами и отлично подходит в случае, когда требуется получение калийной соли. Это продукт горнодобывающей и перерабатывающей промышленности. Относится карналлит к минеральной группе галогенидов и подклассу хлоридов (что видно из формулы). Минеральное соединение содержит: калия – около 14%; магния – приблизительно 8,7%; хлора – в большом количестве (38,8%); влаги – около 38%. Процент влажности указывает на повышенную гигроскопичность, т.е. способность вбирать в себя большое количество влаги из окружающей среды. Карналлитовая руда добывается из природных солёных бассейнов, она остается после их высыхания залежами.

Карналлит нашёл применение в разных производственных областях. В первую очередь, из него производят калийные и магнийсодержащие удобрения, которые применяются для различных грунтов, культур, в зависимости от биологических требований выращиваемых растений и климатических условий. Известковые магнийсодержащие удобрения бесценны для мелиорации грунта с кислым составом, также магний важен для обогащения песчаных и супесчаных почв. Из карналлитовой руды с пользой применяются некоторые составляющие части (магnezия, хлорид магния) для получения строительных материалов, цементных смесей. Соли магния и калия, которыми богат карналлит, широко используются в медицине. Широкую востребованность минерал нашёл в химической промышленности, минеральные частицы добавляют в средства по очистке ковров, шерсти и тканей, используют при отбеливании, в производстве мыла, фотографии, парфюмерии, а также лакокрасочной промышленности. Металлический магний, получаемый после переработки карналлита, нашёл отдельное применение в выпуске алюминиевых сплавов, в автомобилестроении и авиационной промышленности. Производственные отходы с ним тоже идут на производство технической соли [50].

1.4 Методы переработки природных калийных солей

Обогатимость калийных руд в значительной степени зависит от содержания и состава присутствующих в них глинистых примесей. В принципе имеется два промышленных метода получения калийных солей: флотационный

и галургический [51]. Получение хлорида калия флотационным обогащением калийных руд основано на разделении водорастворимых минералов руды с разной смачиваемостью в среде насыщенного солевого раствора, при этом пенным продуктом является, как правило, сильвин или другие калийные минералы [52].

Основными стадиями обогащения являются: сухое и мокрое измельчение руды; «оттирка» глинистых примесей от частиц руды в специальных мешалках и отделение их в гидроциклонах; обработка солевой пульпы реагентами - депрессорами для подавления вспенивания шламов и сорбции флотореагентов на поверхности глинистых частиц; обработка солевой пульпы реагентами флотации, которые подают в специальные мешалки и непосредственно во флотомашину [2, с. 268; 53]. Изучен механизм действия длинноцепочных флотореагентов аминов, коллекторов в насыщенном рассоле, который обеспечивает хорошую флотацию хлорида калия [54].

Наиболее широко распространен галургический метод разделения природных калийных солей, основанный на различной растворимости солей при различных температурах. Существуют способы полного и неполного растворения. Известные методы переработки карналлита основаны на большей растворимости хлорида магния по сравнению с хлоридом калия, что видно на диаграмме растворимости в системе $KCl-MgCl_2-H_2O$ при 10 и 100°C (рисунок 1.4) [55]. С повышением концентрации $MgCl_2$ в растворе растворимость KCl и $NaCl$ понижается, причем с повышением температуры растворимость $NaCl$ понижается, а растворимость KCl увеличивается при всех концентрациях хлорида магния, как это видно из таблицы 1.3. На основании данных зависимостей сформулирован метод неполного растворения калийной руды с использованием оборотного маточного раствора, насыщенного хлоридом калия.

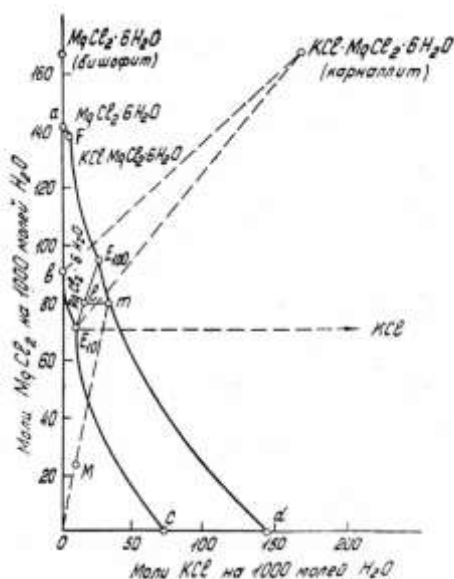


Рисунок 1.4 – Диаграмма растворимости в системе $KCl-MgCl_2-H_2O$

Примечание – Составлено по источнику [55, с. 105]

Таблица 1.3 – Растворимость KCl и NaCl в системе KCl-MgCl₂-H₂O при разных температурах

Состав раствора	Растворимость, г/л раствора при температуре, °С			
	15	40	65	90
При содержании, 90 г MgCl ₂ /л				
KCl	93	135	173	214
NaCl	172	160	154	148
При содержании, 190 г MgCl ₂ /л				
KCl	68	100	128	162
NaCl	89	87	87	87
При содержании, 290 г MgCl ₂ /л				
KCl	43	66	87	114
NaCl	32	37	41	42
Примечание – Составлено по источнику [56]				

По способу полного растворения карналлитовая руда полностью растворяется горячим оборотным щелоком, в котором содержится значительное количество MgCl₂ (около 230 г/л) и мало KCl. При охлаждении полученного раствора большая часть хлорида калия кристаллизуется с примесью NaCl.

Маточный раствор выпаривают и охлаждают; при этом кристаллизуется карналлит. Его используют для получения магнезии или для извлечения KCl [57-60]. Способ неполного растворения называют «шламовым», когда KCl полностью не растворяется, а остается частично в шламе. Карналлит обрабатывают водой или щелоком, содержащим мало MgCl₂, но много KCl, взятым в количестве, недостаточном для растворения всего хлорида калия. Благодаря этому в раствор переходит весь хлорид магнезии и лишь часть KCl, а в осадке получается «калийная соль», содержащая до 40% KCl. Маточный щелок охлаждают для выделения добавочного количества хлорида калия, а оставшийся маточный раствор возвращают для растворения новых порций карналлита [2, с. 287].

Технологический процесс растворения включает следующие основные стадии:

- дробление сырой карналлитовой руды;
- выщелачивание KCl из карналлита горячим оборотным маточным раствором;
- отделение горячего щелока от отвала, его осветление и отделение от солевого и глинистого шлама;
- кристаллизация KCl при охлаждении горячего осветленного щелока;
- отделение кристаллов KCl от маточного раствора и их сушка;
- нагревание маточного раствора и возвращение его на растворение карналлита;
- удаление или утилизация отходов производства [61].

Природные калийные руды преимущественно содержат примеси ангидрита и галита, причем при галургическом разделении NaCl почти полностью переходит в продукт, загрязняя его. Согласно таблице 1.3, в

растворах с низким содержанием хлорида магния растворимость хлорида натрия значительно выше растворимости хлоридов калия и магния, причем ее значение чем выше, тем ниже температура. Это обстоятельство может быть использовано для изучения возможности предварительного обогащения природной калийной руды путем вывода из ее состава хлорида натрия. Выделение хлорида калия из карналлита намного сложнее и дороже, чем из сильвинита, ввиду необходимости разделения четырехкомпонентной системы. В связи с этим получение хлорида калия из карналлита не освоено на калийных предприятиях России и Беларуси, на которых перерабатываются сильвинитовые руды [62].

Существуют различные способы получения сульфата калия из природных калийных руд сульфатного типа, а также хлорида калия и других сульфатных солей. Чаще всего сульфата калия получают галургическим методом. Перспективным методом получения сульфата калия является конверсия, основанная на взаимодействии хлорида калия и сульфатсодержащего реагента [63-67].

По одному из таких способов сульфат калия получают из полигалитовой руды путем отмывки водой от галита, прокалки и выщелачивания полигалита с последующим отделением гипса от раствора фильтрованием. Затем к фильтрату добавляют хлорид калия и конверсией сульфата магния с хлоридом калия при температуре 98-100°C получают сульфат калия [68]. Недостатком данного способа является сложный двухстадийный процесс отмывки полигалита от хлорида натрия. При этом отмывают от хлорида не полностью, и его высокое содержание не позволяет получить концентрированный продукт в виде сульфата калия, что значительно снижает степень извлечения сульфата калия из полигалитовой руды. Повторное измельчение полигалитовой руды до 0,2-1,0 мм энергоемко и затрудняет процесс отмывки хлорида натрия от полигалита.

По другому способу на основе полигалитовой руды можно получить безбалластные азотно-калийно-магниевые удобрения путем отмывки руды от галита и ее разложения азотной кислотой с последующей нейтрализацией известью и фильтрованием и промывкой гипса. Маточный раствор выпаривают с получением сложного удобрения, в котором соотношение $N:K_2O:MgO$ равно 1:1,7:0,71 [69]. Недостатком данного способа является применение для нейтрализации извести, что приводит к полному выводу сульфат-иона из продукта, а многоступенчатая промывка гипса приводит к получению большого количества промывных вод и соответственно к необходимости выпаривать крепкие промывные воды. К тому же образуется неуравновешенное удобрение, в котором соотношение $N:K_2O$ должно быть примерно 1:1).

Исследователи многих стран анализируют производство калийных удобрений и изучают способы переработки природных солей. При огромных ресурсах природных калийных и калийно-магниевых солей промышленностью России перерабатываются только хлоридные соли – сильвинит, а небольшой объем карналлитовых солей Верхнекамского месторождения перерабатывается

на металлический магний.

В других странах все природных калийно-магниевые соли широко разрабатываются. В Германии, Конго, Бразилии, Аргентине, Израиле перерабатывают карналлитовые руды на хлорид калия и комплексные соединения, а в Италии, Германии, США – на сульфат калия и калимагнезию. В США и Великобритании ведется разработка технологии переработки полигалитовых солей с получением сульфата калия. Авторы считают, что для получения бесхлорных калийных и комплексных удобрений одним из перспективных видов сырья является полигалитовая порода [70].

Компания «Arab Potash Company» (APC) [71], производящая калийные и NPK удобрения из минералов Мертвого моря, исследовала процесс флотации карналлита, охвативший несколько параметров, в результате чего была достигнута наилучшая эффективность удаления галита и извлечения карналлита.

Из-за значительного содержания в руде хлорида натрия, который является примесным компонентом в составе калийных и комплексных удобрений, переработка карналлитовой руды осложняется предварительным удалением ионов натрия из состава сырья. В качестве решения некоторыми учеными были изучены процессы удаления галита из иранского карналлита или разделения сильвинита обратной флотацией с алкилморфолинами в качестве собирателя. При оптимальных условиях флотации с использованием флотомшины получают степень извлечения NaCl 89,48% [72-74]. Учеными доказана эффективность новых коллекторов для сохранения стабильности пенообразователя, который применяется для удаления примесного NaCl из карналлита флотационным методом [75].

Проблема отмывки от примесного хлорида натрия природных калийных руд изучена учеными Пермского национального исследовательского политехнического университета применительно к полигалитовой руде Жилинского месторождения [76].

Полигалитовые руды характеризуются малой растворимостью и медленной скоростью растворения в воде основной примеси – сульфата кальция, но вода довольно легко выщелачивает с поверхности полигалита соли калия и магния, оставляя остаток, отвечающий по составу гипсу. На основании результатов исследования определена оптимальная температура и время отмывки полигалитовой руды от галита, параметры выщелачивания прокаленного полигалитовой руды водой, а также получения сульфатных калийно-магниевых удобрений из полигалитовых руд [77].

Технология комплексных бесхлорных удобрений из полигалитовой руды исследовалась также учеными Казанского государственного технологического университета, ими разработаны способы переработки полигалита разложением различными кислотами. Наиболее перспективной оказалась переработка полигалита азотной кислотой с получением азотного калийно-магнезиевого удобрения [78, 79].

Однако такой способ не позволяет полностью отмыть полигалит от хлорида натрия и получить чистый сульфат калия. Как установлено авторами [77, с.72], максимально достижимая степень выщелачивания из руды ионов калия составляет всего 80%, а ионов магния – 70%. Обзор научных публикаций не выявил сведений о результатах изучения карналлитовой руды месторождения Челкар, ее обогащения и переработки другими исследователями. Поиск методов переработки Челкарской руды в калийные удобрения и соли является актуальной проблемой становления промышленности калийных удобрений в Казахстане.

Выводы по первому разделу

В условиях постоянно растущего мирового потребления калийных удобрений при ограниченном выпуске вопрос наращивания мощности действующих и ввода в эксплуатацию новых производств является весьма актуальным. Наибольшее значение имеет сульфат калия как бесхлорное удобрение, применимое на всех типах почв для чувствительных к хлору культур.

В Казахстане имеется уникальная сырьевая база калийных руд, сосредоточенных в Западно-Казахстанской и Актюбинской областях, запасы которых считаются одними из крупнейших в мире. Разведанные запасы составляют около 6 млрд. тонн и представлены четырьмя крупнейшими месторождениями: Жилинское, Сатимола, Индерское и Челкар. Месторождение Челкар является крупнейшим карналлитовым бассейном, которое еще недостаточно изучено, и его промышленное освоение еще не началось. При этом производство в стране калийных удобрений, потребность в которых непрерывно растет, до сих пор отсутствует, что вызывает высокий спрос на калийные соли. Обеспечение потребности сельхозпроизводителей в калийных и сложных минеральных удобрениях осуществляется за счет импорта из Российской Федерации и Республики Беларусь. Поэтому существует острая необходимость организации отечественного производства бесхлорных калийных удобрений в Казахстане, создание которого позволит покрыть потребность внутреннего рынка в калийных удобрениях. Для осуществления данного проекта необходимо проведение комплекса научных исследований переработки природных калийно-магниевых солей крупнейшего месторождения Челкар.

Для разделения природных калийных солей наиболее широко применяется галургический метод, основанный на различной растворимости солей при различных температурах, в частности, метод неполного растворения калийной руды с использованием оборотного маточного раствора, насыщенного хлоридом калия.

Проведенный литературный обзор методов переработки калийных руд показал, что природные руды содержат примеси гипса и галита, причем при галургическом разделении NaCl почти полностью переходит в удобрение, загрязняя его. Поэтому переработка карналлитовой руды осложняется

предварительным обогащением по калию с выводом из ее состава примесного хлорида натрия. Для получения сульфатных калийных удобрений также возможно применение галургического метода.

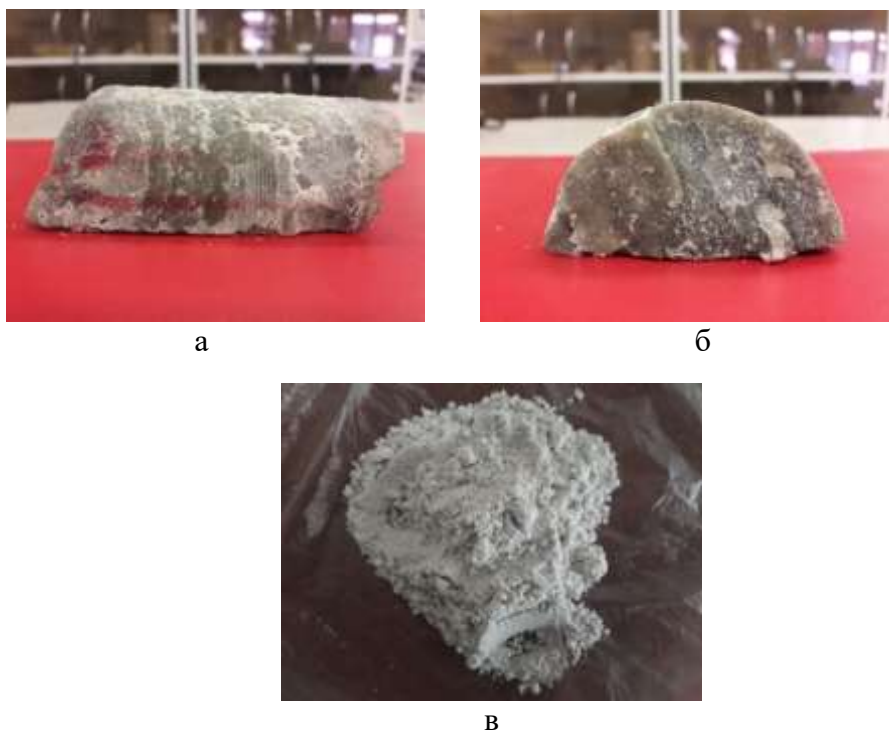
Выделение хлорида калия из карналлита намного сложнее и дороже, чем из сильвинита, ввиду необходимости разделения четырехкомпонентной системы. Российские ученые изучали процесс отмывки от примесного хлорида натрия природной полигалитовой руды Жилинского месторождения. Однако такой способ не позволяет полностью отмыть полигалит от хлорида натрия и получить чистый сульфат калия.

Обзор научных публикаций не выявил сведений о результатах изучения калийной руды месторождения Челкар, ее обогащения и переработки другими исследователями. В связи с этим поиск эффективных методов переработки карналлитовой руды месторождения Челкар в калийные удобрения и соли является актуальной проблемой. Для решения вопросов, связанных с изучением состава природной соли и способов обогащения и переработки, требуется проведение комплексного исследования с целью получения безбалластных калийных удобрений.

2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И АНАЛИЗА

2.1 Краткая характеристика объекта исследования

Объектом исследования являлась карналлитовая руда месторождения Челкар, которая была отобрана на складе калийных руд в городе Актобе Национальной корпорации «Батыс Калий» (рисунок 2.1). Руда имеет серо-розовый, местами белый цвет (рисунок 2.1, а, б). Несколько частей цилиндрического монолитного керна калийной породы подвергали дроблению, затем измельчению на шаровой мельнице с последующим усреднением состава для обеспечения представительности пробы. После измельчения порошкообразное сырье имеет светло-серый цвет (рисунок 2.1, в).



а, б, в – карналлитовая руда

Рисунок 2.1 – Внешний вид карналлитовой руды месторождения Челкар

2.2 Применяемые методы исследования

Для выполнения основных задач, поставленных в исследовании, использованы химические и инструментальные методы исследования и анализа. Для отмывки руды от солей натрия применяли метод неполного растворения. Определение оптимальных условий отмывки руды изучали путем двух- и трехкратной промывки маточным раствором.

Содержание ионов кальция, магния, сульфат- и хлорид-ионов определяли химическим методом по стандартным методикам, а содержание калия и натрия в сырье и продуктах переработки - с помощью атомно-абсорбционного спектрометра Квант-2 и пламенно-фотометрического анализатора ПФА-378. Анализ сырья и продуктов выполнен методами спектрального микроскопического, рентгенографического, дифференциально-термического и

ИК-спектроскопического исследований. 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 см⁻¹. Рентгенографическая идентификация проводилась на стационарной установке ДРОН-3 с Cu-K_α излучением. Рентгенографический полуколичественный анализ проб твердых фаз проводился на аппарате D8 Advance (Bruker), Cu-K_α, напряжение на трубке 40 кВ, ток 40 мА. Обработка полученных данных дифрактограмм и расчет межплоскостных расстояний проводились с помощью программного обеспечения EVA. Расшифровка проб и поиск фаз проводились по программе Search/match с использованием базы порошковых дифрактометрических данных PDF-2 2020 г. Международного центра дифракционных данных (ICDD), США. Для микроскопического спектрального анализа сырья использовали растровый электронный микроскоп (РЭМ) JSM-64901 V (Jeol, Япония). В основе РЭМ лежит сканирование поверхности образца электронным зондом и распознавание возникающего при этом широкого спектра излучений. Дифференциально-термический анализ руды проводили с помощью дериватографа Q-1500D.

Полученный твердый отход переработки подвергали испытаниям как гипсового вяжущего. Для определения сроков схватывания гипса применяли прибор Вика ОГЦ-1, предел прочности на сжатии определяли с помощью прессы ПГМ–100МГ4А. Седиментационный анализ нерастворимого остатка выполнен с помощью фотоседиментометра ФСК-6. Суммарная стандартная неопределенность измерения и стандартное отклонение для анализа содержания K₂O и Na₂O в жидкой и твердой фазах рассчитано по 3 параллельным измерениям пробы с учетом взвешивания пробы, калибровки и измерения на пламенном фотометре и спектрометре. Статистическая обработка экспериментальных данных осуществлена в программе Statistica 10, значимость коэффициентов регрессии определена путем расчета *t*-критерия Стьюдента.

2.3 Методы химического анализа, применяемые для исследования

Определение содержания оксидов кальция и магния

Содержание кальция и магния в пробах определяли комплексометрическим методом. Комплексометрический метод титрования основан на использовании в качестве титрантов полиаминополикарбоновых кислот при измерении объема стандартного раствора, израсходованного на реакцию с аналитом. Стандартный раствор используют в количестве, химически эквивалентном количеству реагирующего с ним аналита. Методом титрования можно определить содержание ионов кальция и магния по отдельности при их совместном присутствии в пробе.

Трилометрический метод прямого титрования отличается простотой и быстротой исполнения, не требует нагревания до кипячения, фильтрования и других времязатратных операций и позволяет с наибольшей точностью определить даже малые количества кальция. Метод основан на образовании

ионами кальция прочного внутрикомплексного устойчивого соединения с трилоном Б, который является динатриевой солью этилендиаминотетрауксусной кислоты. Кальций в анализируемой пробе титруют раствором трилона Б до исчезновения флуоресценции при наблюдении в отраженном свете или на черном фоне. В конце титрования флуоресценция исчезает и на глазах возникает вновь. Титровать следует до окончательного исчезновения ее при тщательном перемешивании. Одновременно производят титрование холостой пробы [80].

Содержание оксида кальция рассчитываем по формуле (2.1):

$$CaO = \frac{(V - V_x) \cdot T_{CaO} \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot V_1}, \% \quad (2.1)$$

где V - объём 0,05 М раствора трилона Б, израсходованное на титрование аликвотной части, см³;

V_x - объём 0,05 М раствора трилона Б, израсходованное на титрование холостой пробы, см³;

T_{CaO} - титр 0,05 М раствора трилона Б по CaO, г/см³;

m – навеска образца, г;

V_1 – аликвотная часть, см³.

Для определения содержания оксида магния анализируемый раствор титруем в присутствии индикатора крезолфталексона и дотитровываем сумму кальция и магния 0,05 М раствором трилона Б до окончательного перехода окраски из малиновой в желтую или грязно-желтую [80, с. 67].

Содержание оксида магния рассчитываем по формуле (2.2):

$$Mg = \frac{(V^* - (V - V_x)) \cdot T_{MgO} \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot V_1}, \% \quad (2.2)$$

где V^* - объём 0,05 М раствора трилона Б, пошедшего на титрование суммы кальция и магния, см³;

V - объём 0,05 М раствора трилона Б, пошедшего на титрование кальция, см³;

V_x - объём 0,05 М раствора трилона Б, пошедший на титрование кальция в холостой пробе, см³;

T_{MgO} - титр 0,05 М раствора трилона Б по MgO, г/см³;

m – навеска образца, г;

V_1 – аликвотная часть, см³.

Определение содержания сульфат-ионов в твердой и жидкой фазе

Сущность метода заключается в осаждении сульфат-иона раствором хлорида бария и взвешивании прокаленного остатка. От основного раствора отбирают аликвотную часть 100 см³ в стакан вместимостью 300 см³, добавляют 1-2 капли метилового оранжевого и приливают 2 см³ соляной кислоты. Нагревают до кипения и при постоянном помешивании стеклянной палочкой приливают 10-15 см³ раствора хлорида бария, нагретого до кипения. Оставляют

для отстаивания на 10-12 ч. Осадок сульфата бария отфильтровывают на фильтре «синяя лента» и промывают водой до удаления хлорид-ионов (отсутствие реакции с азотнокислым серебром). Фильтр с осадком помещают во взвешенный фарфоровый тигель и прокаливают при температуре 800°C до постоянной массы [81].

Содержание SO_4^{2-} вычисляем по формуле (2.3):

$$SO_4^{2-} = \frac{g \cdot 0,4116 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot V_1}, \% \quad (2.3)$$

где g – масса осадка сульфата бария, г;

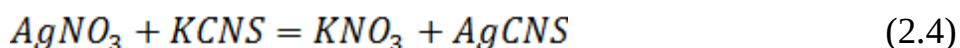
0,4116 – коэффициент пересчета $BaSO_4$ на SO_4 ;

m – навеска анализируемого вещества, г;

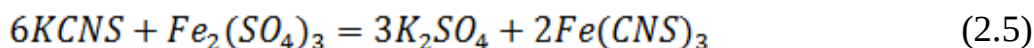
V_1 – объём раствора, взятого для анализа, cm^3 .

Определение содержания хлорид-ионов

Аргентометрия представляет собой тип титрования с участием иона серебра (I). Как правило, он используется для определения содержания хлорид-иона в образце. Метод Фольгарда основан на осаждении хлорид-ионов в кислой среде и обратном титровании избытка ионов серебра раствором роданида калия с последующим образованием роданида серебра:



В качестве индикатора использованы железно-аммонийные квасцы, образующие с роданид-ионами красновато-розовый роданид железа:



Избыток серебра титруют 0,1 М раствором роданида калия до слабо-розовой окраски, устойчивой в течение 1 минуты [82].

Содержание хлорид-ионов рассчитываем по формуле (2.6):

$$Cl = \frac{(V^* - V) \cdot K \cdot 3,546 \cdot 100 \cdot V_2}{m \cdot V_1 \cdot 1000}, \% \quad (2.6)$$

где V^* – объём 0,1 М раствора роданида аммония, израсходованного на титрование холостой пробы, cm^3 ;

V – объём 0,1 М раствора роданида аммония, пошедший на титрование аликвотной пробы, cm^3 ;

K – коэффициент нормальности 0,1 раствора роданида аммония;

3,546 – количество хлора, эквивалентное содержанию нитрата серебра в 1 cm^3 точно 0,1 М раствора $AgNO_3$ мг/ cm^3 ;

m – навеска пробы, г;

V_1 – аликвотная часть анализируемого раствора, cm^3 ;

V_2 – 250 cm^3 .

Определение содержания калия и натрия методом пламенной фотометрии

Анализ растворенной пробы с помощью пламенного фотометра основан на том, что анализируемый раствор с помощью распылителя превращается в аэрозоль, которая впрыскивается в пламя газовой горелки. Концентрация ионов натрия и калия в растворах осуществляется путем измерения интенсивности их эмиссионных линий при распылении анализируемого раствора в пламени газовой горелки. Эмиссионное излучение элементов разлагается в спектр оптической системой с использованием дифракционной решетки. Результаты измерений отображаются на дисплее в единицах концентрации исследуемого раствора. Анализ на пламенном фотометре заключается в измерении токов, соответствующих каждому из растворов стандартной серии и испытываемому раствору. По результатам измерений строят градуировочный график в координатах «ток-концентрация», который позволяет соотнести ток для исследуемого раствора с известной концентрацией растворов стандартной серии [83].

Определение содержания калия и натрия с помощью атомно-абсорбционного спектрометра

Навеску около 0,5 грамм калийной соли, взвешенной с точностью до 0,0002 г., переносят в стакан, добавляют 300 мл дистиллированной воды, 3 мл концентрированной серной кислоты, нагревают до кипения и кипятят на слабом огне в течение 10 мин. В случае определения хлорида натрия добавляют 300 мл дистиллированной воды и нагревают до кипения. После охлаждения раствор (если он мутный) фильтруют в мерную колбу емкостью 500 мл, осадок промывают водой до отрицательной реакции на хлорид-ион, доводят объем раствора до метки и перемешивают. Из мерной колбы отбирают пипеткой 5 мл раствора и переносят в мерную колбу на 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и определяют в этом растворе содержание калия по методике, аналогичной для пламенного фотометра [83, с. 5].

Содержание калия в сухом продукте вычисляют по формуле (2.7):

$$K = \frac{b \cdot 500 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 1000 \cdot 1000 \cdot 5} \quad (2.7)$$

где b - количество K^+ , найденное по графику, мг/л;
 m - навеска соли, г.

Содержание натрия в сухом продукте вычисляют по формуле (2.8):

$$Na = \frac{b \cdot 500 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 1000 \cdot 1000 \cdot 5} \quad (2.8)$$

где b - количество Na^+ , найденное по графику, мг/л;
 m - навеска соли.

Выводы по второму разделу

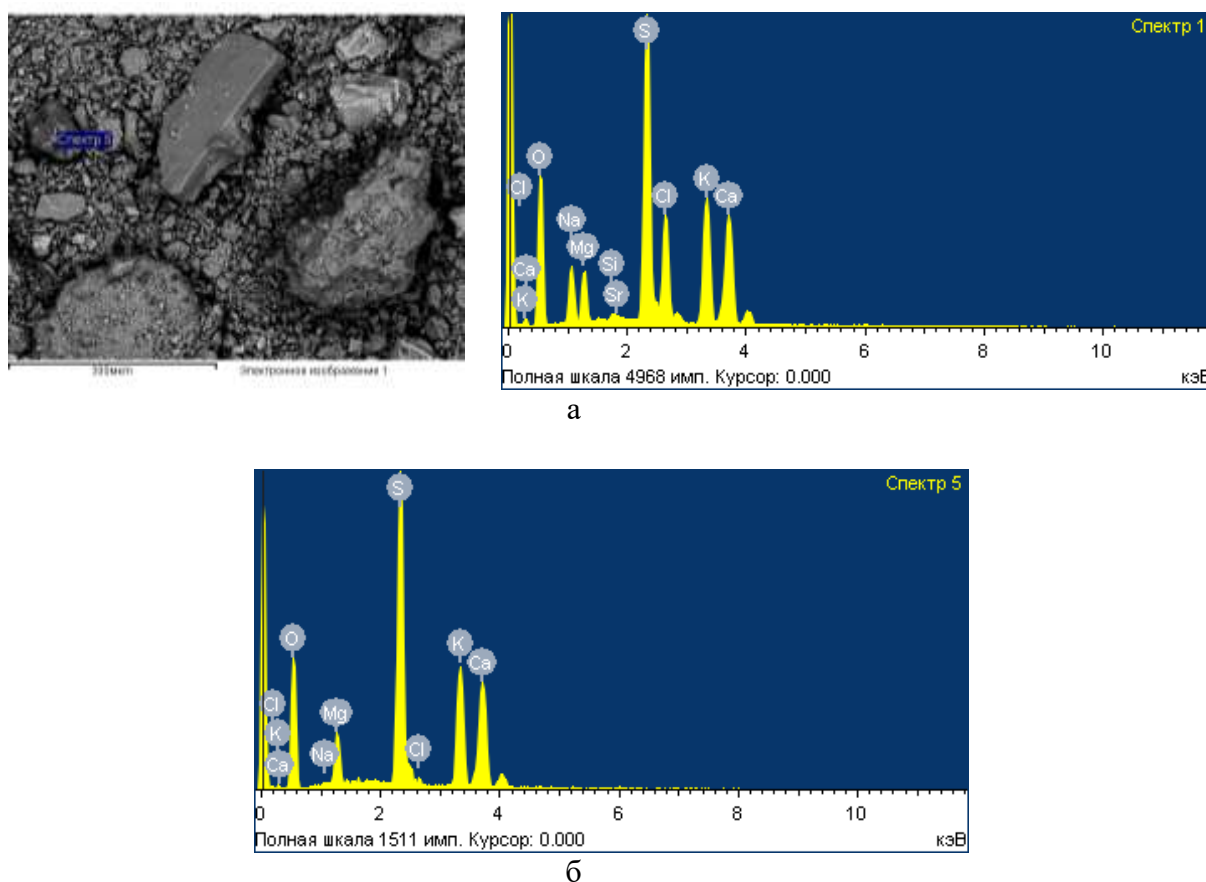
Описанные методы исследования и анализа являются необходимым набором инструментов, обеспечивающим достоверность научных данных, полученных в результате изучения качественного и количественного состава исходного сырья, полупродуктов и продуктов.

3 ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА КАЛИЙНОЙ РУДЫ И ЕЕ ОБОГАЩЕНИЯ

3.1 Анализ состава калийной руды месторождения Челкар

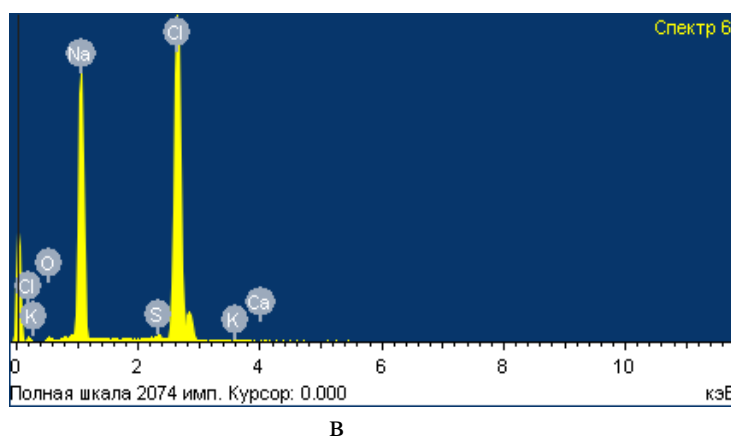
Результаты геолого-разведывательных работ на месторождении Челкар выявили лишь ограниченные сведения о геологическом строении основных пластов соляной толщи Челкарского поднятия. Анализ опубликованных научных работ не выявил сведений о химическом и минералогическом составе промышленного пласта калийно-магниевых руд, так же как и о методах переработки такого перспективного на сегодняшний день галургического сырья. В связи с этим нами исследован химический состав Челкарской руды и проведена идентификация его минерального состава методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа.

Результаты качественного и количественного анализа состава природной калийной руды приведены ниже. Результаты микроскопического спектрального анализа сырья на РЭМ показали, что руда имеет неоднородный состав, поскольку в семи параллельных пробах содержание основных элементов – калия, натрия, серы, хлора и кальция очень существенно отличаются (рисунок 3.1).



а - проба 1; б – проба 5

Рисунок 3.1 - Спектрограммы проб и микрофотография калийной руды месторождения Челкар, лист 1



в – проба 6

Рисунок 3.1, лист 2

Так, содержание натрия в отдельных участках образца колеблется от 0,42 до 41,93%, калия – от 0,13 до 14,04%, хлора – от 0,18 до 55,27%, что позволяет судить о том, что руда неоднородна по минералогическому составу и представлена в совокупности нескольких индивидуальных минералов. Спектрограммы (таблица 3.1) также подтверждают неоднородность элементного состава нескольких проб. Следует отметить, что ни в одной пробе Челкарской руды не определяется присутствие бора, как отмечено в [38].

Таблица 3.1 - Элементный химический состав карналлитовой руды месторождения Челкар

Элемент	Весовое содержание элемента, % в пробе №							Среднее значение, %
	1	2	3	4	5	6	7	
O	55.78	43.41	5.07	48.17	47.58	2.04	55.61	36,8
Na	0.49	0.23	38.02	0.55	0.42	41.93	0.66	11,7
Mg	4.12	3.97	0.28	3.56	4.16	-	4.54	3,43
Si	0.13	-	-	-	-	-	0.37	0,25
S	18.07	23.62	0.78	21.74	21.81	0.46	17.93	14,9
Cl	0.37	0.18	55.27	0.39	0.55	55.15	0.64	16,07
K	10.67	14.04	0.13	12.69	12.86	0.24	10.16	8,68
Ca	9.87	13.97	0.46	12.22	12.63	0.18	9.69	8,43
Sr	0.50	0.58	-	0.69	-	-	0.39	0,54

Одновременно проведен анализ состава руды химическим методом. Для этого была подготовлена усредненная проба путем тщательного истирания и смешения отдельных порций руды. Анализ трех параллельных проб показал высокую сходимость полученных результатов. Расчет неопределенности измерений приведен в разделе 3.2. На основании этого состав руды, определенный химическим методом, был принят как наиболее достоверный и использовался в дальнейшем исследовании (таблица 3.2).

Таблица 3.2 - Химический состав карналлитовой руды месторождения Челкар

Состав руды, определенный химическим методом, %	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
	8,47	14,04	7,72	5,55	26,58	18,77

Результаты анализа руды свидетельствуют о присутствии в ее составе, кроме основных элементов карналлита – калия и магния, также существенных количеств примесей, представленных соединениями натрия и кальция. Для определения минералогического состава природной соли проведено рентгенографическое исследование, которое обнаружило, что, наряду с карналлитом ($d=3,25$; $3,03$; $2,90$), в составе руды присутствует большое количество галита ($d=2,81$; $1,99$; $1,26$) и глазерита ($d=2,90$; $2,06$; $3,18$), а также гипс ($d=4,29$; $2,87$; $2,68$) (рисунок 3.2). Таким образом, кроме основного карналлитового компонента, природная соль содержит большое количество галита и нерастворимого остатка в виде дигидрата сульфата кальция. Возможно также формирование на основе вышеуказанных индивидуальных минералов сложных кристаллогидратов в виде полигалита $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$ [21, с. 181; 84].

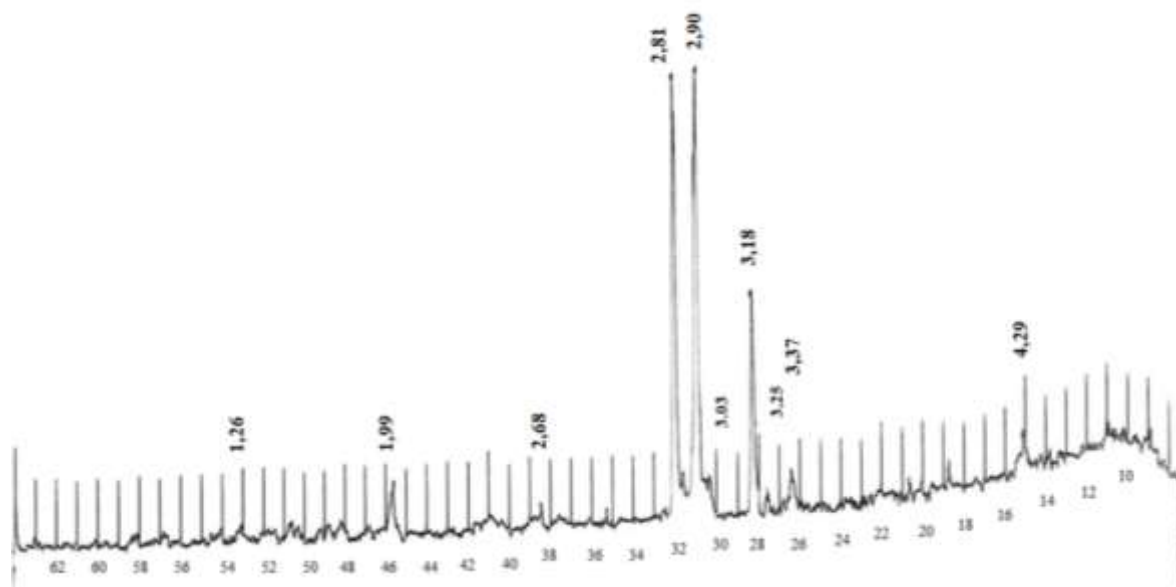


Рисунок 3.2 – Рентгенограмма калийной руды месторождения Челкар

На основании химического состава и идентификации сырья рентгенографическим методом определен минералогический состав карналлитовой руды месторождения Челкар, представленный в таблице 3.3, данные о котором отсутствуют в литературе. Ниже представлен расчет минералогического состава с учетом выявленных минералов в составе руды.

Определим содержание гипса (двуводного сульфата кальция) в карналлитовой руде (%) по содержанию оксида кальция по пропорции $\text{CaO} - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

$$C_{\text{CaSO}_4} = \frac{7,72 \cdot 172}{56} = 23,71\% \quad (3.1)$$

Определим содержание сульфат-ионов в гипсе по пропорции $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{SO}_4^{2-}$:

$$C_{\text{SO}_4} = \frac{18,75 \cdot 96}{136} = 13,23\% \quad (3.2)$$

Остальное количество SO_4^{2-} связано в руде с другими катионами:

$$26,58 - 13,23 = 13,35\%$$

Содержание минерала карналлита определяем по содержанию в нем солей магния (по содержанию оксида магния) $\text{MgO} - \text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

$$C_{\text{кар}} = \frac{5,55 \cdot 277,5}{40} = 38,5\% \quad (3.3)$$

Определяем содержание хлора в карналлите по пропорции $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 3\text{Cl}$:

$$C_{\text{Cl}} = \frac{38,5 \cdot 106,5}{277,5} = 14,78\% \quad (3.4)$$

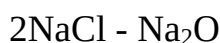
Остальное количество хлора связано в виде хлорида натрия:

$$18,77 - 14,78 = 3,99\%$$

Определим содержание галита по содержанию в нем хлора по пропорции $\text{Cl} - \text{NaCl}$:

$$C_{\text{NaCl}} = \frac{58,5 \cdot 3,99}{35,5} = 6,58\% \quad (3.5)$$

Следовательно, в галите содержится оксида натрия:



$$C_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{6,58 \cdot 62}{117} = 3,49\% \quad (3.6)$$

Оставшееся количество Na_2O связано в виде сульфата натрия (в составе глазерита):

$$8,47 - 3,49 = 4,98\%$$

Содержание сульфата натрия в карналлитовой руде определяется по содержанию Na_2O (%):

$$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{4,92 \cdot 142}{62} = 11,4\% \quad (3.7)$$

Определим содержание SO_4^{2-} в сульфате натрия (%) по пропорции $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{SO}_4^{2-}$:

$$C_{\text{SO}_4} = \frac{11,4 \cdot 96}{142} = 7,7\% \quad (3.8)$$

Оставшееся количество SO_4^{2-} , связанное в виде сульфата калия:
 $26,58 - 13,23 - 7,7 = 5,65\%$

Содержание K^+ в карналлите:

$$C_{\text{K}^+} = \frac{39 \cdot 38,5}{277,5} = 5,4\% \quad (3.9)$$

Определяем содержание K_2O в карналлите:

$$C_{\text{K}_2\text{O}} = \frac{5,4 \cdot 9,4}{78} = 6,51\% \quad (3.10)$$

Остаток K_2O составляет: $14,04 - 6,51 = 7,53\%$
 K_2O связанный в виде K_2SO_4 :

$$C_{\text{K}_2\text{SO}_4} = \frac{7,53 \cdot 174}{94} = 13,94\% \quad (3.11)$$

Итого содержание в руде глазерита: $11,4 + 13,94 = 25,34\%$
 Результаты расчета сводим в таблицу 3.3.

Таблица 3.3 – Минералогический состав руды месторождения Челкар

Минерал	Карналлит	Гипс	Галит	Глазерит	Влага
Химическая формула	$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	NaCl	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$	H_2O
Содержание, % масс.	38,5	23,71	6,58	25,34	5,87

Минералогический состав характеризует, что в составе сырья преобладают калийные минералы карналлит (38,5%) и глазерит (25,34%), значительны также доли гипса (23,71%) и галита (6,58%). Он подтверждается также и ИК-спектроскопическим анализом (рисунок 3.3).

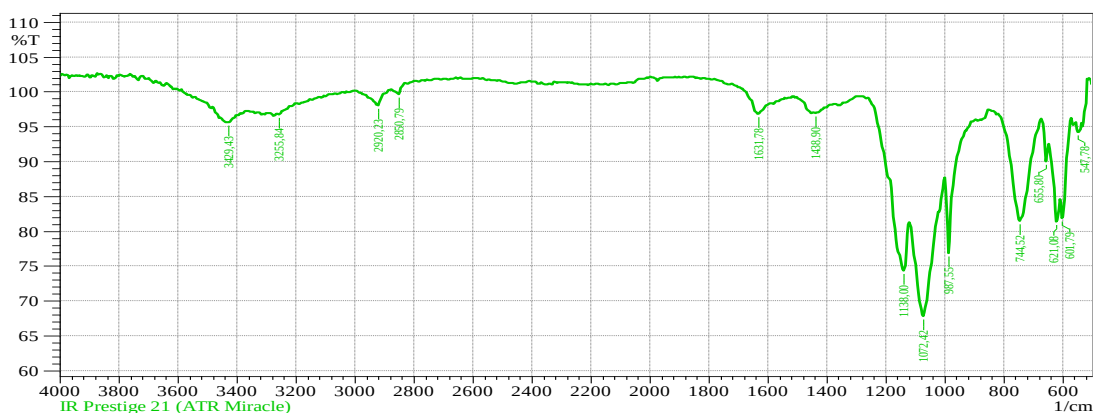


Рисунок 3.3 - ИК-Фурье спектр карналлитовой руды месторождения Челкар

ИК-спектр пробы сырья показал 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, полигалита и гипса. Карналлит идентифицируется характеристическими частотами 3429, 1631 см^{-1} и дублетом 621-600 см^{-1} , в т.ч. 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 минерального удобрения и мешает переработке калийного сырья.

3.2 Расчет неопределенности результатов определения содержания оксида калия в калийных солях пламенно-фотометрическим методом

Определение содержания оксида калия выполнено по ГОСТ 20851.3-93 [85].

Стандартную и расширенную неопределенность оценивают, учитывая неопределенности при каждой операции (взвешивание навески, приготовление раствора, измерение на приборе) по передаче размера величины от стандартного образца к средству измерений и при проведении измерений [86]. Каждое измерение выполняют дважды, за результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных измерений при условии, что расхождение между ними не превышает допускаемых расхождений, указанных

в методах стандарта при доверительной вероятности $P=0,95$. Для определения содержания оксида калия в исследуемом растворе пламенно-фотометрическим методом допустимое расхождение между двумя параллельными измерениями и абсолютная суммарная погрешность результатов измерений приведены в ГОСТ 20851.3-93 (таблица 3.4).

Таблица 3.4 - Допускаемое расхождение между двумя параллельными измерениями и абсолютная суммарная погрешность результатов измерений при доверительной вероятности $P=0,95$

Массовая доля K_2O , %	Допускаемое расхождение, %	Абсолютная суммарная погрешность, %
До 5	0,4	$\pm 0,2$
От 5 до 20	0,6	$\pm 0,3$
От 20 до 30	1,2	$\pm 0,6$

Полученные результаты измерения содержания калия, %:

Образец №1 – 14,05; образец №2 – 14,03; среднее значение – 14,04.

Следовательно, выбираем интервал массовой доли K_2O от 5 до 20%, для которой соответствует абсолютная суммарная погрешность $\pm 0,3\%$.

Средства измерений, реактивы, оборудование:

- весы лабораторные электронные типа CAUW-220D, класс точности специальный (1) по ГОСТ 24104-2001;
- пламенный фотометр ПФА-378 ($\lambda=430-450$ нм);
- мерная колба на 500 мл класс точности 2 по ГОСТ 1770-74;
- пипетка градуированная на 5 мл, класс точности 2 по ГОСТ 29169-91;
- мерная колба на 100 мл класс точности 2 по ГОСТ 1770-74;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Методика выполнения анализа описана в разделе 2.2. Массовую концентрацию калия находят по калибровочному графику.

Неопределенность измерения массовой доли калия в водном растворе включает:

- неопределенность взвешенного образца;
- неопределенность объема пипетки для отбора аликвоты;
- неопределенность объема мерной колбы;
- неопределенность фотометрического определения содержания калия.

1. Стандартную неопределенность весов рассчитываем по формуле (3.12) (таблица 3.5).

$$U_b = \frac{\pm 4}{\sqrt{3}} = \frac{0,01}{\sqrt{3}} = 0,0058 \quad (3.12)$$

Таблица 3.5 - Расчет неопределенности по источникам и составляющим

Наименование, тип, характеристика, ГОСТ, средство измерения	Обозначение, сокращение	Погрешность по сертификату, техническим документам, $\pm A$	Неопределенность U_c
Весы лабораторные электронные типа CAUW-220D	В	$\pm 0,01$ мг	0,0058 мг
Пипетка на 5 мл, кл.точ.2 по ГОСТ 29169-91	П	$\pm 0,03$ мл	0,012 мл
Мерная колба на 100 мл кл.точ.2 по ГОСТ 1770-74	K_2	$\pm 0,2$ мл	0,08 мл
Мерная колба на 500 мл кл.точ.2 по ГОСТ 1770-74	K_1	$\pm 0,5$ мл	0,2 мл
Пламенный фотометр ПФА-378	Ф	$\pm 0,6\%$	0,346%

2. Стандартную неопределенность пламенного фотометра ПФА-378 на основании требований ГОСТ 20851.3-93 для определения содержания калия пламенно-фотометрическим методом:

$$U_{\Phi} = \frac{\pm A}{\sqrt{3}} = \frac{0,6}{\sqrt{3}} = 0,346 \quad (3.13)$$

3. Стандартную неопределенность калибровки объема мерной посуды рассчитывали исходя из предположения о треугольном распределении вероятностей (тип оценки Б). Допустимая погрешность определяется по ГОСТ 1770-74 для мерных колб и ГОСТ 29169-91 для пипеток:

$$U_{\kappa, \delta, \Pi} = \frac{\pm A}{\sqrt{6}} \quad (3.14)$$

Стандартная неопределенность случайных отклонений при взвешивании навески $U_A(m)$ оценивается по типу А по формуле (3.15):

$$U_A(M_i) = S_{(M_i)} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (M_i - \bar{M})^2} = \sqrt{\frac{1}{2-1} (0,30193 - 0,301645)^2 + (0,30136 - 0,301645)^2} = 0,000403 \quad (3.15)$$

Суммарная стандартная неопределенность U_c рассчитывается путем суммирования неопределенностей результатов взвешивания навески, калибровки и измерения массовой доли калия на пламенном фотометре по формуле (3.16):

$$U_c = \sqrt{2 \frac{U_m^2}{M^2} + 2 \frac{U_{\Phi}^2}{C^2} + 2 \frac{U_K^2}{V^2} + 2 \frac{U_{\Pi}^2}{V^2} + 10 \frac{U_K^2}{V^2} + 10 \frac{U_{\Pi}^2}{V^2} + \frac{U_{\delta}^2}{V^2} + \frac{U_{\kappa}^2}{V^2}} = \sqrt{2 \frac{0,000403^2}{0,301645^2} + 2 \frac{0,346^2}{14,04^2} + 2 \frac{0,012^2}{5^2} + 10 \frac{0,08^2}{100^2} + \frac{0,2^2}{500^2}} = 0,0444 \quad (3.16)$$

3.3 Отмывка калийной руды от солей натрия

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 связи со специфичностью состава карналлитовой руды, в которой, кроме непосредственно карналлита, содержатся водорастворимые соли – хлорид и сульфат натрия и нерастворимый остаток в виде сульфата кальция, выбор метода переработки ограничивается необходимостью получения менее сложной системы, не содержащей солей натрия. В данном случае для вывода из состава многокомпонентной системы хлорида натрия как соли с большей растворимостью, следует выбрать метод неполного растворения, состоящий в обработке измельченной карналлитовой руды водой, взятой в количестве, недостаточном для растворения хлорида калия [21, с. 180; 62, с. 149].

На основании анализа известных способов обогащения галито-полигалитовой 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 [79, с. 60]. 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 20 г соли 10, 20, 30, 40 и 50 г воды (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Параметры процесса отмывки калийной руды

Проба №	Масса воды для отмывки, г	Время растворения, мин	Масса фильтрата, мл	Масса влажного осадка, г	Масса сухого осадка, г
1	2	3	4	5	6
1.1	10	10	4,3	24,701	18,849
1.2	20		12	26,85	17,947
1.3	30		20	29,397	17,764
1.4	40		30	28,393	17,519
1.5	50		39	30,526	17,287
2.1	10	20	3,6	25,037	18,928
2.2	20		12	26,109	18,537
2.3	30		21	26,681	18,771
2.4	40		28	28,984	17,442
2.5	50		38	29,24	17,021
3.1	10	30	2,8	25,067	18,884
3.2	20		12	26,589	18,105
3.3	30		21	27,411	17,599
3.4	40		27	29,581	17,468
3.5	50		39	27,027	16,976

Продолжение таблицы 3.6

1	2	3	4	5	6
4.1	10	40	3,2	25,18	19,114
4.2	20		12	26,153	18,19
4.3	30		21	27,715	18,312
4.4	40		31	26,696	18,462
4.5	50		40	27,86	18,499

Результаты экспериментальных исследований по составу отмытой соли и промывной воды, а именно содержание основных компонентов - оксидов калия и натрия в жидкой и твердой фазах после отмывки при вышеуказанных параметрах процесса приведены в таблице 3.7 и на рисунках 3.4, 3.5, 3.6, 3.7.

Таблица 3.7 - Состав жидкой и твердой фаз после отмывки руды

Время отмывки, мин	Расход воды, в.ч./1 в.ч. сырья				
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
Содержание K_2O в твердой фазе, %					
10	13,428	13,423	13,43	13,424	13,417
20	14,035	14,006	14,006	13,977	13,955
30	14,068	13,955	13,658	13,365	13,199
40	13,906	13,599	12,733	12,446	12,217
Содержание K_2O в жидкой фазе, %					
10	4,448	4,346	4,039	3,696	3,722
20	3,019	2,735	2,399	1,838	1,603
30	1,468	1,263	1,227	1,227	1,227
40	1,831	1,306	1,234	1,118	1,072
Содержание Na_2O в твердой фазе, %					
10	1,528	1,229	1,185	1,049	0,979
20	0,533	0,469	0,433	0,359	0,353
30	1,125	1,081	1,092	1,081	0,855
40	1,115	0,941	0,803	0,746	0,634
Содержание Na_2O в жидкой фазе, %					
10	8,517	6,191	4,947	4,865	4,454
20	7,843	5,28	3,964	3,379	3,257
30	5,648	3,477	3,168	2,826	1,526
40	3,34	1,643	1,56	1,002	0,802

Как видно (рисунки 3.4, 3.5), при расходе воды, равном 0.5/1, содержание Na_2O в твердой фазе уже после 10 минут отмывки снижается от 8,47% до $\approx 1,53\%$ и достигает минимального значения 0,53% к 20-й минуте процесса. Аналогичная зависимость наблюдается и при любом другом расходе воды, что позволяет предварительно предложить оптимальное время отмывки 20 минут.

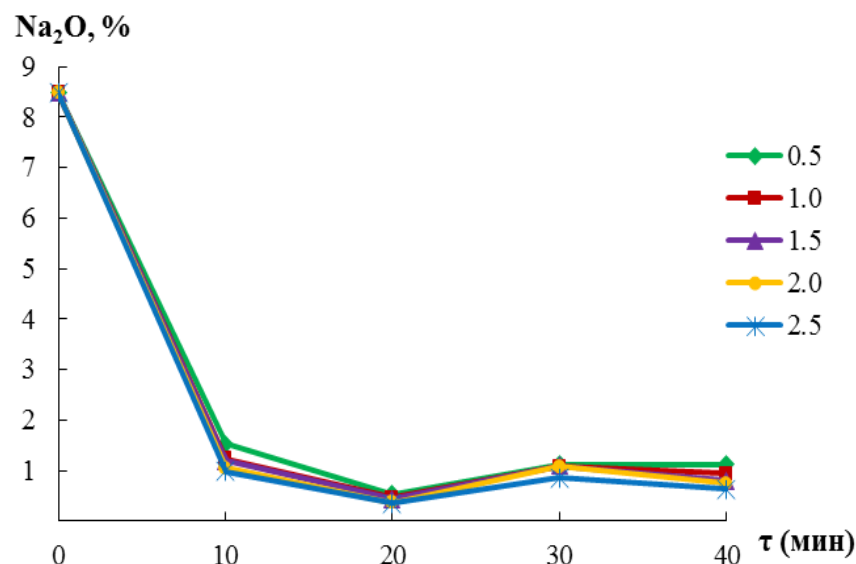


Рисунок 3.4 - Зависимость содержания Na_2O в твердой фазе от времени при различном соотношении H_2O /соль с учетом содержания Na_2O в исходной руде

Одновременно при этом в жидкую фазу переходит наибольшее количество солей натрия ввиду образования концентрированного раствора, содержащего 8,52% при 10 минутах и 7,843% при 20 минутах при соотношении вода/соль, равном 0.5/1 (рисунок 3.5). При дальнейшем увеличении расхода воды происходит снижение содержания в промывной воде как ионов калия, так и натрия (рисунки 3.5, 3.7), что объясняется разбавлением раствора по этим компонентам.

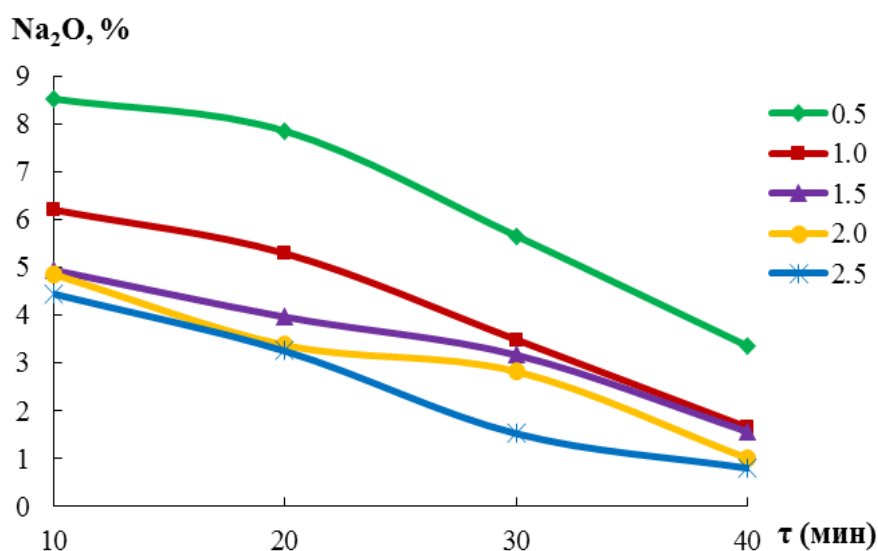


Рисунок 3.5 - Зависимость содержания Na_2O в жидкой фазе от времени при различном соотношении H_2O /соль

Таким образом, максимальный переход натрия в раствор происходит в первые 10 минут процесса. 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.

Влияние времени и расхода воды на отмывку на содержание в отмывной руде K_2O показывает, что по мере отмывки в течение 10 минут это содержание снижается от 14,04% до 13,42%, что связано с растворением вместе с галитом небольшой части солей калия (рисунок 3.6). Продолжение растворения руды до 20 минут приводит к возрастанию содержания K_2O до $\approx 14,03\%$ независимо от расхода воды, подаваемого на отмывку, что вызвано высаливанием KCl из раствора при растворении более водорастворимой соли NaCl с одноименным ионом. С увеличением времени процесса до 30 минут состав руды по калийному компоненту остается практически неизменным (14,07 и 13,95%) при отношениях $\text{H}_2\text{O}/\text{соль}$ равных соответственно 0.5/1 и 1/1. При большем расходе воды на отмывку до $\text{H}_2\text{O}/\text{соль}=2.5/1$ происходит существенное снижение содержания K_2O в твердой фазе до $\approx 13,2\%$ при 30 минутах и до 12,2% при 40 минутах за счет возрастания растворимости в разбавленном растворе как калийных, так и натриевых солей.

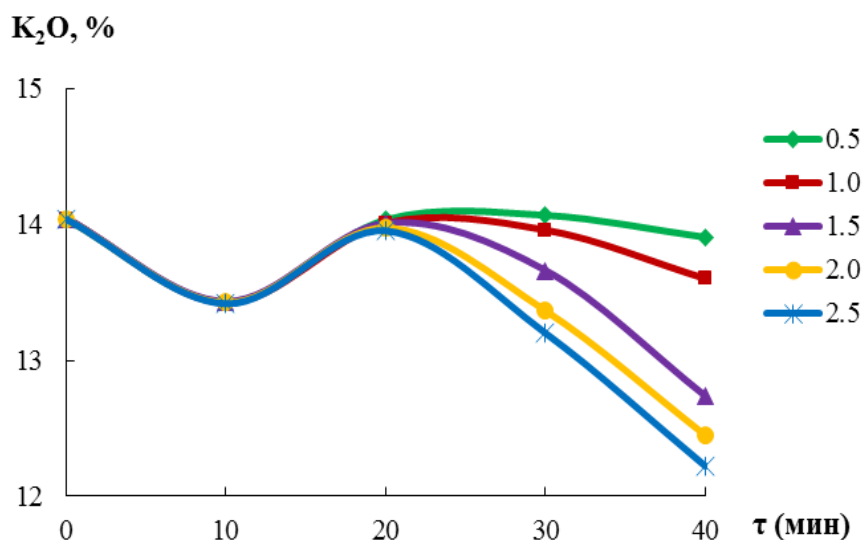


Рисунок 3.6 – Зависимость содержания K_2O в твердой фазе от времени при различном соотношении $\text{H}_2\text{O}/\text{соль}$ с учетом содержания K_2O в исходной руде

Образующаяся промывная вода к 10-й минуте содержит максимальное количество солей калия, которое снижается до минимума к 30-й минуте процесса, причем содержание K_2O неизменно в жидкой фазе при любом $\text{H}_2\text{O}/\text{соль}$ (рисунок 3.7). С учетом всех вышеизложенных зависимостей можно предположить, что наиболее подходящими условиями для обогащения руды по калийному компоненту являются расход воды 0.5/1 и время отмывки 20-30 минут.

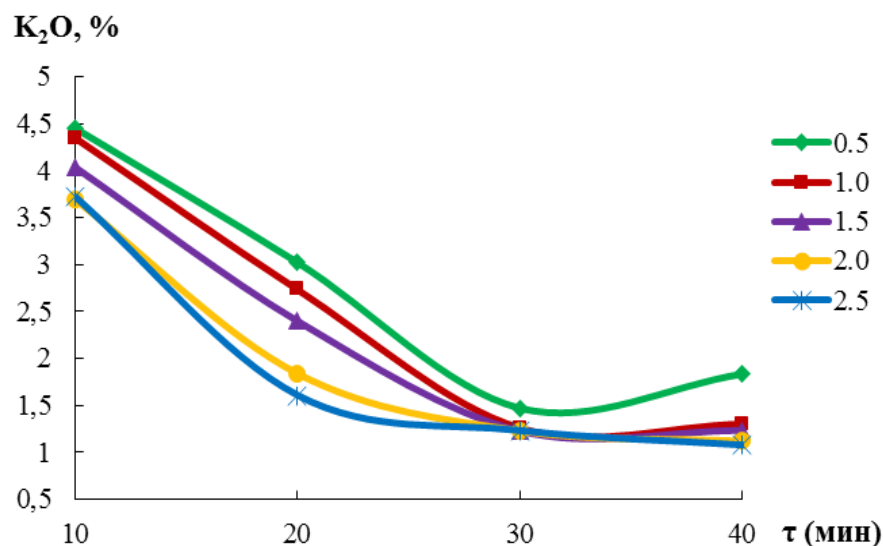


Рисунок 3.7 – Зависимость содержания K_2O в жидкой фазе от времени при различном соотношении H_2O /соль

Следовательно, проведение отмывки в течение 20 минут способствует снижению содержания солей натрия в сырье более, чем в 15 раз, с 8,47 до 0,53% с минимальными потерями солей калия. Применение большого расхода воды приводит к сильному разрабавлению 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 [84, с. 50].

Кроме того, согласно способу неполного растворения [57, с. 13; 62, с. 151], 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 3.8.

Степень отмывки руды от натрия α , % рассчитывали как отношение количества Na_2O , перешедшего в раствор, к количеству Na_2O в исходной руде (таблицы 3.6, 3.7):

$$\alpha = \frac{m_{исх} \cdot c_{исхNa} - m_{со} \cdot c_{соNa}}{m_{исх} \cdot c_{исхNa}} \cdot 100 \quad (3.17)$$

где $m_{исх}$ – масса исходной руды, г;

$C_{исхNa}$ – содержание Na_2O в исходной руде, массовая доля;

m_{co} – масса сухого остатка после отмывки, г;

C_{coNa} – содержание Na_2O в сухом остатке после отмывки, массовая доля.

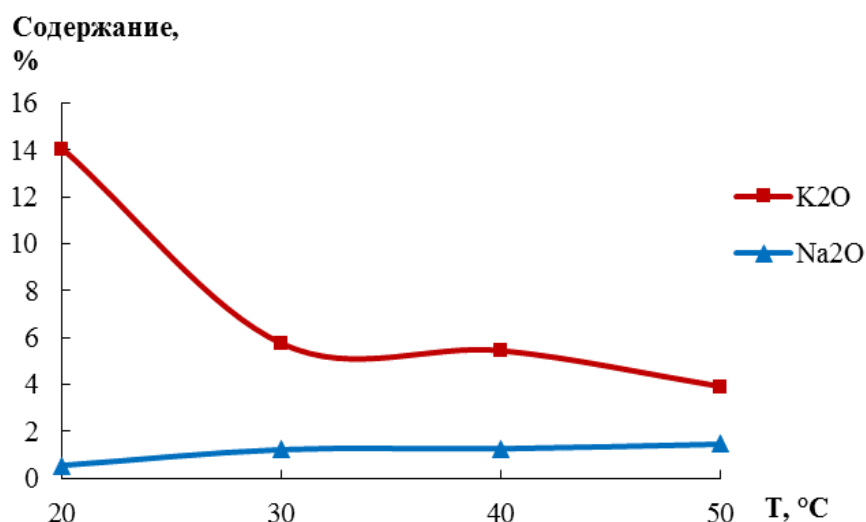


Рисунок 3.8 - Влияние температуры на состав калийной руды

Как следует из графических зависимостей, с повышением температуры от 20 до 50°C содержание K_2O в отмытой руде резко снижается от 14,035 до 3,911%, что свидетельствует о растворении калийных солей с повышением температуры с одновременным возрастанием содержания Na_2O 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 [57, с. 15]. 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 как +20°C.

Рассчитанная степень отмывки руды от солей натрия (рисунок 3.9) подтверждает наши предположения об условиях процесса отмывки руды от солей натрия с минимальными потерями ценного калия с промывной водой. Для обеспечения минимального ввода воды в процесс обогащения калийной руды целесообразно проводить процесс отмывки сырья в течение 20 минут. При этом, несмотря на максимальную степень отмывки 96,4% при массовом соотношении вода/соль, равном 2,5/1, следует поддерживать соотношение, равное 1/2, при котором достигается также высокая, 94%, степень отмывки руды от солей натрия и вместе с тем практически полностью сохраняется калийный компонент в отмытой руде и обеспечивается минимальный расход воды и минимальное разбавление раствора [87].

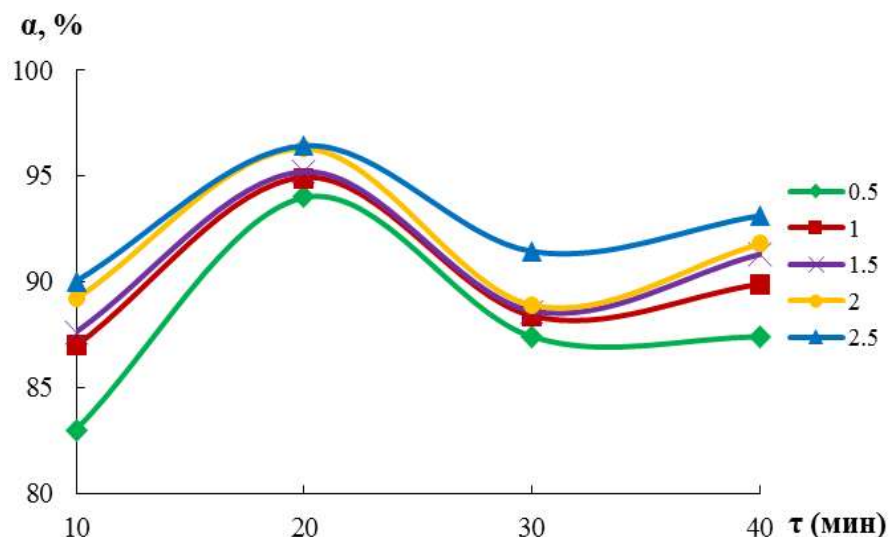


Рисунок 3.9 - Влияние соотношения H_2O /соль на степень отмывки природной соли от натриевых солей при различном времени процесса (мин)

Об эффективности отмывки говорят также результаты рентгенографического анализа отмытой руды и исследования на растровом электронном микроскопе. На рентгенограмме (рисунок 3.10) отсутствует интенсивный пик ($d=2,81; 1,99; 1,26$), идентифицирующий галит, который присутствует в рентгенограмме природной соли. Вместе с тем в составе отмытой руды отчетливо идентифицируются карналлит, глазерит и гипс, так же, как и в исходной руде.

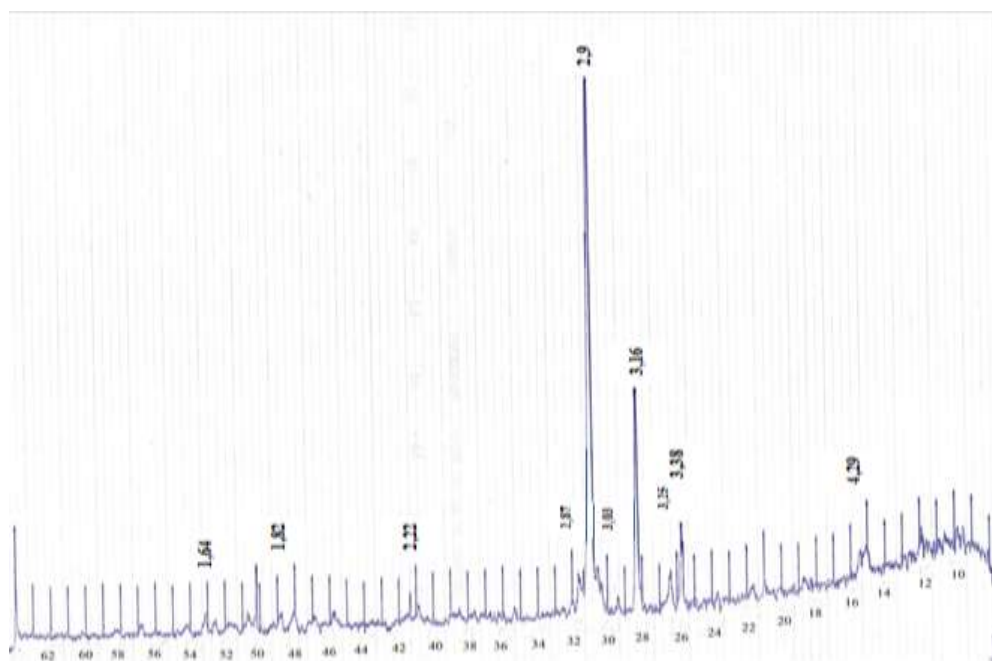
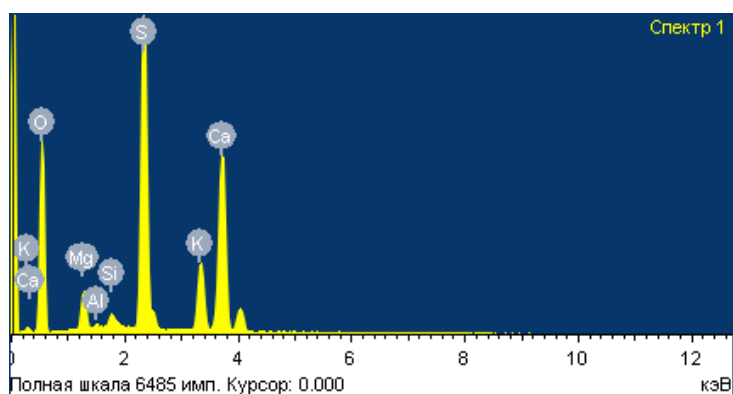


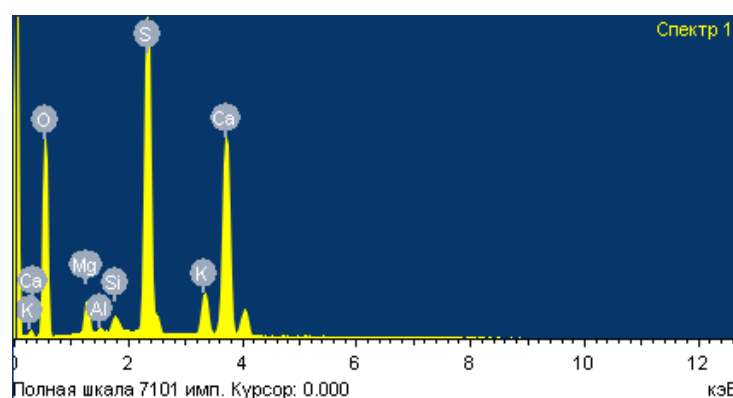
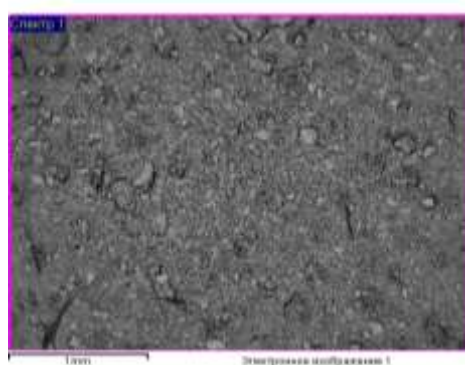
Рисунок 3.10 - Рентгенограмма отмытой калийной руды

Спектрограмма, полученная на РЭМ (рисунок 3.11), также свидетельствует об отсутствии в составе отмытой руды хлорида натрия.



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	

а



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	

б

а – проба 1; б – проба 2

Рисунок 3.11 - Спектрограммы отмытой руды

3.4 Математическая обработка результатов обогащения руды

Для статистической обработки экспериментальных данных в программе Statistica 10 создали таблицу исходных данных, включающую количество параметров (cases), зависимость от которых изучали, и количество показателей (variables) в соответствии с представленными выше зависимостями (Приложение А) [88, 89]. Рассчитанные коэффициенты уравнения регрессии представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Коэффициенты уравнений регрессии

Параметр	Показатель процесса					
	y ₁	y ₂	y ₃	y ₄	y ₅	y ₆
Свободный член	12,21922	7,433903	12,0703	14,2576	11,63135	6,008750
τ	0,25348	-0,301570	-18,1552	-0,0483	0,30417	-0,686800
x	-0,17894	-0,676026	-0,5723	-17,0550	0,39588	-0,730107
τ^2	-0,00879	0,004162	12,8343	-0,0017	-0,01055	0,028894
τ^3	0,00008		-2,7223		0,00010	-0,000366
x^2	-0,21668	-0,183986	0,0241	3,9479	-0,62682	0,401286
x^3	0,06183		-0,0003		0,14883	-0,085000
v		0,013078		0,5971		
v^2		0,000800		-0,0095		

Таким образом, полученные математические модели изучаемого процесса для каждого показателя имеют вид:

а) содержание K₂O в твердой фазе:

$$y_1 = 12.21922 + 0.25348 \cdot \tau - 0.17894 \cdot x - 0.00879 \cdot \tau^2 + 0.00008 \cdot \tau^3 - 0.21668 \cdot x^2 + 0.06183 \cdot x^3 \quad (3.18)$$

где τ – время процесса, мин;

x – расход воды, масс. частей на 1 масс. часть природной соли;

б) содержание Na₂O в твердой фазе:

$$y_2 = 12.0703 - 18.1552 \cdot \tau - 0.5723 \cdot x + 12.8343 \cdot \tau^2 - 2.7223 \cdot \tau^3 + 0.0241 \cdot x^2 - 0.0003 \cdot x^3 \quad (3.19)$$

В зависимости от состава жидкой фазы был введен дополнительный параметр v – объем промывной воды (мл), поскольку происходит существенное увеличение объема жидкой фазы, которое может влиять на изменение показателей.

в) содержание K₂O в жидкой фазе:

$$y_3 = 7.433903 - 0.301570 \cdot \tau - 0.676026 \cdot x + 0.013078 \cdot v + 0.004162 \cdot \tau^2 - 0.183986 \cdot x^2 + 0.000800 \cdot v^2 \quad (3.20)$$

г) содержание Na₂O в жидкой фазе:

$$y_4 = 14.2576 - 0.0483 \cdot \tau - 17.0550 \cdot x + 0.5971 \cdot v - 0.0017 \cdot \tau^2 + 3.9479 \cdot x^2 - -0.0095 \cdot v^2 \quad (3.21)$$

Расчетные значения всех показателей процесса отмывки при различных параметрах приведены в (Приложение А). Предварительно проведенный корреляционный анализ показал, что для уравнений (3.18), (3.20) и (3.21) корреляционный коэффициент близок к +1, в некоторых случаях равен +1. Максимальное относительное отклонение экспериментальных данных от рассчитанных по модели не превышает 2,9%. Рассчитанные значения y в уравнении (3.19) превышают экспериментальные значения на несколько порядков, в 10^3 - 10^4 раз, коэффициент корреляции практически равен нулю для показателя содержания оксида натрия в твердой фазе. В связи с этим было принято решение провести повторно статистический анализ состава твердых фаз по содержанию калия и натрия на основе данных только экспериментов по отмывке руды без учета состава исходной природной соли (8,47% Na_2O ; 14,04% K_2O) до начала отмывки, соответствующего исходным точкам на оси ординат (рисунки 3.4, 3.6). После расчетов получены уравнения регрессии:

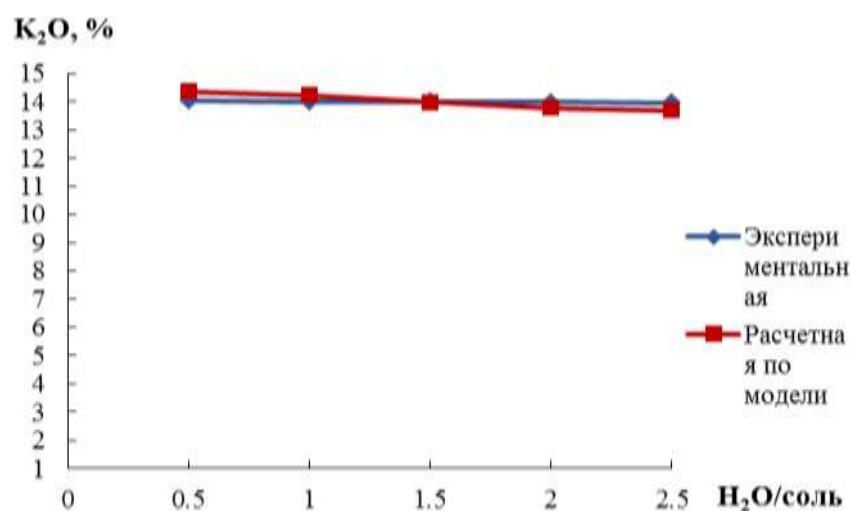
д) содержание K_2O в твердой фазе без учета состава исходной соли:

$$y_5 = 11.63135 + 0.30417 \cdot \tau + 0.39588 \cdot x - 0.01055 \cdot \tau^2 + 0.00010 \cdot \tau^3 - 0.62682 \cdot x^2 + 0.14883 \cdot x^3 \quad (3.22)$$

е) содержание Na_2O в твердой фазе без учета состава исходной соли:

$$y_6 = 6.008750 - 0.686800 \cdot \tau - 0.730107 \cdot x + 0.028894 \cdot \tau^2 - 0.000366 \cdot \tau^3 + 0.401286 \cdot x^2 - 0.085000 \cdot x^3 \quad (3.23)$$

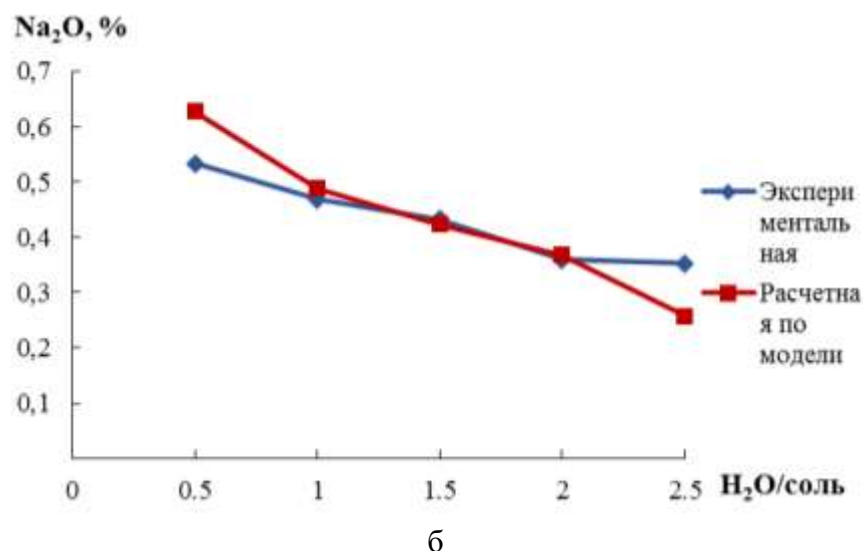
Расчетные значения y в уравнении (3.22) имеют отклонение от экспериментальных не более 3,8%, корреляционный коэффициент равен -0,96, в уравнении (3.23) – не более 18%, корреляционный коэффициент 0,85. Таким образом, зависимости (3.22) и (3.23) имеют высокую вероятность значимости (рисунок 3.12, Приложение А).



а

а – содержание K_2O

Рисунок 3.12 – Зависимости содержания K_2O (а) и Na_2O (б) в твердой фазе без учета состава исходной соли по эксперименту и по расчетной модели, лист 1



б – содержание Na₂O

Рисунок 3.12, лист 2

Статистическая значимость коэффициентов регрессии определена путем расчета t -критерия Стьюдента для уравнений с коэффициентом корреляции, близким к 1. Выбор критерия Стьюдента принят как наиболее достоверный для количества экспериментов, равного 20. Для оценки статистической значимости коэффициентов в уравнениях регрессии (3.18), (3.20), (3.21), (3.22), (3.23) t -критерий (t -test) Стьюдента рассчитан для каждого коэффициента: t_r - время, t_m - расход воды, t_v - объем промывной воды [90, 91]. Ниже приведен расчет t -критерия для показателя y_6 , определяющего содержание Na₂O в твердой фазе без исходного значения, в уравнении (3.23).

Определяем несмещенную оценку дисперсии:

$$S_y^2 = \frac{\sum (y_i - y_x)^2}{n - m - 1} = 6.0881409 \quad (3.24)$$

где $m=1$ для парной регрессии;

n – количество экспериментальных результатов, $n=20$;

$y_i - y_x$ – разность между значениями показателей отмывки по модели и экспериментальным значением.

Проверка статистической значимости параметров регрессии уравнения (коэффициентов регрессии) выполняется по t -критерию Стьюдента, который рассчитывается по формуле (3.25):

$$t_P = \frac{|P|}{S_P} \quad (3.25)$$

где P – значение параметра;

S_P – стандартное отклонение параметра.

Расчетное значение t_p сравнивают с таблицами значимости при выбранной доверительной вероятности $\alpha=0,95$ и числе степеней свободы $f=n-m-1=20-1-1=18$.

Если вычисленные значения $t_p >$ чем критическое значение t , приведенное в таблице для критерия Стьюдента, то коэффициент регрессии является значимым.

Для $f=20-1-1=18$ и $\alpha=0,95$ значение $t_{18}=2,101$.

Определяем стандартную ошибку регрессии по формуле (3.26):

$$S_{\text{ост}} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - y_x)^2}{n-m-1}} = \sqrt{\frac{\sum (y_{\text{мод}} - y_{\text{факт}})^2}{20-1-1}} = 0.581575 \quad (3.26)$$

В соответствии с формулой (3.25) выражаем время отмывки как P_τ ; расход воды на отмывку как P_m ; объем промывной воды как P_v . В уравнении (3.23) коэффициенты регрессии равны: $P_\tau = -0,6868$, $P_m = -0,730107$.

Определяем стандартное отклонение случайной величины a :

$$S_a = \frac{S_{\text{ост}}}{\sqrt{n\sigma}} \quad (3.27)$$

Для этого рассчитываем среднее значение параметров уравнения регрессии:

$$\bar{y} = \frac{\sum y_i}{n} = \frac{7.79002}{20} = 0.889501 \quad (3.28)$$

Дисперсию рассчитываем по формуле (3.29):

$$D_{(y)} = \frac{\sum y_i^2}{n} - \bar{y}^2 = \frac{17.79002^2}{20} - 0.889501 = 15.033028551 \quad (3.29)$$

Среднеквадратичное отклонение:

$$\sigma_{(y)} = \sqrt{D_{(y)}} = \sqrt{15.033028551} = 3.877244 \quad (3.30)$$

Определяем стандартное отклонение случайной величины по формуле (3.31):

$$S_p = \frac{S_{\text{ост}}}{\sqrt{n\sigma}} = \frac{0.581575}{\sqrt{20 \cdot 3.877244}} = 0.066043 \quad (3.31)$$

Критерии Стьюдента для двух параметров рассчитываем согласно выражению (3.25):

$$t_\tau = \frac{P_\tau}{S_p} = \frac{-0.686800}{0.066043} = -10.399285 \quad (3.32)$$

$$t_m = \frac{P_m}{S_P} = \frac{-0.730107}{0.066043} = -11.055025 \quad (3.33)$$

Расчет критерия $t_v = \frac{P_v}{S_P}$ выполняется для уравнений (3.20) и (3.21).

Результаты расчета представлены в таблицах 3.9 и 3.10.

Стандартный t -критерий при числе степеней свободы, для данного исследования равно 18, с доверительной вероятностью 0,95 составляет $t=2,101$ [91]. Расчет показывает, что в уравнениях (3.20) и (3.21) для состава жидкой фазы значения t_v и t_r соответственно меньше табличного значения t -test, что дает основания для исключения из регрессионных моделей этих второстепенных факторов, а именно, объем промывных вод для уравнения (3.20) и время процесса для уравнения (3.21), оказывающих незначительное влияние на функцию отклика. Для уравнений (3.18), (3.22) и (3.23) оба значения t -test больше табличного значения, т.е. рассчитанные коэффициенты регрессии являются статистически значимыми. Следовательно, эти уравнения регрессии оцениваются как статистически надежные, и их можно использовать для дальнейшего анализа процесса обогащения калийной руды и прогнозов характера данных зависимостей в различных условиях протекания процесса.

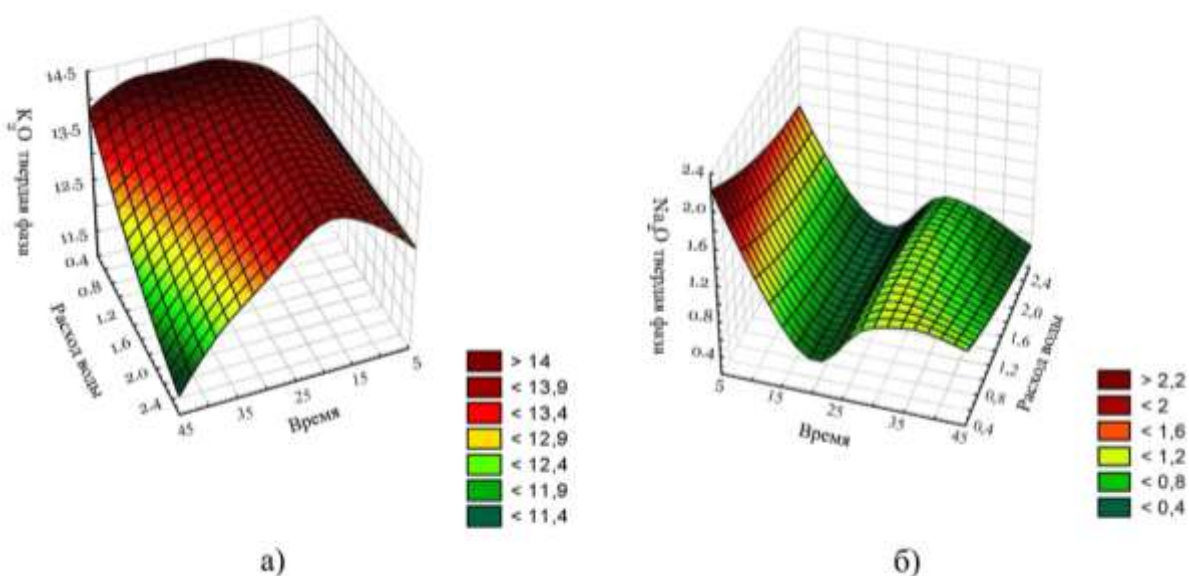
Планирование эксперимента с помощью программы Statistica позволило провести трехмерный визуальный анализ изучаемого процесса с помощью построенных поверхностей регрессии для всех значимых уравнений, описывающих состав жидкой и твердой фаз по калийному и натриевому компоненту в зависимости от параметров процесса. На трехмерных диаграммах рассеяния для содержания оксида калия в твердой фазе (рисунок 3.13, а) отчетливо изображена область с максимальным содержанием калия $\approx 13,9\%$ темно-красного цвета для времени процесса 15-20 минут при любом расходе воды, причем данная поверхность практически не отличается для моделей с учетом и без учета исходного состава соли. Этой области соответствует максимальная эффективность отмывки руды от солей натрия.

Таблица 3.9 – Расчет критерия Стьюдента для определения значимости коэффициентов регрессии

Уравнение	Параметр	$S_{\text{ост}}$	$\bar{y}$	$D(y)$	$\sigma(y)$	S_p	P_τ	t_τ
							P_m	t_m
							P_v	t_v
Содержание K_2O в твёрдой фазе	τ	0,304649	13,53031125	3478,317127	58,977258	0,00887	0,30417	34,291995
	m						0,39588	44,631341
Содержание Na_2O в твёрдой фазе	τ	0,581575	0,889501	15,033028551	3,877244	0,066043	-0,686800	10,399285
	m						-0,730107	11,055025
Содержание K_2O в жидкой фазе	τ	0,190804	2,23054461	54,5312558868	7,384528	0,0157	-0,30157	19,20828
	m						-0,0676026	43,058981
	v						0,013078	0,832994
Содержание Na_2O в жидкой фазе	τ	0,426044	3,8867925	287,035962823	16,942135	0,023145	-0,0483	2,086844
	m						-17,0550	736,876215
	v						0,5971	25,798228
Содержание K_2O в твёрдой фазе с исх.знач	τ	0,296777	13,44723375	3435,7338150157	58,615132	0,00866	0,25348	29,270207
	m						-0,17894	20,662817
Содержание Na_2O в твёрдой фазе с исх.знач	τ	13497,274291	-9302,72656245	778866493,4614	27908,179687	25,549377	-18,1552	0,710593
	m						-0,5723	0,022399

Таблица 3.10 – Расчетные значения t -критерия (t -test) Стьюдента

Уравнения	Функция Y	t -критерии		
		t_τ	t_m	t_v
1	Содержание K_2O в твердой фазе с учетом состава исходной соли	29,270207	20,662817	-
3	Содержание K_2O в жидкой фазе	19,20828	43,058981	0,832994
4	Содержание Na_2O в жидкой фазе	2,086844	736,876215	25,798228
5	Содержание K_2O в твердой фазе	34,291995	44,631341	
6	Содержание Na_2O в твердой фазе	10,399285	11,055025	

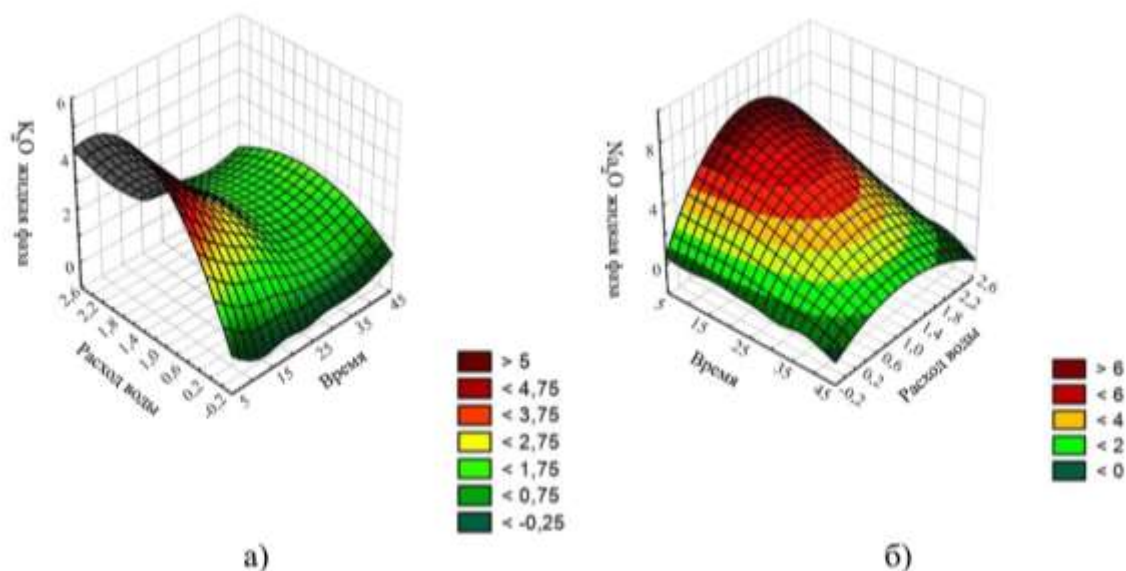


а – содержание K_2O ; б – содержание Na_2O

Рисунок 3.13 – Трехмерная диаграмма рассеяния поверхностей для содержания K_2O (а) и Na_2O (б) в твердой фазе

Максимальная степень отмывки также наглядно представлена на трехмерной диаграмме содержания оксида натрия в твердой фазе (рисунок 3.13, б) темно-зеленой областью с минимальным содержанием компонента для 15-20 минут процесса при любом расходе воды. Рисунки 3.13 и 3.14 подтверждают нелинейный характер зависимостей (уравнения регрессии (3.18), (3.22), (3.23)).

Объемно-графические зависимости состава промывной воды от параметров процесса свидетельствуют о снижении содержания в жидкой фазе солей калия и натрия (рисунок 3.14) с увеличением как времени процесса отмывки, так и расхода воды во всем интервале изменения параметров. Такая зависимость связана, как уже выше упоминалось, с повышением растворимости данных солей по мере протекания отмывки и разбавления раствора [87, р. 590].



а – содержание K_2O ; б – содержание Na_2O

Рисунок 3.14 – Трехмерная диаграмма рассеяния поверхности для содержания K_2O (а) и Na_2O (б) в жидкой фазе

Трехмерные диаграммы рассеяния наглядно представляют результаты исследований; они выявили взаимосвязь показателей обогащения калийной руды с параметрами процесса. Экстремумы поверхности на рисунках 3.13 и 3.14 подтверждают результаты экспериментов по максимизации отмывки калийной руды от солей натрия и позволяют определить оптимальное время процесса – 20 минут. Расход воды при массовом соотношении вода/соль, равном 1/2, выбираем с учетом поверхностей регрессии на рисунке 3.14 (б) исходя из минимальных потерь калия с промывной водой и минимального ввода воды в процесс переработки.

Выводы по третьему разделу

Проведенный качественный и количественный анализ природной соли месторождения Челкар позволил определить химический состав сырья, на основании которого с учетом идентификации рентгенофазовым методом определен минералогический состав изучаемой руды. Установлено, что в составе сырья преобладают калийные минералы – карналлит (38,5%) и глазерит (25,34%), значительны также доли гипса (23,71%) и галита (6,58%), возможно также формирование на основе индивидуальных минералов сложных кристаллогидратов в виде полигалита.

Экспериментальное исследование обогащения природной калийной руды месторождения Челкар путем неполного растворения показало, что данный метод является эффективным методом вывода из состава сырья хорошо растворимых солей натрия, которые являются примесным компонентом в процессе переработки руды в калийные удобрения. 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, при котором достигается максимальная отмывка руды от солей натрия. При этом обеспечиваются минимальные потери ценного калия с промывной водой с минимальным вводом воды в процесс обогащения калийной руды.

Получены математические модели изучаемого процесса в результате статистической обработки экспериментальных данных; статистическая значимость коэффициентов регрессии определена путем расчета t -критерия Стьюдента для уравнений с корреляционным коэффициентом, близким к 1. Результаты показали, что статистически надежными являются уравнения регрессии, описывающие содержание калия в твердой фазе с учетом и без учета состава природной соли и содержание натрия в твердой фазе без учета состава исходной руды в зависимости от времени процесса и расхода воды на отмывку. Уравнения могут быть использованы для оперирования процессом обогащения калийной руды и прогноза данных зависимостей в различных условиях процесса. Трехмерный визуальный анализ процесса с помощью поверхностей регрессии для всех значимых уравнений выявил взаимосвязь показателей обогащения калийной руды с параметрами процесса. Экстремумы поверхности подтверждают результаты экспериментов по максимизации отмывки калийной руды от солей натрия.

4 ПЕРЕРАБОТКА КАЛИЙНОЙ РУДЫ В КАЛИЙНОЕ УДОБРЕНИЕ

4.1 Изучение способов извлечения калийных солей из обогащенной руды

В промышленных условиях производство водорастворимых солей калия, натрия и магния галургическим или флотационным способом организуется по схеме с минимальным вводом воды в процесс путем использования для растворения оборотного маточного раствора вместо воды. Поэтому была изучена 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, равном 1/2 при 20°C в течение 20 мин. Результаты представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 - Состав отмытой руды и фильтратов после отмывки

Содержание компонента, %	Исходная руда	Фаза	Первая отмывка	Вторая отмывка	Третья отмывка
K_2O	14,04	твердая	14,03	14,30	14,00
		жидкая	3,02	2,08	1,79
Na_2O	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	7,40	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 4.1, при отмывке руды первым фильтратом происходит увеличение содержания оксида калия в твердой фазе с 14,03 до 14,30% 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 будет снижать эффективность отмывки. Поэтому для обеспечения высокой эффективности обогащения руды по калию

целесообразно предложить проводить двукратную отмывку руды сначала первым фильтратом (промывной водой), а затем 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 раствор переходит в пределах растворимости, 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 режим отмывки руды первым фильтратом. Об эффективности отмывки говорят результаты РФА и РЭМ руды после второй отмывки, представленные на рисунках 3.10 и 3.11 [92].

Процесс отмывки руды от солей натрия связан с разделением образовавшейся суспензии путем фильтрования на жидкую и твердую фазы. Поэтому одновременно был рассмотрен вопрос скорости разделения фаз, поскольку скорость фильтрования определяет скорость всего процесса переработки. Фильтрующие свойства осадка на фильтре определяются показателем производительности фильтрования. Для отмывки руды первым фильтратом этот показатель составляет $674 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{ч}$ по влажному осадку, а для отмывки водой - $1404 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{ч}$ по влажному осадку, что характеризует высокую скорость процесса фильтрования, который не лимитирует весь процесс.

Результаты дифференциально-термического анализа руды приведены на рисунке 4.1. Слабый эндотермический эффект в области $100\text{-}200^\circ\text{C}$ связан с удалением адсорбированной воды из межкристаллического пространства и с дегидратацией гипса.

Значительный эндотермический эффект зафиксирован в интервале температур $350\text{-}420^\circ\text{C}$ с существенным увеличением потери массы образца, что вызвано удалением кристаллизационной воды при разрушении структуры кристаллов карналлита, а эндоэффект в интервале $470\text{-}530^\circ\text{C}$ соответствует дегидратации полигалита. Таким образом, разрушение структуры кристаллов руды в результате прокалики может способствовать высвобождению индивидуальных солей, хорошо растворимых в воде. Поэтому отмытую руду подвергали прокалике 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 преимущественно безводных солей в результате прокалики. На рентгенограмме (рисунок 4.2) карналлит, глазерит и гипс обнаруживаются в виде слабых пиков, что свидетельствует о разрушении кристаллической решетки кристаллогидратов и двойных солей.

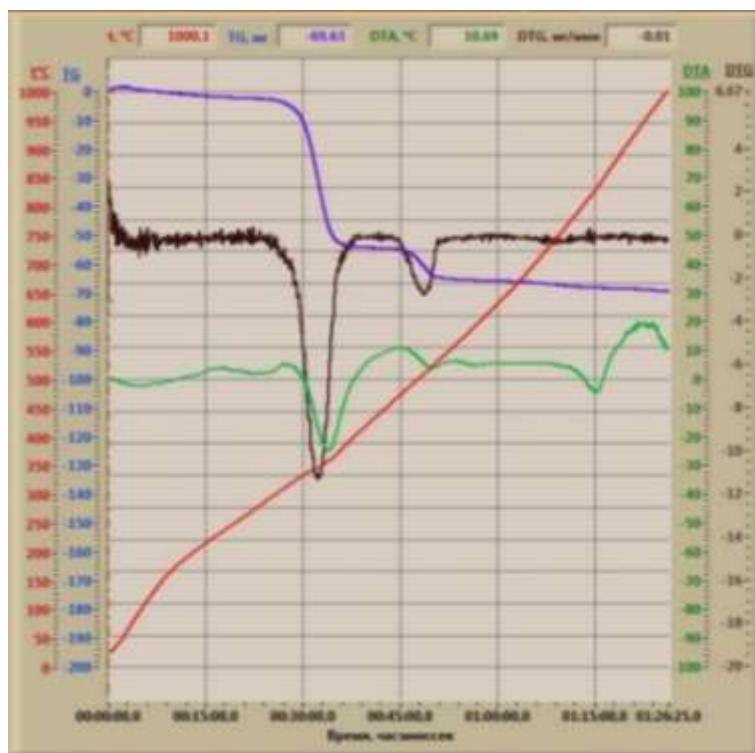


Рисунок 4.1 – Дериватограмма отмытой руды

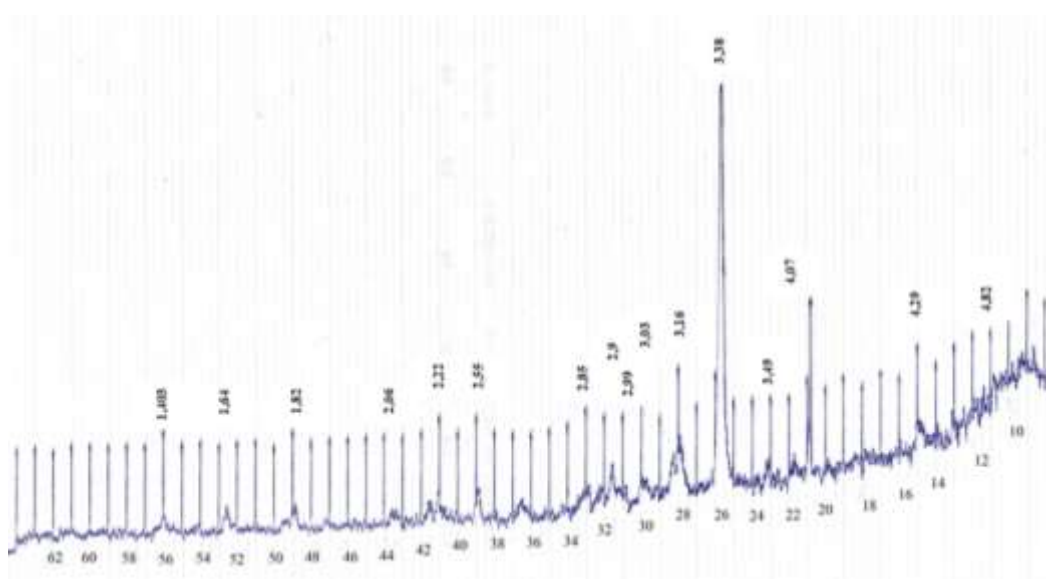


Рисунок 4.2 – Рентгенограмма прокаленной отмытой руды

При этом отчетливо идентифицируются индивидуальные соли – сильвин ($d=3,16; 2,22; 1,82$), кизерит $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d=3,38; 2,55; 4,82$) и ангидрит ($d=3,49; 2,85; 1,64$), которые кристаллизуются после разложения вышеуказанных минералов и их перекристаллизации.

Для дальнейшей переработки отмытой руды в удобрения полученный образец подвергали растворению в 50 мл воды при температуре 50°C в течение 15 минут при соотношении вода/соль, равном 2/1 (таблица 4.2). Жидкую и твердую фазу анализировали на содержание K_2O , Na_2O , CaO , MgO , SO_4^{2-} , Cl^- . Результаты представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.2 – Масса компонентов после растворения прокаленной руды при температурах 50 и 90°C

Температура, °C	Время растворения, мин	Масса реагентов, г		Масса жидкой и твердой фаз, г		
		Руда	Вода	Фильтрат	Влажный осадок	Сухой осадок
50	15	10	20	12	17,626	7,032
90	60	20	40	30	36,805	14,063
	45			15	34,925	14,757
	30			11	32,909	14,955

Таблица 4.3 – 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	57,33
Na ₂ O	8,47	1,25	2,52	0,05	0,64	98,61
CaO	7,72	17,42	19,30	27,4	0,01	0,14
MgO	5,55	7,40	8,95	5,65	1,91	55,64
SO ₄ ²⁻	26,58	59,13	62,12	52,3	11,7	40,81
Cl ⁻	18,77	1,68	1,51	0,28	0,55	86,95

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 прокалики 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 K₂O в раствор составляет 57,33%, MgO – 55,64%. 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 Na₂O в форме ионов натрия 98,61% и хлорид-ионов 86,95%. Нерастворимый сульфат кальция неизменно остается в твердой фазе, о чем свидетельствует элементный состав и спектрограмма, полученные на РЭМ (рисунок 4.3). Спектрограмма сухого остатка после растворения руды также подтверждает отсутствие в ее составе NaCl [92, с. 45].

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	

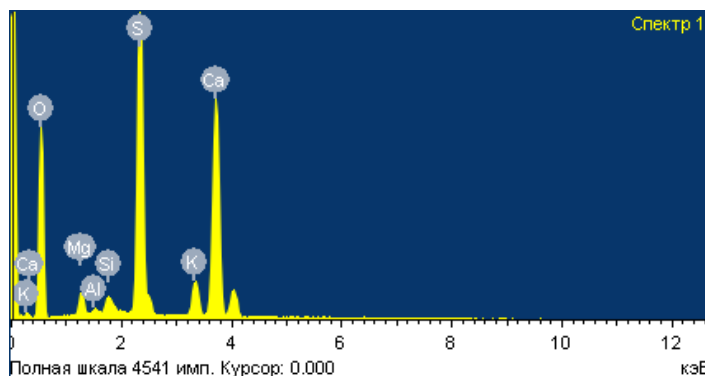


Рисунок 4.3 - Спектрограмма прокаленной руды после растворения

Рентгенограмма твердой фазы (рисунок 4.4), 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 ($d=3,86; 3,25; 3,03$).

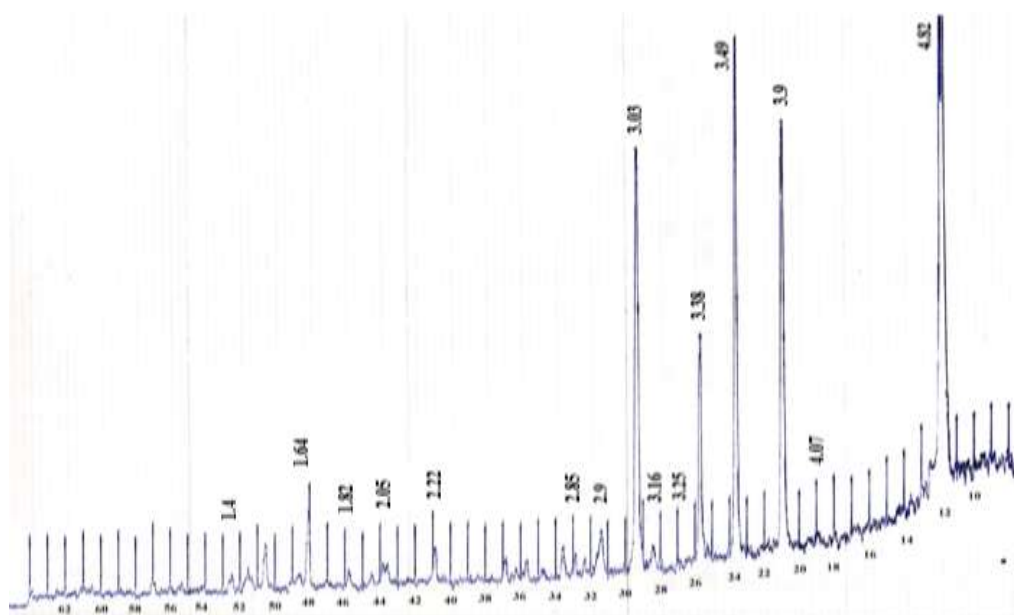


Рисунок 4.4 – Рентгенограмма прокаленной руды после растворения

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что перевод солей калия и магния в раствор при температуре 50°C является неэффективным, поскольку 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. Результаты исследования представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Состав фаз после растворения прокаленной руды при температуре 90°C

Содержание компонента, %	Фаза после растворения руды	Время растворения, мин		
		30	45	60
K ₂ O	твердая	8,63	8,49	6,21
	жидкая	2,64	1,93	1,98
Na ₂ O	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

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 K₂O, Na₂O, CaO, MgO, SO₄²⁻.

Как следует из таблицы 4.4, 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 5,40%. 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 [92, с. 46].

4.2 Исследование выделения хлорида натрия из промывной воды обогащения калийной руды

Образуемая в результате обогащения карналлитовой руды промывная вода может быть использована прежде всего как оборотный раствор на стадии отмывки. Избыточная часть ее может быть переработана для выделения из нее чистого хлорида натрия. Как показал анализ жидкой и твердой фаз, полученных

при двухкратной отмывке калийной руды в оптимальном технологическом режиме, указанном выше, образующийся фильтрат содержит 2,1% K_2O , 7,39% Na_2O и 11,3% хлорид ионов. Содержание остальных ионов незначительно. Для определения условий выделения $NaCl$ в твердую фазу проведен расчет процесса упаривания раствора на основании диаграммы растворимости в системе $KCl-NaCl-H_2O$ (рисунок 4.5).

На основании состава фильтрата содержание хлоридов калия и натрия в растворе составляет 14% $NaCl$ и 3,3% KCl . Указанному составу раствора на диаграмме соответствует фигуративная точка P , при упаривании которого при температуре $100^\circ C$ фигуративная точка системы перемещается по лучу OP . По мере изотермического упаривания точка состава системы перемещается в поле кристаллизации хлорида натрия BV_1E_{100} . Как показывает построение луча кристаллизации, максимальное количество кристаллов $NaCl$ образуется в точке F , когда твердая фаза находится в равновесии с эвтоническим раствором E_{100} .

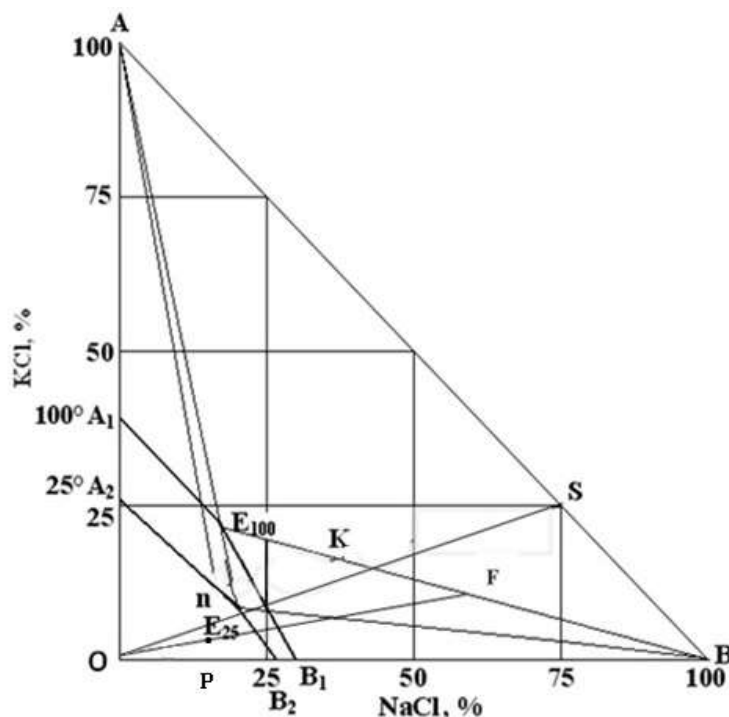


Рисунок 4.5 - Растворимость в системе $KCl-NaCl-H_2O$ при 25 и $100^\circ C$

Примечание – Составлено по источнику [2, с. 276]

В соответствии с правилом рычага для кристаллизации максимального количества чистого хлорида натрия следует упарить фильтрат на 75%, что определяется соотношением отрезков PF и OF :

$$\frac{PF}{OF} = 0,75 \quad (4.1)$$

Следовательно, из 100 грамм промывной воды необходимо испарить 75 грамм воды. При этом система будет состоять из равных количеств кристаллов

и раствора (отрезки FE_{100} и FB на рисунке 4.5). Ввиду сильно разбрызгивания выпариваемой массы была проведена упарка раствора на 60%, что соответствует фигуративной точке состава системы N. При этом достигнут несколько меньший выход кристаллов $NaCl$, определяемый отрезком NE_{100} на диаграмме растворимости. Количество выпадающих кристаллов X определяется соотношением отрезков:

$$\frac{X}{25-X} = \frac{13}{55} \quad (4.2)$$

тогда $X=4,4$ грамма.

Идентификация полученных кристаллов рентгенофазовым методом (рисунок 4.6), свидетельствует о выделении практически чистого хлорида натрия. Это подтверждается интенсивными пиками, характерными для галита $d=2,81$; $1,99$; $1,26$ Å; в соли также присутствуют незначительные примеси сильвина ($d=3,16$; $2,22$; $1,82$ Å) и карналлита ($d=3,25$; $3,03$; $2,9$ Å), едва определяемые на рентгенограмме.

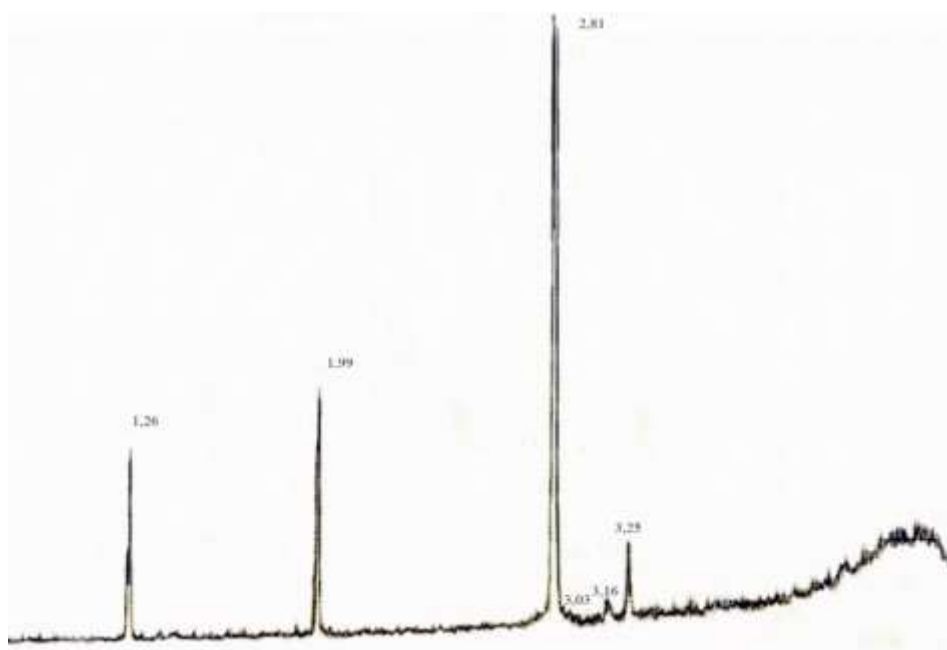


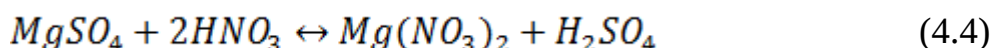
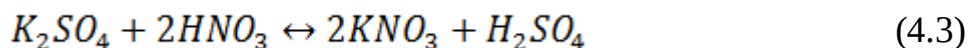
Рисунок 4.6 - Рентгенограмма кристаллов поваренной соли, выделенной из промывной воды

Полученная чистая соль может быть использована в качестве пищевой выварочной соли. Кроме предлагаемого способа переработки, оставшийся маточный раствор также может быть возвращен в процесс для отмывки исходной руды, что обеспечивает режим минимального ввода воды в технологический процесс и соответственно минимальных энергозатрат на упаривание промывной воды. Исследованный процесс обогащения природной калийной руды может быть реализован по схеме с получением чистого хлорида натрия и возврата маточного раствора на отмывку.

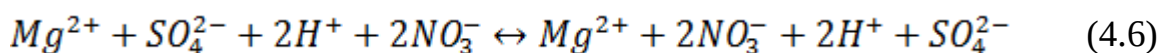
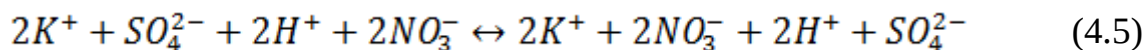
4.3 Исследование процесса азотнокислотной переработки калийной руды

Изученные методы переработки отмытой прокаленной карналлитовой руды в водорастворимое удобрение путем непосредственного растворения водой при повышенных температурах не позволили полностью перевести калийные соли в раствор. Около половины K_2O остается в руде, вероятно, в составе прочносросшихся минералов ангидрита, сильвина и кизерита, в виде смеси солей – хлорида калия и сульфатов кальция и магния.

В литературе описан метод переработки полигалитовых руд различных месторождений на территории Российской Федерации с помощью азотной кислоты. Результаты данного исследования показали, что это приводит к лишь частичному переходу в раствор сульфатов калия и магния при полном растворении остаточных количеств солей натрия. Такой метод позволяет достигнуть лишь 80%-ной степени перехода солей калия в раствор с отделением нерастворимого остатка [76, с. 58]. Поэтому для получения бесхлорного водорастворимого минерального калийно-магниевое удобрения требуется поиск других, а именно, химических методов переработки обогащенной руды. Представленный выше химический состав сырья: 15,96% K_2O , 2,52% Na_2O , 19,30% CaO , 8,95% MgO , 62,12% SO_4^{2-} , 1,51% Cl^- позволяет предположить, что основными водорастворимыми компонентами являются сульфаты калия и магния, связанные с нерастворимым сульфатом кальция. Для их извлечения из руды в водорастворимые соединения изучен процесс растворения отмытой прокаленной калийной руды раствором азотной кислоты, взятой в избытке [76, с. 52]. Процесс описывается уравнениями реакций:



Ввиду того, что все взаимодействующие соединения являются сильными электролитами, водорастворимыми соединениями, данные реакции являются обратимыми реакциями ионного обмена, протекающими в водном растворе. Они идут вплоть до достижения равновесия и могут протекать одновременно в двух противоположных направлениях, т.е. как в сторону образования продуктов реакции, так и в сторону образования исходных реагентов, поскольку, согласно теории электролитической диссоциации, все реагенты и продукты находятся в растворе в виде ионов [93]. При взаимодействии сильных электролитов в растворе ионное равновесие устанавливается мгновенно. Такие реакции записываются в ионной форме:

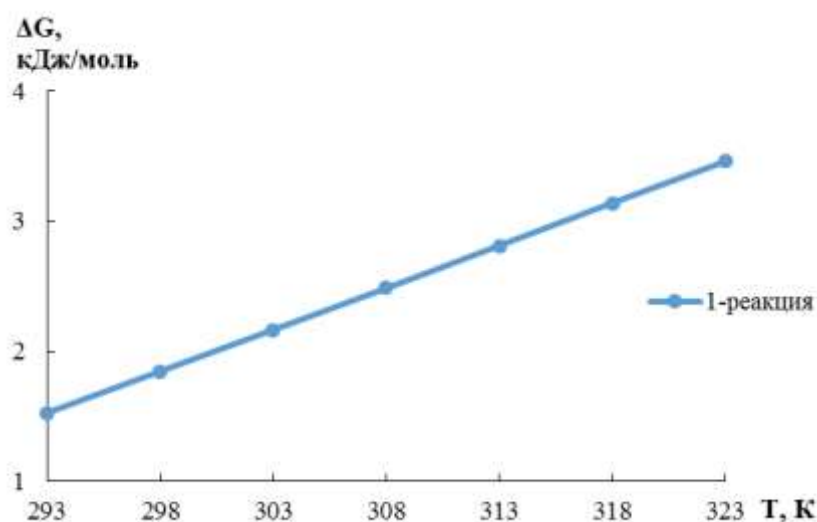


При взаимодействии же раствора азотной кислоты с обогащенной природной калийно-магниевой солью растворение сульфатов калия и магния происходит за счет ионной силы кислоты, и, поскольку реакции протекают без образования осадка или газа, то взаимодействие реагентов сводится к переводу в раствор ионов калия, магния и сульфат-ионов с образованием раствораравновесного состава.

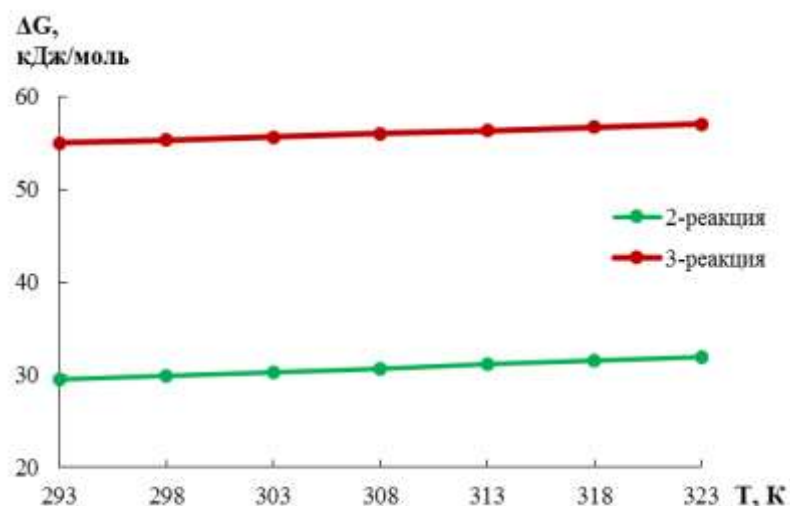
Как утверждает ученый [94], «в необратимом процессе полезная работа не совершается, и, следовательно, энергия Гиббса должна убывать, т.е. $\Delta G < 0$. Только такой процесс может идти самопроизвольно. В обратимом же процессе совершается максимальная полезная работа за счет убыли энергии Гиббса: $\Delta G = -W'_{max}$. В случае небольшого абсолютного значения ΔG° устанавливается состояние химического равновесия при сопоставимых концентрациях исходных веществ и продуктов. При большом абсолютном значении ΔG° реакция оказывается практически необратимой, и идет до полного исчерпания хотя бы одного из реагирующих веществ. При небольшом положительном значении ΔG° реакция в смеси реагентов (продукты реакции сначала отсутствуют) все же идет в прямом направлении до образования некоторого небольшого количества продуктов. Если же ΔG° велико, то реакция с самого начала (от момента смешивания реагентов) практически не идет. Протекание несамопроизвольной реакции может происходить без затраты работы в результате смещения равновесия согласно принципу Ле Шателье».

Термодинамическую вероятность протекания реакций изучали с помощью Программного комплекса HSC-6.0 Chemistry финской металлургической компании «Outocumpu». Расчет энергии Гиббса при температурах 20, 30, 40 и 50°C подтверждает образование равновесного раствора, поскольку изменение энергии Гиббса для реакции (4.3) близко к нулю во всем температурном интервале, находится в пределах от +1,5 до +3,5 кДж/моль (рисунок 4.7 а, 1-реакция, Приложение Б).

Как известно, условием равновесия является равенство $\Delta G = 0$, поэтому значение изобарно-изотермического потенциала реакции (4.3) соответствует состоянию системы, близкому к равновесному, и не говорит о термодинамическом запрете самой реакции. Значения ΔG для реакции (4.4), равные $\approx +30$ кДж/моль, хотя и свидетельствуют в целом о термодинамической невозможности протекания взаимодействия сульфата магния с азотной кислотой, но в то же время низкие положительные значения энергии Гиббса характеризуют, как и для реакции (4.3), возможность протекания реакции (4.4) с растворением небольшой части магниевой соли вплоть до установления равновесия в системе по магнию (рисунок 4.7 б, 2-реакция, Приложение Б). Остальная часть, вероятно, остается в твердой фазе.



а

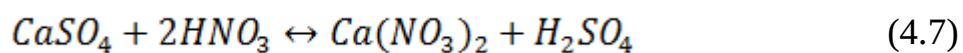


б

а – 1-реакция (4.3); б – 2-реакция (4.4), 3-реакция (4.7)

Рисунок 4.7 – Зависимость энергии Гиббса от температуры

Взаимодействие труднорастворимого сульфата кальция, входящего в состав руды, с азотной кислотой описывается уравнением реакции:



Энергия Гиббса для данной реакции во всем температурном интервале принимает положительные значения от +55 до +57 кДж/моль, что подтверждает, что реакция (4.7) термодинамически невозможна, поэтому весь сульфат кальция остается в твердой фазе (рисунок 4.7 б, 3-реакция, Приложение Б).

4.3.1 Изучение кинетики азотнокислотной переработки обогащенной руды

Предварительно изучена кинетика разложения прокаленной соли азотной кислотой концентрации 10% в интервале времени 10-40 минут. Процесс проводили в термостатированном стеклянном реакторе с мешалкой при включенной вытяжной вентиляции с отбором проб из бокового горлышка реактора. Каждую пробу суспензии разделяли на вакуум-фильтровальной установке под вакуумом 0,06 МПа, осадок промывали горячей водой и высушивали до постоянного веса; производительность фильтрования определяли по сухому отмытому осадку. Состав жидкой и твердой фаз анализировали на содержание K_2O и Na_2O фотометрическим методом, содержание CaO , MgO , Cl^- , SO_4^{2-} и N определяли химическим титриметрическим методом по стандартным методикам.

Все исследования разложения калийных руд раствором азотной кислоты были дважды воспроизведены для различных условий процесса. Общая стандартная неопределенность измерения и стандартное отклонение для анализа состава жидкой и твердой фаз рассчитаны для двух параллельных измерений образцов с учетом взвешивания образца, калибровки и измерения на пламенном фотометре. Для измерения содержания K_2O в твердой фазе, полученной при азотно-кислотном разложении, общая стандартная неопределенность составляет 0,0067. Относительное стандартное отклонение от усредненного значения с доверительной вероятностью $P=0,95$ составляет 0,0061.

Результаты исследования азотно-кислотного разложения отмытой калийной руды приведены в таблице 4.5 и на рисунке 4.8.

Таблица 4.5 – Изменение состава фаз в процессе азотнокислотного разложения калийной руды при температуре 50°C.

Компонент	Содержание, %					
	Прокаленная отмытая руда	Фаза	Время, мин			
			10	20	30	40
K_2O	15,96	твердая	9,66	5,78	1,6	1,55
		жидкая	1,23	2,88	4,14	4,21
MgO	8,95	твердая	7,22	5,66	3,01	2,85
		жидкая	0,76	2,05	2,36	2,34

Кинетические зависимости (рисунок 4.8) растворения солей калия и магния показывают, что состав жидкой и твердой фаз по основным компонентам - калию и магнию достигает равновесия к 30 минутам разложения, а скорость процесса по калию максимальна в первые 10 минут. Так, при 30 минутах в растворе содержится 4,14% K_2O и 2,36% MgO и при дальнейшем протекании процесса это содержание практически не изменяется.

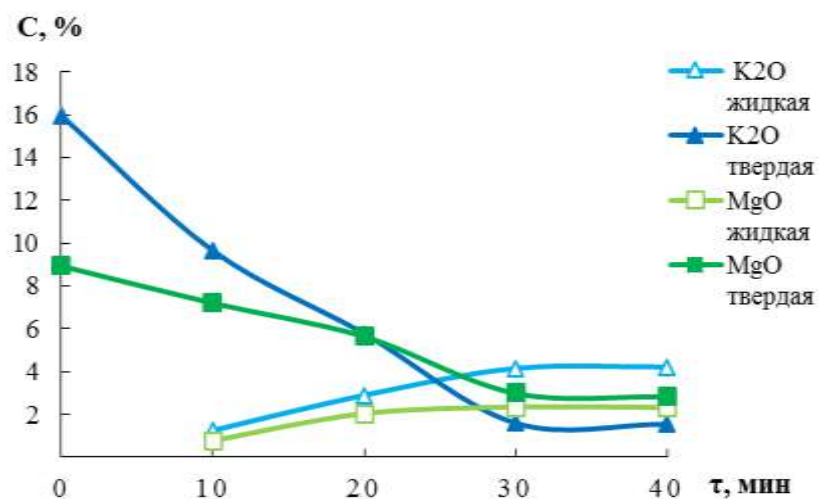


Рисунок 4.8 - Кинетика азотно-кислотного разложения калийной руды

Соответственно содержание этих компонентов в твердой фазе снижается к тридцатой минуте до минимального значения 1,6% K_2O и 3,01% MgO , т.е. достигается равновесие. Поэтому целесообразно выбрать время разложения отмытой руды - 30 минут [95].

На основании полученных экспериментальных данных определяли порядок реакций методом Вант-Гоффа [96] при изменении концентрации основных компонентов в растворе в интервале 10-40 минут для K_2O от 0,13 моль/л до 0,45 моль/л при температуре 50°C, от 0,095 до 0,28 моль/л при температуре 40°C и для MgO от 0,19 моль/л до 0,58 моль/л. На основании данных (таблица 4.6) строим зависимость содержания K_2O в растворе от времени $C=f(\tau)$ (рисунок 4.9).

Таблица 4.6 - Кинетика азотнокислотного разложения ($C_{HNO_3} = 10\%$)

Температура, °C	Компонент	Концентрация	Время τ , мин			
			10	20	30	40
50	K_2O	%	1,23	2,95	4,14	4,21
		моль/л	0,13	0,314	0,44	0,45
40	K_2O	%	0,89	1,55	2,54	2,63
		моль/л	0,095	0,165	0,27	0,28
50	MgO	%	0,76	1,55	2,36	2,34
		моль/л	0,19	0,39	0,59	0,58

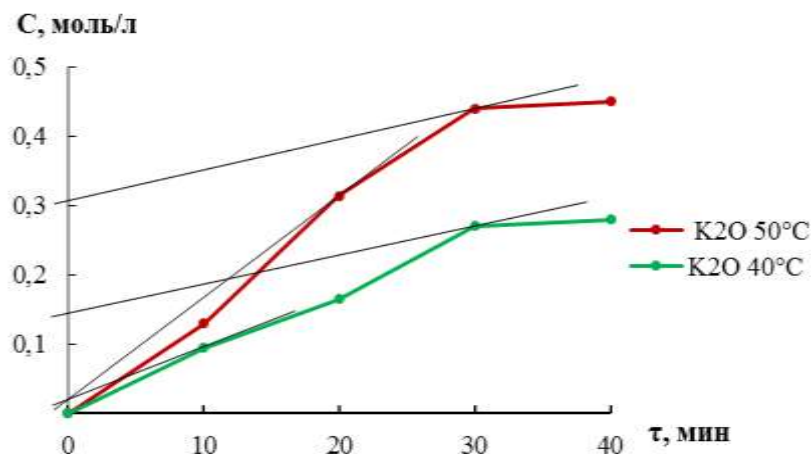


Рисунок 4.9 - Зависимость содержания K_2O в растворе от времени

Скорости реакций рассчитаны методом графического дифференцирования путем построения касательных к зависимости $C=f(\tau)$.

Скорости реакции (4.3) при температуре 50°C:

$$v_1 = \frac{0,13-0}{10} = 0,013 \text{ моль/л} \quad (4.8)$$

$$v_2 = \frac{0,314-0,02}{20} = 0,0147 \text{ моль/л} \quad (4.9)$$

$$v_3 = \frac{0,44-0,31}{30} = 0,0042 \text{ моль/л} \quad (4.10)$$

при температуре 40 °C:

$$v'_1 = \frac{0,095-0,02}{10} = 0,0075 \text{ моль/л} \quad (4.11)$$

$$v'_2 = \frac{0,165-0}{20} = 0,00825 \text{ моль/л} \quad (4.12)$$

$$v'_3 = \frac{0,27-0,15}{30} = 0,004 \text{ моль/л} \quad (4.13)$$

Определяем порядок реакции (n) методом Вант-Гоффа по отношению скоростей реакции при двух значениях времени:

$$n = \frac{\lg v_1 - \lg v_3}{\lg C_1 - \lg C_3} \quad (4.14)$$

$$n = \frac{\lg 0,013 - \lg 0,0042}{\lg 0,13 - \lg 0,44} = \frac{-1,886 - (-2,3768)}{-0,886 - (-0,356)} = \frac{-0,491}{0,53} = 0,93 \approx 1 \quad (4.15)$$

Аналогично строим зависимость содержания MgO в растворе от времени (рисунок 4.10).

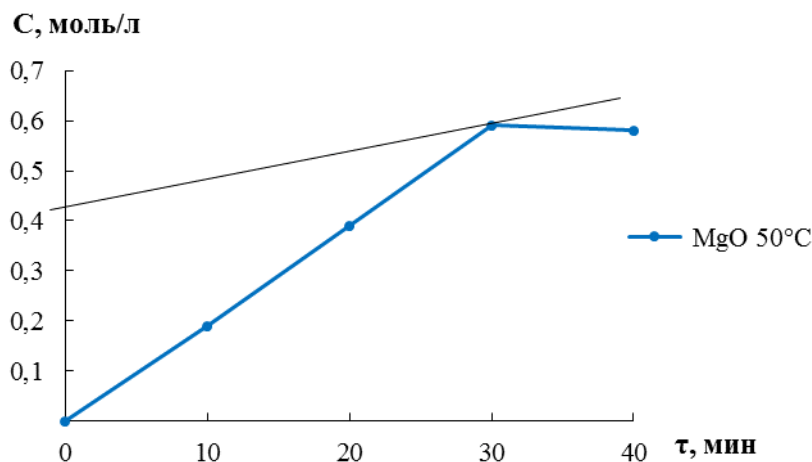


Рисунок 4.10 - Зависимость содержания MgO в растворе от времени

Скорости реакции (4.4) при температуре 50°C:

$$v_1 = \frac{0,19-0}{10} = 0,019 \text{ моль/л} \quad (4.16)$$

$$v_2 = \frac{0,39-0}{20} = 0,0195 \text{ моль/л} \quad (4.17)$$

$$v_3 = \frac{0,59-0,43}{30} = 0,00533 \text{ моль/л} \quad (4.18)$$

Определяем порядок реакции (4.4):

$$n = \frac{\lg 0,019 - \lg 0,00533}{\lg 0,19 - \lg 0,59} = \frac{-1,7212 - (-2,2757)}{-0,7212 - (-0,2291)} = \frac{0,5545}{0,4921} = 1,13 \approx 1 \quad (4.19)$$

Для проверки правильности определения порядка реакции строим графики зависимости $\lg C = f(\tau)$, описывающей уравнение 1 порядка по K₂O и MgO (таблица 4.7, рисунок 4.11).

Таблица 4.7 - Данные для построения зависимости $\lg C = f(\tau)$

Температура, °C	Компонент	Концентрация	Время τ , мин			
			10	20	30	40
50	K ₂ O	C, моль/л	0,13	0,314	0,44	0,45
		lgC	-2,04	-1,139	-0,800	-0,798
40	K ₂ O	C, моль/л	0,095	0,165	0,27	0,28
		lgC	-1,02	-0,782	-0,57	-0,55
50	MgO	C, моль/л	0,19	0,39	0,59	0,58
		lgC	-0,72	-0,41	-0,229	-0,236

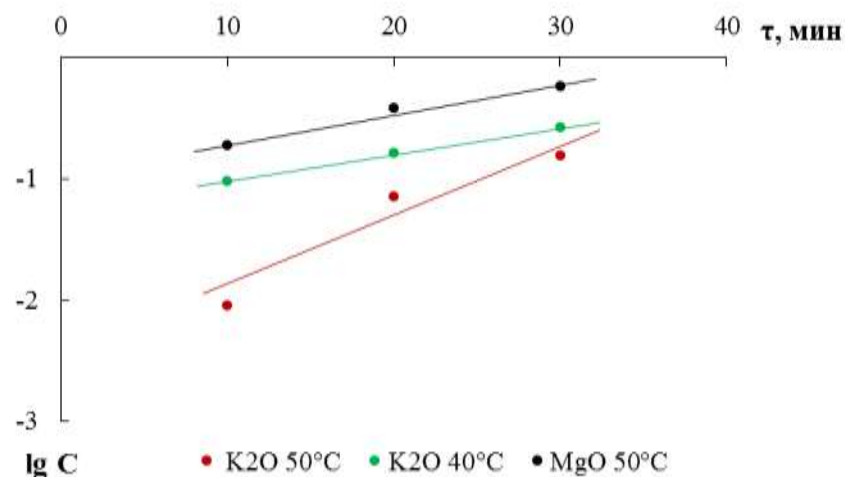


Рисунок 4.11 – Зависимость $\lg C$ от времени процесса

Прямые линии зависимости $\lg C = f(\tau)$, означают, что рассматриваемые реакции имеют 1 порядок. Следовательно, скорость реакций описывается уравнением первого порядка $V = k \cdot C$ для каждого из компонентов. Для 1 порядка реакции рассчитаем константу скорости реакции для температур 40 и 50°C по формуле (4.20), (4.21), (4.22):

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C} \quad (4.20)$$

$$k_{40} = \frac{1}{10} \ln \frac{0,165}{0,095} = 0,055 \quad (4.21)$$

$$k_{50} = \frac{1}{10} \ln \frac{0,314}{0,13} = 0,09 \quad (4.22)$$

Константа скорости реакции, рассчитанная по основному компоненту - оксиду калия равна 0,09 мин⁻¹ при температуре 50°C и 0,055 мин⁻¹ при 40°. Для определения энергии активации данной реакции в оптимальном режиме применим уравнение Аррениуса, выражающее зависимость скорости реакции от температуры [97]:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4.23)$$

где k – константа скорости реакции;

k_0 – предэкспоненциальный множитель (учитывает количество столкновений молекул, их особую ориентацию и другие факторы, не зависящие от температуры);

R – универсальная газовая постоянная;

E – энергия активации реакции.

Выразим константы скорости реакции (4.3) при разных температурах:

$k_1 = k_0 e^{\frac{-E}{RT_1}}$ и $k_2 = k_0 e^{\frac{-E}{RT_2}}$, тогда соотношение констант скоростей для двух температур:

$$\frac{k_{50}}{k_{40}} = \frac{0,090}{0,055} = 1,636; \quad (4.24)$$

$$\frac{k_{50}}{k_{40}} = \frac{e^{\frac{-E}{RT_{50}}}}{e^{\frac{-E}{RT_{40}}}} = e^{\left(\frac{E}{RT_{40}} - \frac{E}{RT_{50}}\right)} = e^{\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_{40}} - \frac{1}{T_{50}}\right)} = e^{\frac{E}{R} \left(\frac{1}{313} - \frac{1}{323}\right)}; \quad (4.25)$$

$$1,636 = e^{\frac{E}{R}(0,003195 - 0,003096)} = e^{\frac{E \cdot 0,0000989}{R}} = e^{0,0000119E} \quad (4.26)$$

После логарифмирования уравнения (4.26) получим следующее уравнение: $\ln 1,636 = 0,0000119E$.

Решая совместно уравнения для двух температур, определяем энергию активации реакции (4.3) $E_a = 41,37$ кДж/моль. Такое значение энергии активации свидетельствует о внутренне-кинетической области протекания процесса, в которой скорость процесса определяется скоростью химической реакции, которая возрастает только с увеличением температуры и практически не зависит от скорости диффузионных стадий [97, с. 44]. При достижении максимальной концентрации ионов калия в растворе система приходит в состояние равновесия, и в полученном растворе в равновесии находятся ионы калия, магния, водорода, сульфат- и нитрат-ионы. Следовательно, для изучения влияния концентрации азотной кислоты в интервале 10-50% на степень извлечения солей калия в раствор принимаем оптимальную температуру процесса 50°C, обеспечивающую максимальную скорость процесса. Более высокая температура не целесообразна ввиду усиления дымления кислоты за счет ускорения ее разложения с выделением оксидов азота.

Состав азотнокислотной вытяжки, полученной в оптимальном температурно-временном режиме разложения, т.е. при температуре 50°C в течение 30 минут при стехиометрическом соотношении соль:раствор кислоты=1:1,5 после разделения на жидкую и твердую фазу (таблица 4.8) показывает, что при разложении 10%-ной азотной кислотой часть калия, 1,6% K_2O , остается в исходной соли. Поэтому также изучали влияние концентрации азотной кислоты на состав образующихся фаз. С увеличением концентрации азотной кислоты до 30% происходит 100%-ное извлечение солей калия в раствор, который содержит 4,51% K_2O . Одновременно возрастает содержание в растворе сульфат-ионов от 10,12 до 10,9% и MgO от 2,36 до 2,54%.

Отсутствие ионов натрия связано с предварительной полной отмывкой руды от ионов натрия и хлорид-ионов. При этом в жидкой фазе практически отсутствует оксид кальция, и его содержание определяется растворимостью в азотнокислотной вытяжке, поэтому весь кальций полностью связан в виде нерастворимого сульфата кальция, представленного ангидритом и гипсом. Этот

факт подтверждается рентгенограммой нерастворимого остатка, который полностью состоит из указанных солей (рисунок 4.12).

Таблица 4.8 - Влияние концентрации азотной кислоты на состав фаз после разложения прокаленной руды

Состав отмытой прокаленной руды		Фаза после разложения	Содержание компонента в фазах, %		
			при концентрации HNO_3		
Компонент	%		10%	30%	50%
K_2O	15,96	твердая	1,60	0	0
		жидкая	4,14	4,51	4,41
CaO	19,30	твердая	25,20	29,40	29,21
		жидкая	0,22	0,06	0,05
MgO	8,95	твердая	3,01	5,00	5,63
		жидкая	2,36	2,54	2,70
SO_4^{2-}	62,12	твердая	54,80	61,11	64,23
		жидкая	10,12	10,90	8,76

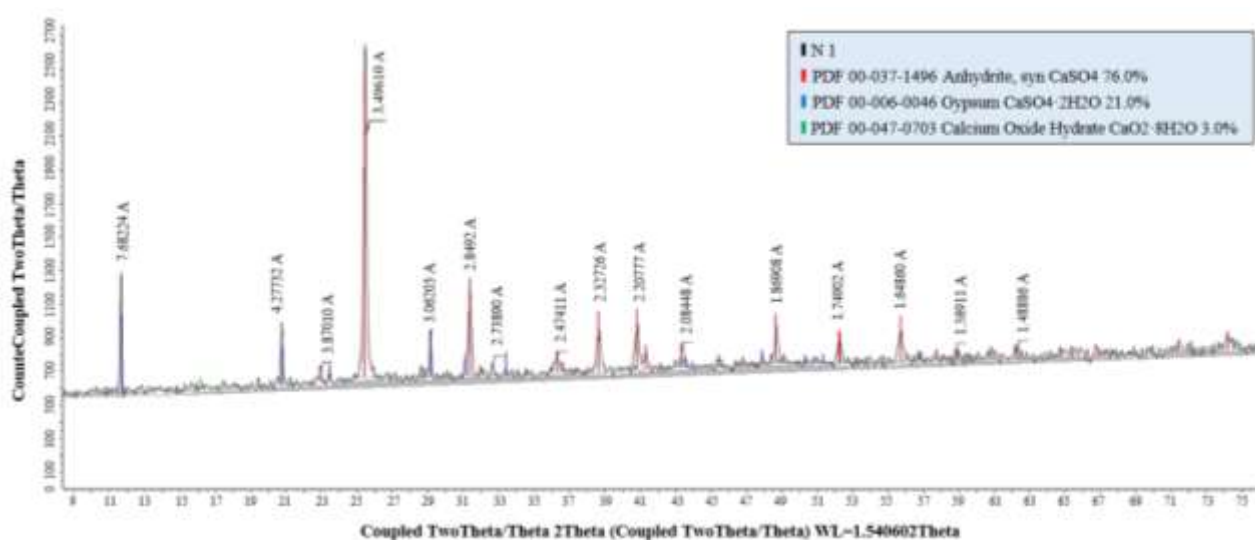


Рисунок 4.12 - Рентгенограмма нерастворимого остатка после азотнокислотного разложения сырья

Дальнейшее повышение концентрации азотной кислоты приводит к незначительному снижению содержания оксида калия в растворе, что можно объяснить высаливанием его солями магния, содержание которых возрастает до 2,7%. Одновременно возрастает содержание MgO в твердой фазе и снижается содержание сульфат-ионов в жидкой фазе и возрастает в твердой фазе, что также вызвано высаливанием сульфата магния.

Подобное распределение магния по фазам в результате азотнокислотного разложения подтверждается результатами термодинамического исследования, согласно которым реакция (4.4) термодинамически невозможна, однако имеет низкие положительные значения энергии Гиббса, что связано с высокой ионной силой раствора азотной кислоты, частично переводящей соли магния в жидкую

фазу (рисунок 4.7). Полученные результаты исследования позволяют сделать вывод, что для разложения отмытой руды следует применять азотную кислоту концентрации 30%.

Образовавшуюся в результате разложения руды суспензию разделяли фильтрованием под вакуумом, далее осадок промывали горячей водой и сушили, а фильтрат подвергали дальнейшей переработке для получения готового продукта – калийно-магниевых солей.

4.3.2 Анализ состава полученных калийных продуктов

Кристаллизацию калийно-магниевых солей осуществляли изотермическим методом с учетом состава исходного раствора и полей кристаллизации на диаграмме растворимости в системе K_2SO_4 - $MgSO_4$ - H_2O (рисунок 4.13). Диаграмма построена на основании состава жидкой и твердой фаз в системе K_2SO_4 - $MgSO_4$ - H_2O , приведенного в [98]. Для определения вида и количества кристаллизующейся соли при выпаривании раствора содержание нитрат-ионов не учитывалось.

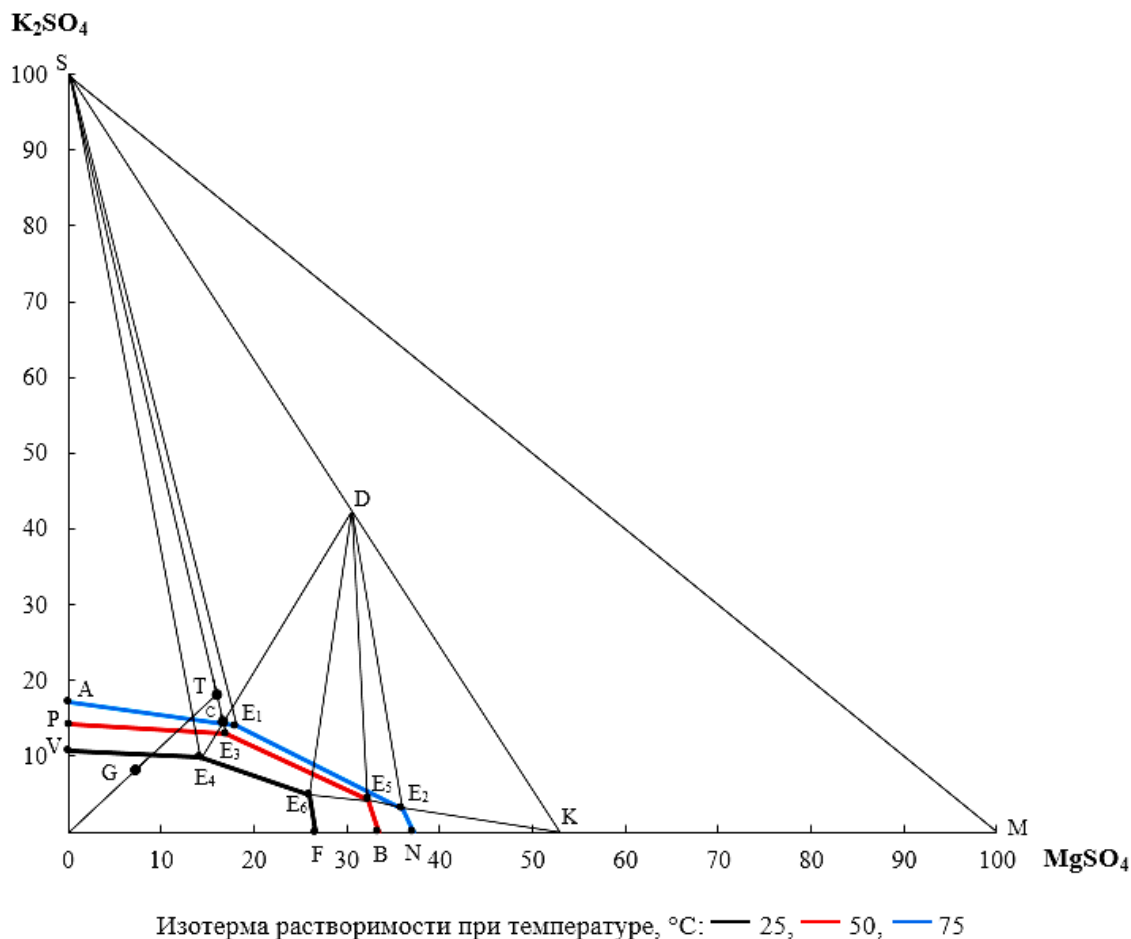


Рисунок 4.13 - Растворимость в системе K_2SO_4 - $MgSO_4$ - H_2O

Химическим анализом определен состав продукционного раствора, полученного в оптимальном режиме разложения: 4,51% K_2O , 2,54% MgO , 10,9% SO_4^{2-} и 2,03% N , что в пересчете на соли составляет 8,34% K_2SO_4 , 7,62%

MgSO₄. Этому составу на диаграмме растворимости соответствует фигуративная точка G. Как видно, она соответствует составу ненасыщенного раствора. Процесс испарения воды из раствора изображается на диаграмме лучом испарения OT, при этом количество испаренной воды определяется отрезком GT. При температуре 75°C система оказывается в поле кристаллизации сульфата калия ASE₁; для получения максимально возможного количества соли необходимо испарить из раствора примерно 60% воды, при котором состав системы соответствует точке T, а состав раствора – точке C, в которой раствор будет насыщен сульфатом калия.

Процесс выпаривания раствора осуществляли в лабораторной водяной бане UT-4302E при постоянной температуре 75°C. Выпавшие кристаллы отделяли фильтрованием, отмывали этанолом и исследовали рентгенографическим методом. Маточный раствор с pH=1,6 аммонизировали до pH=6 аммиачной водой концентрации 25% и высушивали в сушильном шкафу при температуре 60°C. Полученные продукты исследовали микроскопическим спектральным методом и подвергали рентгенографическому полуколичественному анализу на дифрактометре D8 Advance (Bruker). По результатам двух экспериментов по двухступенчатой кристаллизации получены усредненные данные химического состава продуктов промежуточной и полной кристаллизации, которые приведены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Данные по кристаллизации калийно-магниевых солей

Вид кристаллизации	Объем фильтрата/ раствора, мл	Объем аммиачной воды, мл	Масса сухого кристаллического продукта, г	Состав продукта, %			
				K ₂ O	MgO	SO ₄ ²⁻	N
Частичное упаривание фильтрата	25	-	7,45	16,39	10,78	60,85	-
	85	-	15,65				
Упаривание нейтрализованного маточного раствора	18	33	10,85	13,54	4,97	21,82	17,07
	50	78	13,15				

Кристаллы, выделенные изотермическим методом, т.е. частичным упариванием фильтрата до половины объема в соответствии с расчетом данного процесса по диаграмме растворимости, после отмывки подвергали рентгенофазовому анализу. РФА пробы полученной соли (рисунок 4.14) идентифицировал чистую двойную кислую соль сульфата калия-магния в форме кристаллогидрата KMgH(SO₄)₂·2H₂O. Химическим анализом определено содержание в продукте 16,39% K₂O, 10,78% MgO и 60,85% SO₄²⁻, что практически соответствует составу указанного на РФА кристаллогидрата. Это свидетельствует о том, что при упаривании при температуре 75°C точка состава системы оказалась в поле совместной кристаллизации сульфата калия и данной

двойной соли SDE_1 . Данный состав подтверждается элементным анализом и спектрограммой соли, полученной на РЭМ, который идентифицирует наличие с составе ионов калия, магния и серы (рисунок. 4.15).

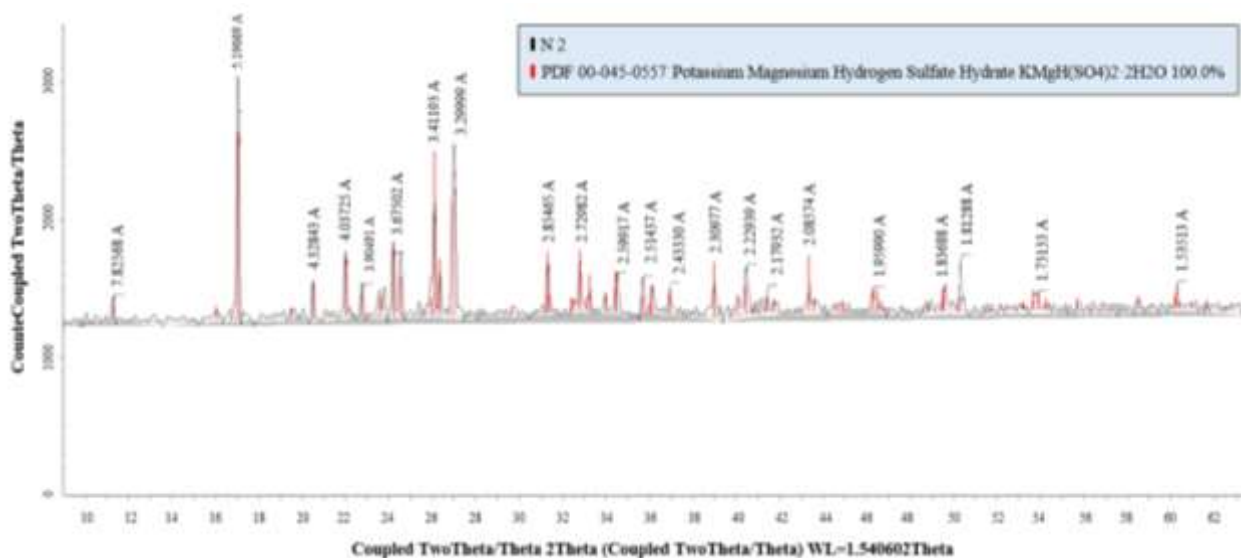


Рисунок 4.14 - Рентгенограмма соли, полученной изотермической кристаллизацией из фильтрата

При этом продукционная соль не содержит азот, что еще раз подтверждает кристаллизацию из фильтрата только сульфатов калия и магния, а весь азот остается в равновесном маточном растворе, несмотря на то, что по реакциям (4.3) и (4.4) образуются нитраты калия и магния. Углерод в составе образца обусловлен тщательной отмывкой от маточного раствора данной водорастворимой соли этанолом.

Элемент	Весовой, %
C	5.35
O	53.75
Mg	6.19
S	19.69
K	15.01
Итого	100.00

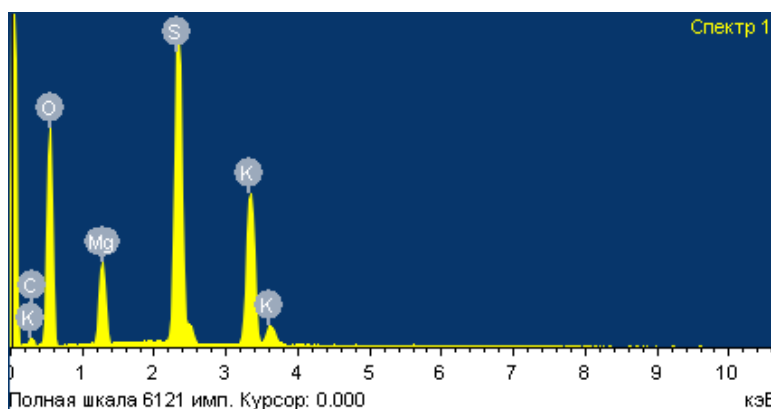


Рисунок 4.15 - Спектрограмма и элементный состав кристаллизованной соли

Таким образом, белый кристаллический продукт представлен сульфатами калия и магния, не содержит хлорид-ионов и нерастворимых примесей, но содержит небольшое количество ионов водорода, очевидно, в виде серной кислоты, переводящих сульфаты в гидросульфаты.

Кислые минеральные удобрения не следует использовать на физиологически кислых и нейтральных почвах, поэтому маточный раствор был аммонизирован аммиачной водой до pH=6 для получения нейтрального продукта. После сушки аммонизированного раствора получили твердый продукт бледно-желто-зеленого цвета, близкий к белому. Состав продукта определяли методом рентгенографического полуколичественного анализа (рисунок 4.16). Рентгенограммой идентифицированы двойные соли нитрата калия-аммония, кристаллогидрата сульфата магния-аммония и нитрат аммония [95, p. 81].

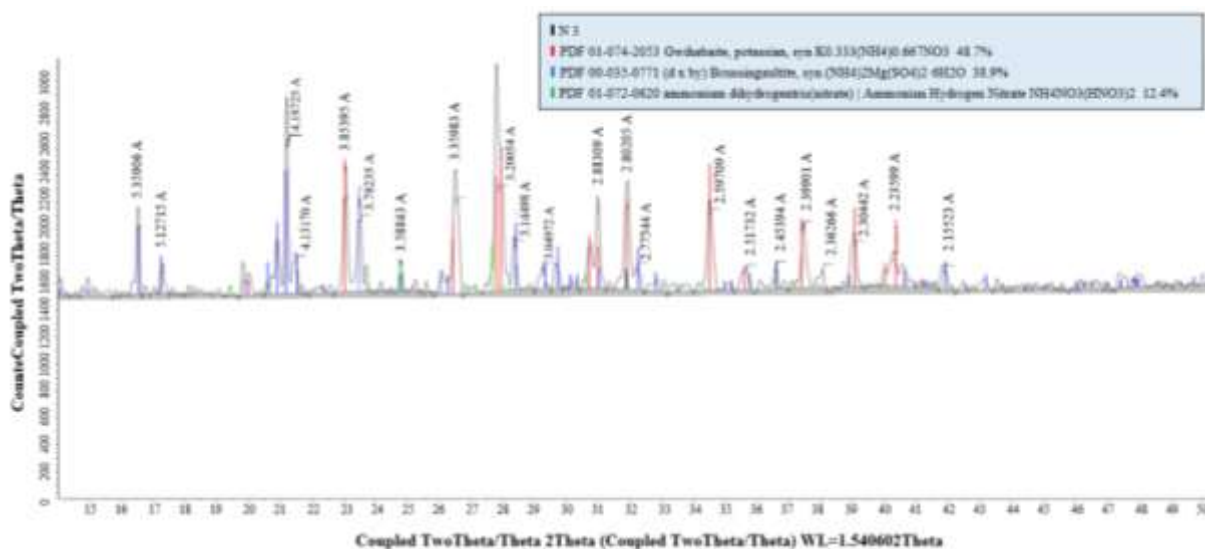


Рисунок 4.16 - Рентгенограмма соли, полученной после аммонизации, упаривания и сушки маточного раствора

Продукционная соль не содержит нерастворимых примесей и хлора, является полностью водорастворимой и состоит из трех солей: нитрат калия-аммония $\text{KNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ – 48,7%, кристаллогидрат сульфата магния-аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 38,9% и нитрат аммония – 12,4%. На это же указывает и спектрограмма данного продукта, полученная на РЭМ (рисунок 4.17).

Содержание в продукте оксида калия 13,54%, оксида магния 4,97%, сульфат-ионов 21,82% и азота 17,07% в среднем соответствует составу вышеуказанных солей (таблица 4.6). Высокое содержание азота обусловлено наличием в составе как нитратного, так и аммиачного азота, который вводится для нейтрализации свободной кислотности. Присутствие в составе незначительной доли хлорид-ионов (0,25%), ионов натрия (0,42%) и кальция (0,69%), обнаруживаемых на спектрограмме, находится в пределах растворимости этих ионов в продукционном растворе, из которого получена соль. Соотношение основных питательных элементов в полученном удобрении N:K равно 1,5:1, с учетом микроэлементов N:K:S:Mg=1,5:1:0,7:0,3.

Элемент	Весовой, %
C	8.85
N	17.03
O	49.96
Na	0.42
Mg	3.01
Al	0.23
P	0.22
S	7.84
Cl	0.25
K	11.49
Ca	0.69
Итого	100.00

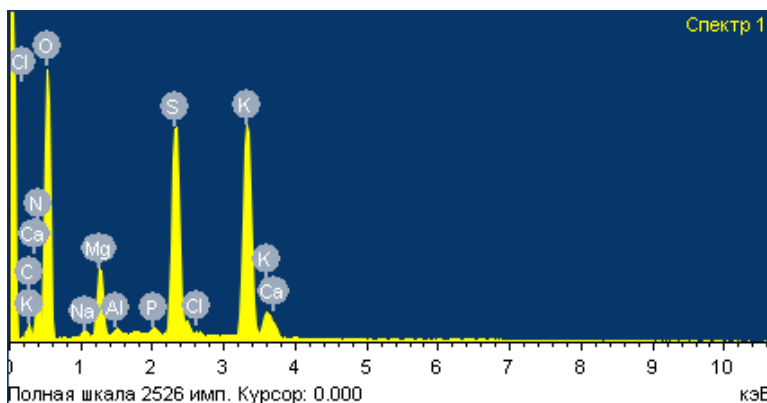


Рисунок 4.17 - Спектрограмма и элементный состав калийно-магниевого соли

Полученный продукт представляет собой калийно-азотно-магниевое водорастворимое бесхлорное безбалластное удобрение, основными солевыми компонентами которого являются нитрат калия, сульфат магния, нитрат и сульфат аммония.

Полученное сложное калийно-азотно-магниевое удобрение по составу близко к калимагнезии, соответствующей ТУ 2184-022-32496445-00 [99], состоящей из сульфатов калия и магния, с близким соотношением калия и магния (32% K_2O , 10% MgO). Но в полученном новом удобрении присутствует еще один питательный элемент – азот, потребность в котором у растений очень высокая.

Выводы по четвертому разделу

Изучена эффективность отмывки калийной руды от солей натрия в режиме двух- и трехкратной отмывки. Установлено, что для обеспечения высокой эффективности обогащения руды по калию целесообразно проводить двукратную отмывку руды сначала промывной водой, а затем водой. На основании данных ДТА и РФА показано, что в результате прокалки отмывой руды при $550^{\circ}C$ происходит разрушение кристаллической решетки кристаллогидратов, что может способствовать высвобождению индивидуальных солей, хорошо растворимых в воде.

Изучен метод растворения прокаленной руды в воде при температурах $50^{\circ}C$ и $90^{\circ}C$, который показал невысокую степень перехода в раствор ионов калия, магния и сульфат-ионов с полным переходом ионов натрия. Повышение температуры растворения руды водой до $90^{\circ}C$ не привело к существенному увеличению степени перехода солей калия и магния, в частности, сульфатов, которые являются целевыми компонентами минерального удобрения. Поэтому для достижения полного растворения солей требуется применять другие способы, связанные с химическими превращениями.

Изучены методы переработки промывной воды после обогащения карналлитовой руды. Эффективным способом является применение ее в

качестве оборотного раствора на стадии отмывки, который обеспечивает режим минимального ввода воды в технологический процесс и соответственно минимальных энергозатрат на упаривание промывной воды. Изучен также другой способ утилизации промывной воды для выделения из нее чистого хлорида натрия на основании предварительного расчета процесса упаривания раствора по диаграмме растворимости в системе $KCl-NaCl-H_2O$. Показано, что при выпаривании 60% воды из фильтрата происходит кристаллизация практически чистого хлорида натрия, что идентифицировано на рентгенограмме соли.

Для получения бесхлорного водорастворимого калийного удобрения изучена кинетика азотнокислотного разложения обогащенной карналлитовой руды месторождения Челкар. Расчет энергии Гиббса взаимодействия сульфатов калия с азотной кислотой констатировал значения, близкие к нулю, что определяет состояние системы как близкое к равновесному, и не говорит о термодинамическом запрете самой реакции. Для сульфата магния обоснована возможность протекания реакции с растворением небольшой части магниевой соли вплоть до установления равновесия в системе по магнию, а реакция взаимодействия сульфата кальция с азотной кислотой термодинамически невозможна.

Установлено, что равновесие по калию и магнию в жидкой и твердой фазах азотнокислотной суспензии достигает к 30 минутам разложения. Определен первый порядок протекающих реакций методом Вант-Гоффа. Рассчитанное значение энергии активации реакции взаимодействия сульфата калия с азотной кислотой, равное 41,37 кДж/моль характеризует внутренне-кинетическую область протекания процесса, на основании чего выбрана температура разложения обогащенной руды.

Результаты исследования позволили определить оптимальный режим разложения отмытой калийной руды, обеспечивающий полное извлечение калия в жидкую фазу: время процесса 30 минут, температура 50°C, концентрация азотной кислоты – 30%. Кристаллизацией из азотнокислого раствора изотермическим методом и путем сушки аммонизированного раствора получены соли, представляющие калийно-магниевый-сульфатный и калийно-азотно-магниевый водорастворимый бесхлорный безбалластный удобритель. Состав полученных продуктов идентифицирован рентгенографическим анализом.

Полученное сложное калийно-азотно-магниевое удобрение по составу близко к калимагнезии, соответствующей ТУ 2184-022-32496445-00, состоящей из сульфатов калия и магния, с близким соотношением калия и магния (32% K_2O , 10% MgO). Но в полученном новом продукте присутствует еще один питательный элемент – азот, потребность в котором у растений очень высокая. Это слабогигроскопичное, хорошо растворимое в воде удобрение, которое легко усваивается и необходимо для питания таких овощей, как картофель, кабачки, томаты, баклажаны, перец, а также для многих фруктовых и ягодных культур.

5 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КАЛИЙНЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ

5.1 Испытания переработки калийной руды месторождения Челкар для получения бесхлорного калийно-магниевого удобрения

Определенный оптимальный режим азотнокислотного разложения обогащенной калийной руды прошел апробацию в ходе укрупненных лабораторных испытаний в Испытательной региональной лаборатории инженерного профиля (ИРЛИП) «Конструкционные и биохимические материалы» Южно-Казахстанского университета имени М. Ауэзова. Для испытаний применяли азотную кислоту концентрации 20 и 30%, взятую в стехиометрическом количестве для разложения сульфатов калия и магния, процесс проводили при температуре 50°C в течение 30 минут, что соответствует установленным оптимальным параметрам.

Руду отмывали методом неполного растворения при установленных условиях. Полученную массу отфильтровывали, осадок на фильтре промывали промывной водой при температуре 20°C с тем же массовым соотношением. Прокаленную руду разлагали 30%-ной азотной кислотой, полученную суспензию разделяли на вакуум-фильтровальной установке под вакуумом 0,06 МПа. Изучение процесса фильтрования показало, что образовалась труднофильтруемая, практически не разделяемая суспензия, производительность фильтрования которой составляет 160 кг/м²·ч по сухому осадку. Плохая фильтруемость осадка, очевидно, связана с фазовым переходом гипса в безводный мелкодисперсный ангидрит при прокалке отмытой руды (таблица 5.1, опыт 1). Это подтверждается рентгенофазовым анализом высушенного отмытого нерастворимого остатка, который идентифицирует сульфат кальция в основном в виде ангидрита CaSO₄ (76%) с содержанием гипса CaSO₄·2H₂O 21% [95, р. 80]. Известно, что ангидрит формируется в виде мелких кристаллов, которые определяют фильтрующие свойства осадка. Кристаллы забивают поры фильтра и существенно увеличивают время фильтрования, что приводит к существенному ухудшению фильтрующих свойств осадка [2, с. 172]. Это, в свою очередь, приводит к снижению общей скорости всего процесса переработки карналлитовой руды.

Поскольку стадия фильтрования нерастворимого остатка является лимитирующей в подобных процессах, то для ускорения процесса следует подобрать условия для увеличения производительности фильтрования. Для этого проведено дополнительное исследование разложения отмытой руды, которая не подвергалась предварительному прокаливанию. В данном случае производительность фильтрования суспензии возрастает в 20 раз, до 3200 кг/м²·ч по сухому отмытому осадку (таблица 5.1, опыт 2), что подтверждает предположение о содержании в осадке крупнокристаллического гипса, являющегося нерастворимым компонентом природной калийной руды. Дегидратация гипса при этом не происходит, что и приводит к улучшению фильтрующих свойств осадка.

Таблица 5.1 - Показатели процесса фильтрования азотно-кислотной вытяжки

Опыт	Состав нерастворимого остатка, %			Производительность фильтрования, кг/м ² ·ч	Среднеквадратичный диаметр частиц, мкм	Удельная поверхность, см ² /г
	SO ₄ ²⁻	CaO	MgO			
1	66,05	35,60	0	160	31	4855
2	55,59	29,25	0,36	3200	70	702

Такой рост фильтруемости суспензии подтверждается седиментационным анализом осадков, который свидетельствует об увеличении размера частиц от 31 до 70 мкм и уменьшении удельной поверхности осадка почти в 7 раз при использовании непрокаленной руды вместо прокаленной (рисунки 5.1, 5.2, таблица 5.1). Как следует из рисунка 5.1, полученные в 1 опыте около 50% частиц гипса имеют среднеквадратичный диаметр 1-4 мкм, тогда как для 2 опыта (рисунок 5.2) более 30% частиц гипса имеют размер от 60 до 100 мкм. На различие в составе осадков указывают и результаты спектрального микроскопического анализа (рисунок 5.3). Пересчет состава основного компонента сульфата кальция по содержанию кальция и серы показывает присутствие в осадке 2 только дигидрата сульфата кальция ($\approx 100\%$ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), а в осадке 1 – $\approx 90\%$ ангидрита (CaSO_4).

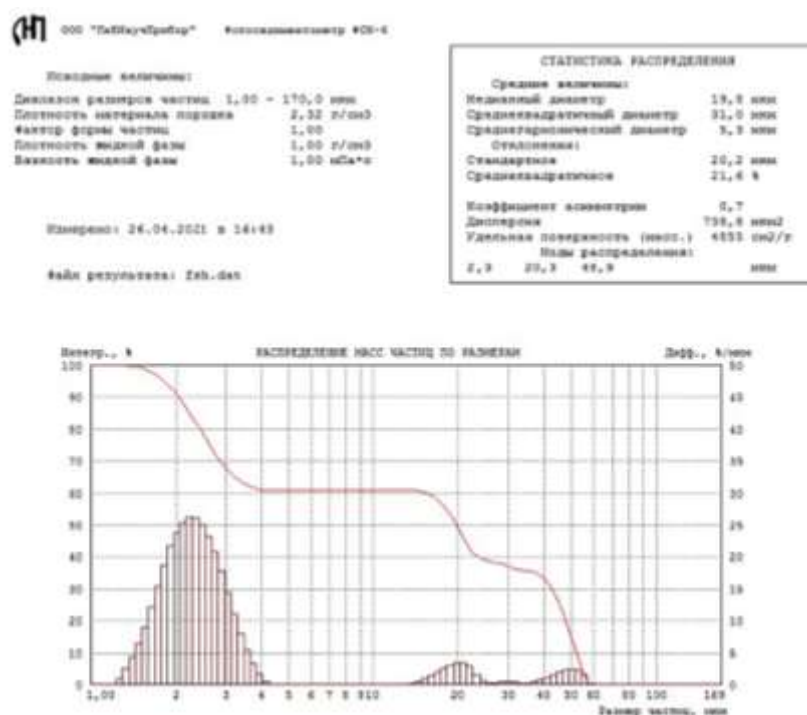


Рисунок 5.1 - Результаты седиментационного анализа сульфата кальция, полученного разложением прокаленной руды

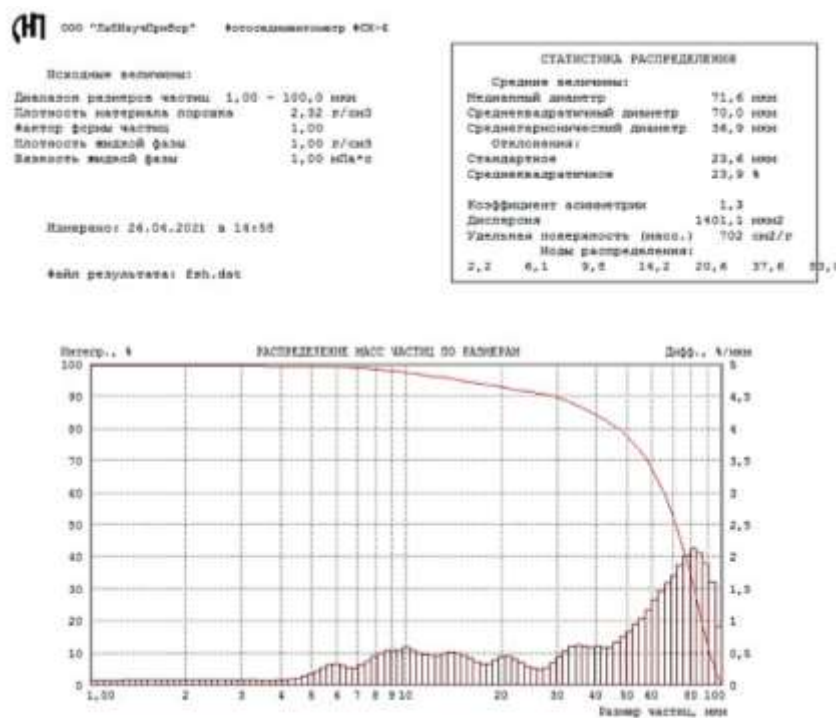
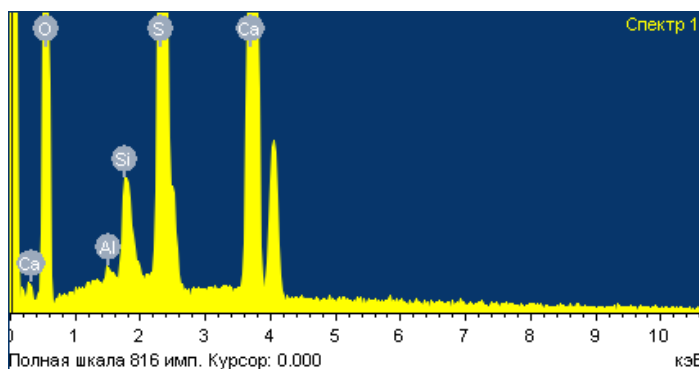


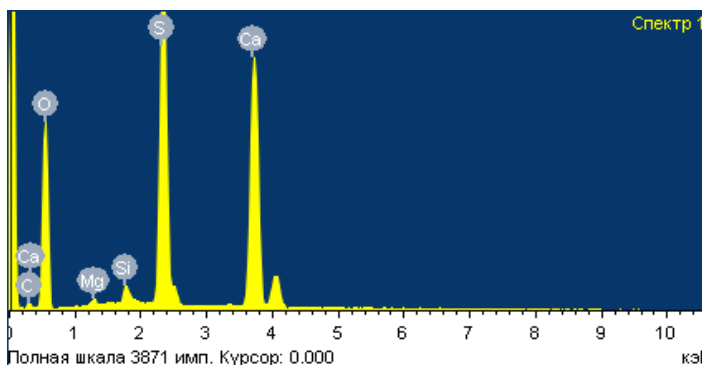
Рисунок 5.2 - Результаты седиментационного анализа сульфата кальция, полученного разложением непрокаленной руды

Элемент	Весовой, %
O	51.40
Al	0.18
Si	0.95
S	20.69
Ca	26.78
Итого	100.00



а

Элемент	Весовой, %
C	2.47
O	55.00
Mg	
Si	0.74
S	18.04
Ca	23.41
Итого	100.00



б

а – образец 1; б – образец 2

Рисунок 5.3 – Спектрограмма нерастворимого остатка, полученного разложением непрокаленной руды

Отделенный фильтрованием осадок гипса является отходом производства, он практически не содержит примесей (таблица 5.1) и поэтому после отмывки от маточного раствора может быть использован в других химико-технологических процессах.

Для отмывки нерастворимого остатка применяли противоточную двухстадийную схему промывки с подачей горячей воды на вторую стадию и промывной воды на первую промывку. Промывную воду после первой ступени отмывки нерастворимого остатка использовали для разбавления до требуемой концентрации азотной кислоты, подаваемой на разложение. Производительность фильтрования на стадиях промывки находится на уровне данного показателя для основного фильтрования (опыт 3). При этом содержание всех ионов в фильтрате возрастает за счет ввода дополнительного количества их с промывной водой. Состав фильтрата и промывных вод приведен в таблице 5.2.

Таблица 5.2 - Состав жидкой фазы после разложения отмывой руды азотной кислотой

Вид жидкой фазы	Содержание в жидкой фазе, %				Производительность фильтрования, кг/м ² ·ч
	K ₂ O	MgO	SO ₄ ²⁻	N	
Фильтрат (опыт 2)	4,53	2,54	10,91	2,03	3200
Фильтрат (опыт 3)	7,95	3,82	14,51	2,68	3327
1 промывная вода (опыт 3)	2,28	0,79	2,53	0,51	3320
2 промывная вода	1,21	0,36	1,71	0,20	3385

Кристаллизацию калийно-магниевых солей из азотнокислотной вытяжки осуществляли изотермическим методом при температуре 75°C, т.е. частичным упариванием раствора до половины объема в соответствии с расчетом данного процесса по диаграмме растворимости в системе K₂SO₄-MgSO₄-H₂O. Кристаллический продукт белого цвета (рисунок 5.4, а) не содержит в своем составе азота, который остается в маточном растворе (таблица 5.3).



а



б

а – путем частичной упарки фильтрата; б – аммонизацией и упаркой маточного раствора

Рисунок 5.4 – Внешний вид продукционных солей, кристаллизованных

Маточный раствор аммонизировали до pH=6 для получения нейтрального продукта и высушивали с получением азотно-калийно-магниевое водорастворимого удобрения в виде сульфатов и нитратов. Данное удобрение бледного желто-зеленого цвета, близкого к белому, не содержит хлорид-ионов и нерастворимых примесей, но содержит небольшое количество свободной азотной кислоты (рисунок 5.4, б).

Следует отметить, что соль, полученная во 2 опыте, содержит большее количество азота за счет более высокой концентрации азотной кислоты. Вместе с тем высокая концентрация азотной кислоты требует большего расхода аммиака на ее нейтрализацию, поэтому целесообразнее использовать для разложения отмытой руды 20%-ную азотную кислоту, обеспечивающую так же, как и 30%-ная кислота, полный переход калия в жидкую фазу. При этом получается более сбалансированный продукт, содержащий больше сульфатов, чем нитратов калия, магния и аммония (таблица 5.3). Поэтому опыт 3 был проведен с применением азотной кислоты концентрации 20% [100].

Таблица 5.3 - Состав полученных продуктов

Опыт	Состав продукта после частичной упарки, %			Состав продукта после полного высушивания, %			
	K ₂ O	MgO	SO ₄ ²⁻	K ₂ O	MgO	N	SO ₄ ²⁻
2	20,44	10,76	55,71	19,52	3,51	21,42	12,72
3	14,11	3,37	52,83	13,99	5,45	15,33	28,24

Проведенные укрупненные лабораторные испытания всех стадий переработки карналлитовой руды месторождения Челкар подтвердили результаты, полученные в ходе экспериментальных исследований, позволили установить оптимальные параметры всех стадий и показали воспроизводимость научных данных. По результатам опытно-лабораторных испытаний определены расходные коэффициенты по исходному сырью для разложения обогащенной калийной руды и получения бесхлорных калийно-магниевых удобрений.

Расходные коэффициенты по сырью:

На отмывку 1 кг природной карналлитовой руды расходуется:

- 500 грамм воды;
- 350 грамм промывной воды.

На разложение 1100 грамм влажной отмытой руды расходуется:

- 1000 грамм 20% азотной кислоты;
- 87 грамм аммиака;
- 600 грамм воды на первую отмывку нерастворимого остатка;
- 600 грамм оборотной промывной воды на вторую отмывку нерастворимого остатка, возвращающейся на разложение.

Образуется:

- влажного нерастворимого остатка - 1000 грамм, сухого н.о. – 600 грамм.

Выход целевых продуктов:

- после частичной упарки - 140 грамм влажного сульфата калия/калия-магния;
- после полного высушивания фильтрата – 250 грамм влажной продукционной соли – азотно-калийного удобрения.

Акт опытно-лабораторных испытаний (Приложение В).

5.2 Испытания побочного продукта - гипса на соответствие требованиям, предъявляемым к гипсовым вяжущим

Твердый отход азотнокислотной переработки обогащенной руды – гипс практически не содержит примесей (таблица 5.1) и поэтому может быть использован в различных областях техники. Высушенный побочный продукт – гипс подвергали испытаниям на соответствие требованиям как гипсового вяжущего [101-103].

Для определения сроков схватывания применяется прибор Вика с массой подвижной части 300 ± 2 г. Подвижную часть прибора с иглой устанавливают в такое положение, при котором конец иглы касается поверхности гипсового теста, а затем иглу свободно опускают в кольцо с тестом. Погружение производят один раз каждые 30 с, начиная с целого числа минут. После погружения иглу тщательно вытирают, а пластинку вместе с кольцом передвигают так, чтобы игла при новом погружении попала в другое место поверхности теста. Начало схватывания определяют числом минут, истекших от момента добавления вяжущего к воде до момента, когда свободно опущенная игла после погружения в тесто первый раз не доходит до поверхности пластинки, а конец схватывания - когда свободно опущенная игла погружается на глубину не более 1 мм.

Известно, что низкообжиговые гипсовые вяжущие состоят в основном из полуводного гипса – $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ - и быстро схватываются и твердеют [103, с. 4]. При предварительном исследовании выяснилось, что отмытый и высушенный гипс, полученный как побочный продукт переработки калийной руды, не схватывается. Поэтому гипс прокаливали при температуре 160°C в течение 1 часа для перевода его в полугидрат, затем готовили гипсовое тесто стандартной консистенции. Чтобы получить гипсовое удобоукладываемое тесто, для испытаний готовили смесь с отношением вода/гипс=60%. Проведено 2 испытания на 6 образцах гипса. Сроки схватывания определяли на приборе Вика. Определено начало схватывания - 8 минут, конец схватывания - 10 минут, поэтому образец можно отнести к нормально твердеющим гипсовым вяжущим (индекс Б) согласно ГОСТ 125-79. Вяжущие гипсовые. Технические условия (таблица 5.4) [101, с. 3].

Через 15 ± 5 мин после конца схватывания образцы извлекали из формы и испытывали на прочность. Определение прочности образцов, изготовленных из гипсового теста стандартной консистенции, производили через 2 часа после контакта гипсового вяжущего с водой. Предел прочности на сжатие вычисляют как среднее арифметическое результатов шести испытаний без наибольшего и наименьшего результатов.

Таблица 5.4 - Результаты физико-механических испытаний

Массовое отношение вода/гипс	Сроки схватывания, мин		Предел прочности в возрасте 2 ч, МПа		Марка вяжущего
	начало	конец	на изгиб	на сжатие	
32/53 29/35	8 мин	10 мин	-	2,157 2,245 2,137 2,217	Г-2 Б

Предел прочности при сжатии определяли на приборе ПГМ–100МГ4А. Принцип действия пресса основан на преобразовании нагрузки (силы), приложенной к испытываемому образцу, тензорезисторным датчиком в электрический сигнал, изменяющийся пропорционально этой нагрузке. Электрический сигнал регистрируется пультом управления, где обрабатывается и результаты измерений, в единицах силы, отображаются на жидкокристаллическом дисплее.

Испытания показали, что среднее значение предела прочности образцов на сжатие составляет 2,189 МПа, и данные показатели определяют испытываемое вяжущее как нормально твердеющее гипсовое вяжущее (индекс Б) марки Г-2 Б (таблица 5.4). Данный продукт марки Г-2 Б соответствует требованиям для использования для строительных, формовочных и медицинских целей.

5.3 Принципиальная схема переработки калийной руды месторождения Челкар в калийные и сложные удобрения

На основании результатов комплексного исследования разработана технология получения калийных и сложных калийно-азотно-магниевых удобрений из руды месторождения Челкар. На рисунке 5.5 представлена принципиальная поточная схема переработки карналлитовой руды месторождения Челкар. На основании поточной схемы разработана технологическая схема производства (рисунок 5.6).

Измельченная калийная руда отмывается от солей натрия в шнековом растворителе оборотным маточным раствором при температуре 20°C в течение 20 минут при массовом соотношении раствор:соль=1:2. Полученную суспензию разделяют в отстойнике, осветленный раствор возвращается на отмывку в растворитель, а сгущенный осадок подают на вакуум-фильтр и отмывают водой с тем же отношением Ж:Т. При необходимости часть раствора может быть упарена с получением продукционной соли – хлорида натрия пищевого. Отмытую руду разлагают в экстракторе с мешалкой 20%-ным раствором азотной кислоты при температуре 50°C в течение 30 минут с соотношением соль:кислота=1:1,5. Суспензию отделяют фильтрованием на вакуум-фильтре. Отмытый водой и отжатый осадок, представляющий нерастворимый остаток гипса, отправляют на сушку и далее потребителю.

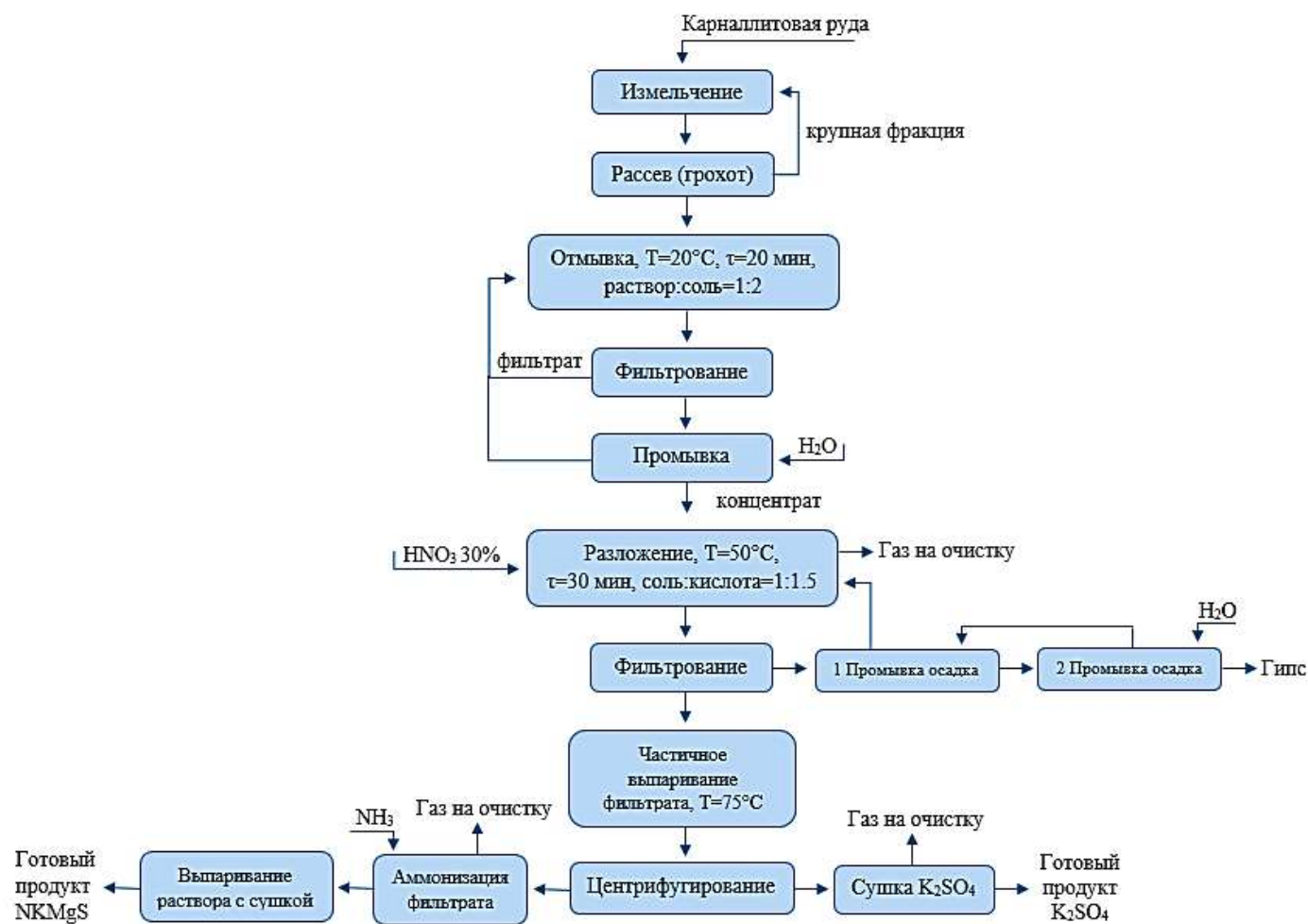
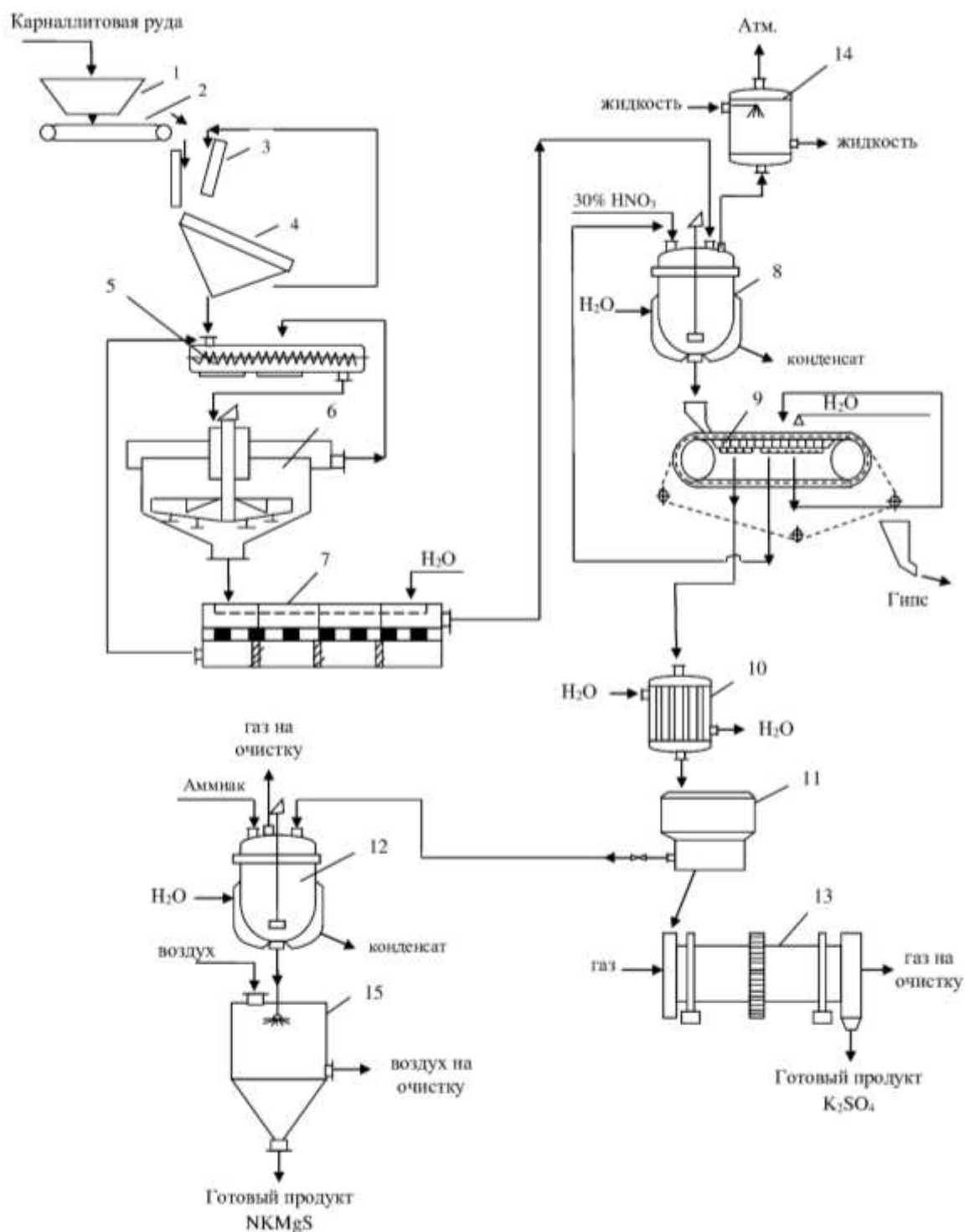


Рисунок 5.5 - Принципиальная схема переработки карналлитовой руды месторождения Челкар



1 – бункер; 2 – конвейер; 3 - щековая дробилка; 4 – грохот; 5 - шнековый растворитель; 6 – отстойник; 7 - нутч-фильтр; 8 – реактор; 9- ленточный вакуум-фильтр; 10 - выпарной аппарат; 11 – центрифуга; 12 – аммонизатор; 13 - барабанная сушилка; 14 – абсорбер; 15 - распылительная сушилка

Рисунок 5.6 - Технологическая схема получения калийных удобрений из карналлитовой руды месторождения Челкар

Промывную воду возвращают в реактор на азотнокислотное разложение. Азотнокислотная вытяжка упаривается в выпарном аппарате при температуре

75°C до кристаллизации из раствора сульфата калия и магния, который затем отделяется на центрифуге. Маточный раствор аммонизируют до pH=6, упаривают и влажные кристаллы сушат в распылительной сушилке.

Схема является гибкой и может быть трансформирована для получения только одного вида азотно-калийного водорастворимого удобрения. На предлагаемую технологию получен патент на полезную модель «Способ переработки калийных руд с получением сульфата калия» (Приложение Г) [104]. Преимуществом разработанной технологии является отсутствие твердых и жидких отходов производства, возможность комплексного использования всех компонентов природной калийной соли месторождения Челкар.

В соответствии с разработанной технологической схемой, составом сырья, полупродуктов и продуктов и расходными коэффициентами проведен расчет материального баланса стадии азотнокислотного разложения обогащенной руды (таблица 5.5). С учетом рассчитанных расходных коэффициентов составлен материальный баланс стадии разложения 1 кг отмытой руды азотной кислотой (опыт 3) с дополнительным вводом промывной воды состава, указанного в таблице 5.2.

Таблица 5.5 - Материальный баланс азотнокислотного разложения обогащенной калийной руды

Приход	Масса, г	Расход	Масса, г
Отмытая руда, в т.ч.	1000	Фильтрат (продукционный раствор), в т.ч.	1459,2
- K ₂ O	143	- K ₂ O	116,0
- MgO	74	- MgO	55,74
- CaO	165,2	- CaO	0,72
- SO ₄ ²⁻	591,3	- SO ₄ ²⁻	211,73
		- NO ₃ ⁻	173,64
		- H ₂ O	901,37
Раствор азотной кислоты, 30%, в т.ч.	979,33	Нерастворимый осадок, в т.ч.	1090,2
- HNO ₃	293,8	Твердая фаза, в т.ч.	579,6
- H ₂ O	685,53	- MgSO ₄	7,5
1 промывная вода, в т.ч.	600	- CaSO ₄ ·2H ₂ O	572,1
- K ₂ O	13,68	Жидкая фаза, в т.ч.	510,6
- MgO	4,74	- K ₂ O	40,59
- SO ₄ ²⁻	15,18	- MgO	19,5
- NO ₃ ⁻	13,56	- CaO	0,26
- H ₂ O	552,84	- SO ₄ ²⁻	74,09
		- NO ₃ ⁻	60,76
		- H ₂ O	315,4
		- NO ₂	30
Итого	2579,33	Итого	2579,4

Состав отмытой руды принят по экспериментальным данным для двукратной отмытки, %: K₂O – 14,3; MgO – 7,4; SO₄²⁻ - 59,13 (таблица 4.1),

принимая, что хлорид натрия полностью отмыт и отсутствует в составе в соответствии с данными рентгенографического и спектрального микроскопического исследований. Расчет расхода азотной кислоты рассчитываем на концентрацию 30% согласно уравнениям реакций (4.3) и (4.4) на образование равновесного раствора, причем учитываем, как обосновано в разделе 4.3, что часть магнезия разлагается азотной кислотой, а другая часть остается в нерастворимой форме в составе твердой фазы.

В результате образуются жидкая фаза, представляющая продукционный раствор, и твердая фаза, содержащая часть фильтрата, влажность которой по экспериментальным данным составляет 45%. При расчете также учтен баланс по отдельным компонентам – оксиду калия, оксиду магнезия, нитрат- и сульфат-ионам и воде. Поскольку при разложении образуется раствор равновесного состава в виде диссоциированных ионов, то состав фильтрата не может быть представлен в виде солей; в этом случае состав выражается по катионам в виде оксидов и по анионам. СаО в фильтрате (0,05%) находится в пределах его растворимости в водном растворе данного состава. В балансе также учтены потери диоксида азота в газовую фазу при проведении процесса при обоснованной температуре 50°C.

Выводы по пятому разделу

В результате проведенных испытаний разработана технология получения калийных и сложных калийно-азотно-магниевого удобрений из карналлитовой руды месторождения Челкар. Изучена стадия фильтрования суспензии, полученной разложением отмытой калийной руды азотной кислотой. Исследованы фильтрующие свойства и гранулометрический состав нерастворимого осадка, на основании чего определен режим разложения. Для улучшения фильтруемости суспензии следует использовать отмытую непрокаленную руду, содержащую нерастворимый остаток в виде крупнокристаллического гипса. С целью ввода в процесс минимального количества воды предложено проводить двукратную противоточную отмывку гипса с возвратом промывной воды на разложение с целью разбавления азотной кислоты.

Испытания высушенного гипса показали соответствие его нормально твердеющему гипсовому вяжущему (индекс Б) марки Г-2 Б, который может быть использован как вяжущее в строительной индустрии для изготовления гипсовой штукатурки, перегородочных стеновых плит и панелей, декоративных и других деталей в зданиях и сооружениях. Преимуществом полученного гипса является его экологичность за счет отсутствия в его составе примесей.

Полученные кристаллические продукты не содержат растворимых хлоридов, являются полностью водорастворимыми калийно-магниевыми и азотно-калийно-магниевыми удобрениями. С целью снижения расхода аммиака предложено использовать азотную кислоту концентрации 20%, что также позволит получить более сбалансированное калийно-азотно-магниевое удобрение.

Предлагаемая технология переработки карналлитовой руды месторождения Челкар успешно прошла апробацию в процессе укрупненных лабораторных испытаний, которые показали воспроизводимость экспериментальных научных данных. На основании установленных оптимальных параметров производства и определенных расходных коэффициентов по сырью рассчитан материальный баланс разложения обогащенной калийной руды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведено комплексное исследование состава карналлитовой руды месторождения Челкар и методов ее переработки с целью получения безбалластных калийных удобрений.

2. Методами качественного и количественного анализа определен химический и минералогический состав изучаемой руды. Установлено, что руда имеет неоднородный состав, в составе преобладают калийные минералы - карналлит и глазерит. Значительно также содержание нерастворимого гипса и примесного галита, который не является питательным для растений элементом в составе минерального удобрения.

3. Показано, что для обогащения природной руды по калию эффективным приемом вывода из состава сырья хорошо растворимых солей натрия является метод неполного растворения. Установлен оптимальный режим отмывки руды от солей натрия в течение 20 минут при массовом соотношении вода/соль, равном 1/2, при котором достигается максимальная степень обогащения руды с минимальными потерями калия с промывной водой и с минимальным вводом воды в процесс обогащения. Установлено, что для обеспечения высокой эффективности обогащения руды по калию целесообразно проводить двукратную отмывку руды сначала промывной водой, а затем водой.

4. Получены математические модели изучаемого процесса в результате статистической обработки экспериментальных данных; статистическая значимость коэффициентов регрессии определена путем расчета t -критерия Стьюдента для уравнений с корреляционным коэффициентом, близким к 1. Уравнения могут быть использованы для оперирования процессом обогащения калийной руды и прогноза данных зависимостей в различных условиях процесса.

5. Расчет энергии Гиббса взаимодействия сульфатов калия с азотной кислотой констатирует значения, близкие к нулю, что определяет состояние системы как близкое к равновесному, и не говорит о термодинамическом запрете самой реакции. Для сульфата магния обоснована возможность протекания реакции с растворением небольшой части магниевой соли вплоть до установления равновесия в системе по магнию.

6. Изучена кинетика азотнокислотного разложения обогащенной карналлитовой руды месторождения Челкар. Определен порядок протекающих реакций методом Вант-Гоффа. Рассчитанное значение энергии активации реакции взаимодействия сульфата калия с азотной кислотой, равное 41,37 кДж/моль характеризует внутренне-кинетическую область протекания процесса, на основании чего выбрана температура разложения обогащенной руды. Определен оптимальный режим разложения отмытой калийной руды, обеспечивающий полное извлечение калия в жидкую фазу: время процесса 30 минут, температура 50°C, концентрация азотной кислоты – 20%. Кристаллизацией из азотнокислого раствора изотермическим методом и путем

сушки аммонизированного раствора получены соли, представляющие калийно-магниевое-сульфатное и калийно-азотно-магниевое водорастворимое бесхлорное безбалластное удобрение.

7. Для улучшения фильтруемости суспензии, полученной разложением отмытой калийной руды азотной кислотой, предложено использовать отмытую непрокаленную руду, содержащую крупнокристаллический гипс. С целью ввода в процесс минимального количества воды предложено проводить двукратную противоточную отмывку гипса с возвратом промывной воды на разложение с целью разбавления азотной кислоты.

8. Высушенный гипс успешно прошел испытания на соответствие его нормально твердеющему гипсовому вяжущему (индекс Б) марки Г-2 Б, который может быть использован как вяжущее в строительной индустрии для изготовления гипсовой штукатурки, перегородочных стеновых плит и панелей, декоративных и других деталей в зданиях и сооружениях. Преимуществом полученного гипса является его экологичность за счет отсутствия в его составе примесей.

9. Разработана технология переработки карналлитовой руды месторождения Челкар в калийные и комплексные минеральные удобрения. На основании установленных оптимальных параметров производства, разработанной технологической схемы переработки и определенных расходных коэффициентов по сырью рассчитан материальный баланс разложения обогащенной калийной руды.

10. Преимуществом разработанной технологии является отсутствие твердых и жидких отходов производства, возможность комплексного использования всех компонентов природной калийной соли месторождения Челкар. Схема является гибкой и может быть трансформирована для получения только одного вида азотно-калийного водорастворимого удобрения. На предлагаемую технологию получен патент на полезную модель «Способ переработки калийных руд с получением сульфата калия».

11. Результаты проведенного научного исследования внедрены в учебный процесс в содержание лекционного курса «Химическая технология неорганических веществ», что подтверждено актом внедрения НИР (Приложение Д). Полученное удобрение успешно прошло испытания на радиоактивность (Приложение Е). По результатам исследования опубликовано 10 научных работ (Приложение Ж).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Лимонова К.Н., Кочнева О.Е. Роль Уралкалия на мировом рынке калийных солей // Вестник Пермского университета. – 2013. – №2(19). – С. 75-78.
- 2 Позин М.Е. Технология минеральных удобрений. – Л.: Химия, 1989. – 352 с.
- 3 Обзор технологий производства калийных удобрений // https://newchemistry.ru/letter.php?n_id=4959. 15.01.2021.
- 4 Жарков М.А., Соколов А.С. Калийные соли. Ресурсы, добыча, международная торговля // <https://mining-media.ru/ru/article>. 10.04.2020.
- 5 Тен С. Запасов хватит лет на сто // <http://www.metalmininginfo.kz/archives/4162>. 10.10.2018.
- 6 Калийные проекты Жилинское, Челкарское и Сатимола не перешли на этап добычи – МИР // <https://inbusiness.kz/ru/last/kalijnye-proekty>. 24.04.2020.
- 7 Сердалина Ж. Казахстан готовится к соляному прорыву // <https://atameken.kz/ru/articles/23559-kazakhstan-gotovitsya-k>. 24.04.2020.
- 8 Fortis Mining завершила переговоры по приобретению 2-х калийных месторождений в Западном Казахстане. Казахское телеграфное агентство // <https://kaztag.kz/ru/news/fortis-mining-zavershila-peregovory-po>. 24.04.2020.
- 9 Савинский Д. Казахстан пытается пробиться в глобальный калийный клуб // <https://www.fertilizerdaily.ru/20171205-kazakhstan-ne-mozhet>. 03.04.2021.
- 10 Земсков А.Н. Тенденции развития калийной промышленности на современном этапе // Тр. Национального центра комплексной переработки минерального сырья Республики Казахстан. – Алматы, 2013. – С. 209-222.
- 11 Ипполитов В. Рекомендации по рациональному применению калийных удобрений в условиях орошаемой зоны юга и юго-востока Казахстана. – Алматы, 2011. – 17 с.
- 12 Население Земли вырастет до 9,7 млрд. человек к 2050 году // <https://www.interfax.ru/world/665633>. 18.09.2019.
- 13 Шеуджен А.Х. Агрохимия: учеб. пособие. – Краснодар: КубГАУ, 2016. – Ч. 4. – 529 с.
- 14 Калийные удобрения // <https://agro-mart.kz/kalijnye>. 18.09.2019.
- 15 Агропочвоведение // <http://www.kgau.ru/distance>. 18.09.2019.
- 16 Калийные удобрения // <https://universityagro.ru/>. 18.09.2019.
- 17 Short-Term Fertilizer Outlook 2018-2019 // file:///C:/Users/User/Downloads/2018_ifa_strategic_forum_beijing. 18.09.2019.
- 18 Проблемы конкуренции на рынках продовольствия Евразийского экономического союза. Изучение риска возникновения «рыночной власти» в отдельных секторах агропромышленного комплекса в результате цифровизации и выхода крупнейших многонациональных корпораций на рынки товаров для сельского хозяйства в Евразийском экономическом союзе: отчет о НИР (промежуточный) / Институт системных исследований в АПК Национальной академии наук Беларуси. – Минск, 2020. – 399 с.

- 19 Раскрытие информации ФосАгро, связанной с изменением климата: отчет за 2020 // <https://www.phosagro.ru/upload/iblock.03.04.2021>.
- 20 Топ стран-производителей калийных удобрений // <https://marketpublishers.ru/lists/11780/news.html>. 12.06.2019.
- 21 Сейтмагзимова Г.М., Усенова А.Н., Асылханқызы А. и др. Переработка карналлитовых руд месторождения Челкар // Науч. тр. ЮКГУ имени М. Ауэзова. – 2018. – №4(48). – С. 178-182.
- 22 Лунева Э. Хемогенные осадочные месторождения // <https://pandia.ru/text/78/398/39390.php>. 12.06.2019.
- 23 Калийные удобрения // https://geo.1sept.ru/view_article. 12.06.2019.
- 24 Prud'homme M. Potash // <https://www.thecanadianencyclopedia.ca/en/article/potash?gclid=EAIaIQobChMIpoGVldXe8wIVCZiyCh2Kgg>. 12.06.2019.
- 25 Stone K. Canadian Mineral Yearbook. – Toronto, 2005. – №5. – 42 p.
- 26 Potash in Canada: Everything You Need to Know // <https://www.canadaaction.ca/potash-mining-canada-facts>. 04.04.2021.
- 27 C.F. Perucca. Potash Processing in Saskatchewan – A Review of Process Technologies // CIM Bulletin. – 2003. – Vol. 96, №1070. – P. 61-65.
- 28 Оганесян Л.В. Минеральные ресурсы мира. – М.: ГНПП «Аэрогеология», 1998. – 738 с.
- 29 Высоцкий Э.А., Гарецкий Р.Г., Кислик В.З. Калиеносные бассейны мира. – Минск: Наука и техника, 1988. – 387 с.
- 30 Баталин Ю.В., Ведерников Н.Н., Вишняков А.К. и др. Минерально-сырьевая база России // Минеральные ресурсы России: экономика и управление. – 1999. – №4. – С. 12-19.
- 31 Годовой отчет 2020 / ПАО «Уралкалий» // https://www.uralkali.com/upload/content/Uralkali_AR_2020-ru.pdf. 03.04.2021.
- 32 Сарасеко Е.Г. Современное экологическое состояние производства минеральных удобрений в Республике Беларусь // Экологический вестник. – 2017. – №2(40). – С. 94-100.
- 33 Lipnitsky N., Kuskova Y. Complex Approach to the Development of Potash, Potassium-Magnesium and Salt Deposits // E3S Web Conferences. – 2018. – Vol. 41. – P. 01005-1-01005-7.
- 34 О состоянии рынка минеральных удобрений в Казахстане // <https://qazindustry.gov.kz/ru/article/o-sostoyanii-rynka-mineralnyh>. 11.10.2018.
- 35 Производство минеральных удобрений в Казахстане // <https://agromart.kz/proizvodstvo-mineralnyh-udobrenij-v-kazahstane/>. 11.10.2018.
- 36 Диаров М.Д., Тухфатов К.Т., Утарбаев Г.С. и др. Калийные соли Казахстана. – Алматы: Наука, 1983. – 216 с.
- 37 Диаров М.Д., Диарова Р.А., Сериков Ф.Т. Бороносность и калиеносность пород галогенной формации Прикаспийской впадины. – Алматы: Эверо, 2006. – 183 с.
- 38 «KAZNEX INVEST» представил факторы привлекательности Казахстана на форуме в Китае // <https://www.inform.kz/ru/kaznex>. 01.10.2018.

- 39 Диаров М.Д., Камашев К.К., Касенов Т.И. Горно-химическое сырье месторождения Сатимола. Бораты. Калийные соли. – Алматы, 2012. – 358 с.
- 40 Диаров М.Д. Разгаданная загадка «Фундаментальные основы накопления и образования промышленных месторождений бора совместно с калийными солями солеродного бассейна». – Атырау, 2020. – 185 с.
- 41 Фортунатов Г.А., Красюк Н.Ф., Земсков А.Н. и др. Газоносность соляных пород калийных месторождений Жилинское и Сатимола (Казахстан) // Вестник ПНИПУ. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2014. – №11. – С. 88-98.
- 42 Минералы и месторождения России и стран ближнего зарубежья: Жилинское месторождение, Актюбинская область (Казахстан) // <https://webmineral.ru/deposits/item.php?id=319>. 05.02.2019.
- 43 Коноплев А.В., Ибраминов Р.Г., Копылов И.С. Инженерно-геологические условия Жилинского калийного месторождения (Казахстан) // <https://science-education.ru/ru/article/view?id=15023>. 05.02.2019.
- 44 Минералы и месторождения России и стран ближнего зарубежья: Челкар соляной купол, Западно-Казахстанская область, Казахстан // <https://webmineral.ru/deposits/item.php?id=162>. 05.02.2019.
- 45 Троценко П. Чем обернется добыча калийных солей для экологии Актобе? // <https://vlast.kz/regiony/14445-chem-obernetsa-dobyca>. 05.02.2019.
- 46 Дополнение №2 к проекту оценочных работ на Челкарской соляной структуре на 2017-2018 гг. / ТОО «Батыс Калий» // <https://terekta-bko.gov.kz>. 10.10.2018.
- 47 Линник А. Освоению казахстанских месторождений калийной соли поможет Беларусь // <https://kursiv.kz/news/kompanii/2010-05>. 10.10.2018.
- 48 Пекова Н.А. Карналлит // <https://bigenc.ru/geology/text>. 07.11.2018.
- 49 Карналлит // <https://catalogmineralov.ru/mineral/carnallite>. 07.11.2018.
- 50 Карналлит: что это такое, и где применяется? // <https://metallurgist.pro>. 12.12.2021.
- 51 Технологии обогащения // https://kali.by/production/technology/enrichment_technology/. 03.04.2019.
- 52 Cao Q., Du H., Miller J.D. et al. Surface chemistry features in the flotation of KCl // Minerals Engineering. – 2010. – Vol. 23, Issue 5. - P. 365-373.
- 53 Monte M.B., Oliveira J.F. Flotation of Sylvite with Dodecylamine and the Effect of Added Long Chain Alcohols // Minerals Engineering. – 2004. – Vol. 17, Issue 3. – P. 425- 430.
- 54 Laskowski J.S. A Potash Ore Flotation Mechanism // Minerals Engineering. – 2013. – Vol. 45. – P. 170-179.
- 55 Дмитриевский Б.А., Жекеев М.А. Графические расчеты по фазовым диаграммам солевых систем: учеб.пос. – Шымкент, ЮКГУ им. М. Ауэзова, 2016. – 125 с.
- 56 Бурдин И.В., Пойлов В.З. Кинетика политермической кристаллизации карналлита // Вестник Казанского технологического университета. – 2006. – №3. – С. 13-19.

- 57 Титков С.Н., Мамедов А.И., Соловьев Е.Н. Обогащение калийных руд. – М: Недра, 1982. – 216 с.
- 58 Андреева Н.К. Повышение качества калийных удобрений на основе улучшения физико-химических свойств исходного продукта // Горный журнал. – 2016. – №4. – С. 76-79.
- 59 Мирован С.А. др. Исследование процесса массовой кристаллизации карналлита // Известия вузов. – 1985. – Т. 28. – С. 66-69.
- 60 Косвинцев О.К. Разработка и совершенствование технологии переработки карналлитовых руд: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01. – Пермь, 1998. – 163 с.
- 61 Пат. 2117152 РФ. Способ добычи и переработки калийно-магниевых руд на металлический магний / Пойлов В.З., Косвинцев О.К., Погудин О.В.; опубл. 10.08.98. – 7 с.
- 62 Петропавловский И.А., Дмитриевский Б.А., Левин Б.В. и др. Технология минеральных удобрений. – СПб.: Проспект Науки, 2018. – 312 с.
- 63 Yishun C., Jiyan W. Исследование приготовления сульфата калия двухстадийным методом // Inorg. Chem. – 2006. – Vol. 38, №3. – P. 13-15.
- 64 Pat. 6143271 USA. Process for producing potassium sulfate from potash and sodium sulfate // Holdengraber Curt.; pub. 07.11.00, №09/152103. – 10 p.
- 65 Бобоев А.Х, Самадий М.А., Усманов И.И. и др. Исследование процесса переработки глазерита на сульфат калия // <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/6834>. 03.05.2020.
- 66 Гончарик И.И., Шевчук В.В., Кудина О.А. и др. Получение сульфата калия взаимодействием хлорида калия и сульфата кальция // Известия Национальной академии наук Белоруси. – 2017. – №3. – С. 98-103.
- 67 Пат. 2167815 РФ. Способ получения сульфата калия / Сафрыгин Ю.С., Осипова Г.В., Букша Ю.В. и др.; опубл. 27.05.01, №2000106662/12. – 5 с.
- 68 Пат. 2566414 РФ. Способ получения сульфата калия из полигалитовой руды / Земсков А.Н., Костив И.Ю., Вишняк Б.А. и др.; опубл. 27.10.15, Бюл. №30. – 10 с.
- 69 Соколов И.Д., Муравьев А.В., Сафрыгин Ю.С. и др. Переработка природных солей и рассолов: справоч. – Л.: Химия, 1985. – 209 с.
- 70 Вишняков А.К., Лыгина Т.З., Шакирзянова Д.Р. и др. Задачи комплексной переработки калийно-магниевых солей Российской Федерации // Плаксинские чтения 2013: матер. междунар. совещ. – Томск, 2013. – С. 266-269.
- 71 Abu-Hamattah Z.S.H., Al-Amr A.M. Carnallite Froth Flotation Optimization and Cell Efficiency in the Arab Potash Company, Dead Sea, Jordan // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2008. – Vol. 29, Issue 3. – P. 232-257.
- 72 Mehri A., Haghani M., Mozaffari E. Flotation of Potash for Carnallite Resources in Khur Playa of Iran Using Jameson Flotation Cell // Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2019. – Vol. 6, Issue 1. – P. 254-261.

73 Zhang W., Song X. et al. Selective flotation mechanism sodium chloride particle with dodecylmorpholine // Journal of Chemical Industry and Engineering (China). – 2006. – Vol. 57, Issue 5. – P. 1171-1176.

74 Titkov S., Sabirov R., Panteleeva N. Investigations of Alkylmorpholines – Collectors for a new halite flotation process // Minerals Engineering. – 2003. – Vol. 16, Issue 11. – P. 1161-1166.

75 Javadi A. Carnallite Flotation of Khur Biabanak Potash Complex using Kimiaflot619 as a New Collector // Journal of Mining and Environment. – 2021. – Vol. 12, Issue 3. – P. 815-823.

76 Стефанцова О.Г., Рупчева В.А., Волкова Е.Ю. и др. Исследование процессов отмывки и выщелачивания в технологии получения сульфатных калийных удобрений из полигалитовых руд // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2013. – №2(16). – С. 49-61.

77 Стефанцова О.Г., Рупчева В.А., Пойлов В.З. Исследование технологии получения сульфатных калийно-магниевых удобрений из полигалитовых руд // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2014. – №1. – С. 65-73.

78 Шакирзянова Д.Р. Переработка полигалитсодержащих пород на комплексные бесхлоридные удобрения (на примере Шарлыкского проявления): автореф. ... канд. техн. наук: 05.17.01. – Казань, 2008. – 20 с.

79 Хуснутдинов В.А., Вишняков А.К., Шакирзянова Д.Р. Отделение полигалитовой породы от галита // Вестник Казанского технологического университета. – 2006. – №3. – С. 59-63.

80 ГОСТ 14657.7-82 Боксит. Методы определения содержания оксида кальция и оксида магния. – Введ. 1984-01-01. – М., 1982. – 12 с.

81 ГОСТ 21216.8-93 Сырье глинистое. Метод определения сульфат-ионов в водной вытяжке. – 1995-01-01. – Минск, 1993. – 6 с.

82 ГОСТ 4245-72. Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов. – Введ. 1974-01-01. – М., 1972. – 6 с.

83 ГОСТ 25542.3-93. Глинозем. Методы определения оксида натрия и оксида калия. – Введ. 1995-01-01. – Минск, 1993. – 12 с.

84 Асылханқызы А., Сейтмагзимова Г.М., Петров М., Джанмулдаева Ж.К. Исследование способов переработки калийных руд месторождения Челкар // Вестник КБТУ. – 2020. – №2(53). – С. 44-52.

85 ГОСТ 20851.3-93 Удобрения минеральные. Методы определения массовой доли калия. – Введ. 1995-01-01. – Минск, 1993. – 6 с.

86 Карачевцев Ф.Н., Летов А.Ф., Славин А.В. Неопределенность результатов измерений химического состава и способы ее оценки // Тр. ВИАМ. – 2021. – №8(102). – С. 84-91.

87 Seitmagzimova G., Assylkhankyzy A., Kadyrbaeva A. et al. Analysis of the Enrichment Process of Natural Potassium Salts // Rasāyan J. Chem. – 2022. – Vol. 15, Issue 1. – P. 586-592.

88 Статистический анализ программы Статистика // <http://bourabai.kz/tpoi/statistica/>. 09.08.2020.

- 89 Borovikov V.P. Popular introduction to modern data analysis in Statistica // <http://statistica.ru/books/populyarnoe-vvedenie-v-analiz-dannih.php>. 09.08.2020.
- 90 Таблица распределения Стьюдента // <http://old.exponenta.ru/educat/referat/XIkonkurs/student5/tabt-st.pdf>. 09.08.2020.
- 91 Montgomery D.C., Runger G.C., Applied Statistics and Probability for Engineers // <http://meteo.edu.vn/GiaoTrinhXS/e-book/PQ220-6234F>. 10.08.2020.
- 92 Асылханқызы А., Сейтмагзимова Г.М., Петропавловский И.А. Оптимизация процесса обогащения калийной руды месторождения Челкар // Вестник КБТУ. – 2021. – Т. 18, №1. – С. 39-47.
- 93 Степановских Е.И., Виноградова Т.В., Брусницына Л.А. Физическая химия ионных систем: учебник. Уральский федеральный университет. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2020. – 216 с.
- 94 Термодинамический и кинетический факторы в химических реакциях // <http://www.chem.msu.ru/rus/books/2014/science>. 02.03.2021.
- 95 Seitmagzimova G., Assylkhankyzy A., Petropavlovsky I. et al. Research of the process of obtaining potassium fertilizers from carnallite ore // Bulletin of the University of Karaganda. – 2021. – Vol. 102, Issue 2. – P. 77-85.
- 96 Колинко П.А., Козлов Д.В. Химическая кинетика в курсе физической химии: конспект лекций: учеб. метод. пос. – НГУ, 2013. – 99 с.
- 97 Дьяченко А.Н., Шагалов В.В. Химическая кинетика гетерогенных процессов: учеб. пос. – Томск: Томский политех. университет, 2014. – 102 с.
- 98 Никольский Б.П., Рабинович В.А. Справочник химика. – М.; Л.: Химия, 1965. – Т. 3. – 1005 с.
- 99 ТУ 2184-022-32496445-00. Калимагнезия. – Введ. 2000-03-10. – Буй, 2000.
- 100 Assylkhankyzy A., Seitmagzimova G.M., Pochitalkina I.A. et al. Development of the technology of integrated processing the Chelkar deposit potash ore // Комплексное Использование Минерального Сырья. – 2022. – №3(322). – С. 14-22.
- 101 ГОСТ 125-79. Вяжущие гипсовые. Технические условия. – Введ. 1980-07-01. – М., 1979. – 8 с.
- 102 ГОСТ 23789-79. Вяжущие гипсовые. Методы испытаний. – Введ. 1980-07-01. – М., 1979. – 16 с.
- 103 Таймасов Б.Т. Лабораторный практикум по дисциплине «Специальная технология вяжущих материалов». – Шымкент: ЮКГУ, 2019. – 112 с.
- 104 Пат. 6355 РК. Способ переработки калийных руд с получением сульфата калия / Сейтмагзимова Г.М., Асылханқызы А., Петропавловский И.А. и др.; опубл. 27.08.21, Бюл. №34. – 4 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Данные для математической обработки результатов обогащения руды

Таблица А1 – Исходные данные для математической обработки

Расход воды P_m , мл	Время отмывки P_t , мин	Объем фильтрата P_v , мл
10	10	4,3
20		12
30		20
40		30
50		39
10	20	3,6
20		12
30		21
40		28
50		38
10	30	2,8
20		12
30		21
40		27
50		39
10	40	3,2
20		12
30		21
40		31
50		40

Таблица А2 – Экспериментальные значения показателей отмывки

Показатель отмывки, %	Параметры отмывки					
	Время отмывки P_t , мин	Расход воды P_m , мл				
		10	20	30	40	50
Содержание K_2O в твердой фазе y_1	10	13,428	13,423	13,43	13,424	13,417
	20	14,035	14,006	14,006	13,977	13,955
	30	14,068	13,955	13,658	13,365	13,199
	40	13,906	13,599	12,733	12,446	12,217
Содержание K_2O в жидкой фазе y_2	10	4,448	4,346	4,039	3,696	3,722
	20	3,019	2,735	2,399	1,838	1,603
	30	1,468	1,263	1,227	1,227	1,227
	40	1,831	1,306	1,234	1,118	1,072
Содержание Na_2O в твердой фазе y_3	10	1,528	1,229	1,185	1,049	0,979
	20	0,533	0,469	0,433	0,359	0,353
	30	1,125	1,081	1,092	1,081	0,855
	40	1,115	0,941	0,803	0,746	0,634
Содержание Na_2O в жидкой фазе y_4	10	8,517	6,191	4,947	4,865	4,454
	20	7,843	5,28	3,964	3,379	3,257
	30	5,648	3,477	3,168	2,826	1,526
	40	3,34	1,643	1,56	1,002	0,802

Таблица А3 – Расчетные значения показателей отмывки

Время отмывки P_{τ} , мин	Расход воды P_m , мл				
	10	20	30	40	50
Содержание K_2O в твердой фазе (без исходного значения)					
10	13,77788875	13,63594	13,40382625	13,19317	13,1155938
20	14,35458875	14,21264	13,98007625	13,76987	13,6922938
30	14,02128875	13,87934	13,64722625	13,43657	13,3589938
40	13,37798875	13,23604	13,00392625	12,79327	12,7156938
Содержание K_2O в жидкой фазе					
10	4,5214209	4,140927	3,9879555	3,858747	3,7212675
20	2,7407423	2,479427	2,2667335	1,972691	1,8794895
30	1,7914839	1,544727	1,3320335	0,980913	1,0194675
40	1,6963351	1,336827	1,2297335	1,116525	0,9934455
Содержание Na_2O в твердой фазе (без исходного значения)					
10	1,388793	1,250329	1,185008	1,12908	1,018795
20	0,626993	0,488529	0,423208	0,36728	0,256995
30	1,251993	1,113529	1,048208	0,99228	0,881995
40	1,067793	0,929329	0,864008	0,80808	0,697795
Содержание Na_2O в жидкой фазе					
10	8,45595	6,2947	5,046875	4,6492	4,478875
20	7,097515	5,3011	4,261475	3,564	3,620275
30	5,33547	3,9687	2,928475	2,1564	2,152875
40	3,878515	2,2957	1,255475	0,6678	0,326475

Таблицы А4 – Расчетные значения показателей отмывки с учетом состава исходной руды

Время отмывки, мин	Расход воды, мл					
	0	10	20	30	40	50
Содержание K ₂ O в твердой фазе (с исходным значением)						
10	14,0 4	13,81910875	13,62123	13,40775625	13,22506	13,11951375
20		14,27690875	14,07903	13,86555625	13,68286	13,57731375
30		13,93670875	13,73883	13,52535625	13,34266	13,23711375
40		13,27850875	13,08063	12,86715625	12,68446	12,57891375
Содержание Na ₂ O в твердой фазе (с исходным значением)						
10	8,47	- 1608,6318625	-1608,9002	- 1609,1569375	-1609,4023	- 1609,6365125
20		- 16995,9938625	- 16995,2622	- 16996,5189375	- 16996,7643	- 16996,9985125
30		-	-	-	-	-
40		-	-	-	-	-

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Результаты расчета термодинамической вероятности протекания реакций с помощью Программного комплекса HSC-6.0 Chemistry (Outocumpru)

Таблица Б1 – Зависимость ΔG от температуры для реакции (4.3) (раздел 4.3)

K₂SO₄+2HNO₃=2KNO₃+H₂SO₄					
T K	deltaH kJ	deltaS J/K	deltaG kJ	K	Log(K)
293.000	-17.066	-63.459	1.528	5.341E-001	-0.272
298.000	-17.176	-63.833	1.846	4.747E-001	-0.324
303.000	-17.283	-64.187	2.166	4.232E-001	-0.373
308.000	-17.384	-64.520	2.488	3.785E-001	-0.422
313.000	-17.481	-64.830	2.811	3.395E-001	-0.469
318.000	-17.571	-65.118	3.136	3.054E-001	-0.515
323.000	-17.656	-65.381	3.462	2.754E-001	-0.560
Formula	FM g/mol	Conc. wt-%	Amount mol	Amount g	Volume l or ml
K ₂ SO ₄	174.254	58.031	1.000	174.254	65.460 ml
HNO ₃	63.013	41.969	2.000	126.026	81.307 ml
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
KNO ₃	101.103	67.339	2.000	202.206	95.878 ml
H ₂ SO ₄	98.073	32.661	1.000	98.073	53.272 ml

Таблица Б2 – Зависимость ΔG от температуры для реакции (4.4) (раздел 4.3)

MgSO₄+2HNO₃=Mg(NO₃)₂+H₂SO₄					
T K	deltaH kJ	deltaS J/K	deltaG kJ	K	Log(K)
293.000	5.624	-81.352	29.460	5.592E-006	-5.252
298.000	5.442	-81.967	29.868	5.809E-006	-5.236
303.000	5.269	-82.545	30.280	6.020E-006	-5.220
308.000	5.104	-83.085	30.694	6.225E-006	-5.206
313.000	4.947	-83.588	31.111	6.423E-006	-5.192
318.000	4.799	-84.057	31.530	6.615E-006	-5.179
323.000	4.660	-84.493	31.951	6.800E-006	-5.167
Formula	FM g/mol	Conc. wt-%	Amount mol	Amount g	Volume l or ml
MgSO ₄	120.363	48.851	1.000	120.363	45.249 ml
HNO ₃	63.013	51.149	2.000	126.026	81.307 ml
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
Mg(NO ₃) ₂	148.315	60.196	1.000	148.315	64.485 ml
H ₂ SO ₄	98.073	39.804	1.000	98.073	53.272 ml

Таблица Б3 – Зависимость ΔG от температуры для реакции (4.7) (раздел 4.3)

CaSO₄+2HNO₃=Ca(NO₃)₂+H₂SO₄					
T K	deltaH kJ	deltaS J/K	deltaG kJ	K	Log(K)
293.000	35.276	-67.305	54.997	1.565E-010	-9.805
298.000	35.117	-67.845	55.335	1.995E-010	-9.700
303.000	34.965	-68.349	55.675	2.519E-010	-9.599
308.000	34.822	-68.819	56.018	3.154E-010	-9.501
313.000	34.686	-69.257	56.363	3.918E-010	-9.407
318.000	34.558	-69.663	56.711	4.830E-010	-9.316
323.000	34.437	-70.040	57.060	5.911E-010	-9.228
Formula	FM g/mol	Conc. wt-%	Amount mol	Amount g	Volume l or ml
CaSO ₄	136.138	51.929	1.000	136.138	45.992 ml
HNO ₃	63.013	48.071	2.000	126.026	81.307 ml
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
Ca(NO ₃) ₂	164.090	62.591	1.000	164.090	65.531 ml
H ₂ SO ₄	98.073	37.409	1.000	98.073	53.272 ml

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Акт испытаний в ИРЛИП «КиБМ» НАО «ЮКУ им. М. Ауэзова»



АКТ

о проведении опытно-лабораторных испытаний технологии получения калийных удобрений из калийной руды месторождения Челкар

В период с 26.01.2021г. по 02.02.2021г. при участии представителей кафедры «Химическая технология неорганических веществ» НАО им. М.Ауэзова к.т.н., профессора Г.М.Сейтмагзимовой, PhD докторанта А.Асылханкызы, главного специалиста Испытательной региональной лаборатории инженерного профиля (ИРЛИП) «Конструкционные и биохимические материалы» Хегай Р.Д. проведены опытно-лабораторные испытания переработки калийной руды месторождения Челкар для получения бесхлорного калийно-магниевого удобрения.

Опытно-лабораторные испытания проводились в лаборатории ИРЛИП, где основным технологическим оборудованием явилось:

- Термостат BT8-1, снабженный циркуляционным насосом высокой производительности (до 10 л/мин., максимальное давление 0,2 бар), теплообменником, подключаемый к водопроводу, и верхнеприводной мешалкой редукторной US-2000A;
- Вакуумный насос N 820 Laborot для вакуумной фильтрации с пластиковой воронкой Бюхнера диаметром 100 мм в ресивере (колбе Бунзена) объемом 500 мл;
- Сушильный шкаф FED-53;
- Муфельная печь SNOL 12/1300;
- Двухместная водяная баня UT-4302E ULAB емкостью 6,5 л.

Испытания проведены с соблюдением следующих технологических показателей процесса:

- измельченная руда (образец №1- 200 гр, образец №2- 100 гр);
- температура в реакторе для отмывки измельченной руды от солей натрия оборотным маточным раствором- 20°C, время отмывки- 20 мин;
- массовое соотношение при отмывке руды раствор:соль (вода:соль)=1:2;
- температура сушки отмывтой руды в сушильном шкафу- 100°C;
- температура прокаливания отмывтой руды в муфельной печи- 550°C, время - 1 час;
- концентрация азотной кислоты для разложения отмывтой прокаленной руды- 30%, стехиометрический расход на разложение сульфатов калия и магния (опыт №1);
- концентрация азотной кислоты для разложения отмывтой руды- 20%, стехиометрический расход кислоты (опыт №2);
- температура в водяной бане для разложения руды (опыты №1 и №2) азотной кислотой- 50°C, время разложения- 30 мин;
- температура в водяной бане при выпаривании раствора- 75°C;
- концентрация аммиачной воды для аммонизации раствора после выпарки- 25%;
- температура сушки нейтрализованного раствора в сушильном шкафу- 60°C.

Подготовленную руду отмывали методом неполного растворения при вышеуказанных условиях. Полученную массу отфильтровывали, затем осадок на фильтре промывали промывной водой при температуре 20°C с тем же массовым соотношением. Далее руду промыли водой до исчезновения реакции на хлорид-ионы. Отфильтрованную, после того высушенную руду прокаливали, затем разлагали азотной кислотой при вышеуказанных условиях. По окончании разложения суспензию разделяли на вакуум-фильтровальной установке под вакуумом 0,06 МПа.

Производительность фильтрования азотно-кислотной вытяжки составляет 160 кг/м²·ч по сухому осадку (Опыт №1), что связано с фазовым переходом гипса в безводный мелкодисперсный ангидрит при прокалке отмытой руды. Для интенсификации процесса фильтрования проведено дополнительное исследование разложения отмытой руды, которая не подвергалась предварительному прокаливанию (Опыт №2). Результат данного разложения и последующего фильтрования показал увеличение производительности фильтрования по сравнению с 1 опытом в 20 раз, до 3200 кг/м²·ч по сухому отмытому осадку, что подтверждает предположение о содержании в осадке крупнокристаллического хорошо фильтрующего гипса (Таблица 1). Высушенный нерастворимый остаток в 1 опыте представляет собой в основном безводный сульфат кальция, во 2 опыте содержание СаО и SO₄²⁻ свидетельствует о наличии в н.о. дигидрата сульфата кальция. Разложение 20%-ной кислотой (Опыт №3) с вводом 1 промывной воды показывает аналогичные результаты, но существенно снижает расход аммиачной воды.

Из фильтрата кристаллизовали соль изотермическим методом при температуре 75°C, т.е. частичным упариванием раствора до половины объема в соответствии с расчетом данного процесса по диаграмме растворимости в системе K₂SO₄-MgSO₄-H₂O. После отмывки выделенные кристаллы подвергли рентгенофазовому анализу. РФА пробы полученной соли идентифицировал чистую двойную кислоту сульфат калия-магния KMgH(SO₄)₂·H₂O. Кристаллический продукт белого цвета не содержит хлорид-ионов и нерастворимых примесей, но содержит небольшое количество свободной азотной кислоты.

Таблица 1- Результаты процесса фильтрования азотно-кислотной вытяжки

Опыт №	Состав нерастворимого остатка, %			Производительность фильтрования, кг/м ² ·ч
	SO ₄ ²⁻	СаО	MgO	
1	66,05	35,60	-	160
2	55,59	29,25	0,36	3200

Таблица 2 - Состав жидкой фазы после разложения отмытой руды азотной кислотой

Вид жидкой фазы	Содержание в ж.ф., %			
	K ₂ O	MgO	SO ₄ ²⁻	N
Фильтрат (Опыт №2)	4,53	2,54	10,91	2,03
Фильтрат (Опыт №3)	7,95	3,82	14,51	2,68
1 промывная вода	2,28	0,79	2,53	0,51
2 промывная вода	1,21	0,36	1,71	0,20

Продукционный раствор аммонизировали до pH=6 для получения нейтрального продукта. После высушивания аммонизированного раствора получили твердый продукт бледного желто-зеленого цвета, близкого к белому, состав которого определен рентгенофазовым анализом. Проведен анализ полученных продуктов на содержание K₂O, MgO, N, ионов SO₄²⁻ (Таблица 3). Соль, полученная в 1 опыте, содержит большее количество азота за счет более высокой концентрации азотной кислоты. Более сбалансированный продукт получен при разложении отмытой руды 20%-ной азотной кислотой.

Продукционная соль имеет pH=6,0, не содержит нерастворимых примесей и хлора, является полностью водорастворимой и согласно РФА состоит из трех солей: нитрат калия-аммония KNO₃·NH₄NO₃ – 48,7%, кристаллогидрат сульфат магния-аммония (NH₄)₂Mg(SO₄)₂·6H₂O – 38,9% и нитрат аммония – 12,4%. Соотношение основных питательных элементов в полученном удобрении N:K равно 1,5:1, с учетом микроэлементов - N:K:S:Mg=1,5:1:0,7:0,3.

Таблица 3 - Результаты анализа состава полученных продуктов

Опыт	Состав продукта после частичной упарки, %			Состав продукта после полного высушивания, %			
	K ₂ O	MgO	SO ₄ ²⁻	K ₂ O	MgO	N	SO ₄ ²⁻
2	20,44	10,76	55,71	19,52	3,51	21,42	12,72
3	14,11	3,37	52,83	13,99	5,45	15,33	28,24

По результатам опытно-лабораторных испытаний определены расходные коэффициенты по исходному сырью и реагентам.

На отмывку 1 кг природной карналлитовой руды:

- 500 грамм воды,
- 350 грамм промывной воды.

На разложение 1100 грамм влажной отмытой руды расходуется:

- 1000 грамм 20% азотной кислоты,
- 87 грамм аммиака,
- 600 грамм воды на первую отмывку нерастворимого остатка,
- 600 грамм оборотной промывной воды на вторую отмывку нерастворимого остатка, возвращающейся на разложение.

Образуется:

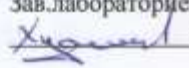
- влажного нерастворимого остатка - 1000 грамм, сухого н.о. – 600 грамм.

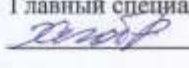
Целевых продуктов:

- после частичной упарки - 140 грамм влажного сульфата калия-магния;
- после полного высушивания фильтрата – 250 грамм влажной продукционной соли – азотно-калийного удобрения.

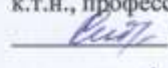
Акт составили и подписали

От ИРЛИП «Конструкционные и биохимические материалы»
НАО ЮКУ им. М.Ауэзова

Зав.лабораторией
 Хусанов Ж.Е.

Главный специалист
 Хегай Р.Д.

От кафедры ХТНВ
НАО ЮКУ им. М.Ауэзова

к.т.н., профессор
 Сейтмагзимова Г.М.

PhD докторант
 Асылханкызы А.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Патент на полезную модель

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ПАТЕНТ
PATENT

№ 6355

ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬГЕ / НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ / FOR UTILITY MODEL



(21) 2021/0150.2

(22) 16.02.2021

(45) 27.08.2021

(54) Калий сульфатын алу максатында калий кендерін өңдеу тәсілі
Способ переработки калийных руд с получением сульфата калия
Method for processing potash ores to obtain potassium sulfate

(73) «М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті» коммерциялық емес акционерлік қоғамы (KZ)
Некоммерческое акционерное общество «Южно-Казахстанский университет имени М.Ауэзова» (KZ)
«M.Auezov South Kazakhstan University» Non-profit Joint-Stock Company (KZ)

(72) Сейтмағзимова Галина Мануиловна (KZ) Seitmagzimova Galina Manuilovna (KZ)
Асылханқызы Айгерім (KZ) Assylkhankyzy Aigerim (KZ)
Петропавловский Игорь Александрович (RU) Petropavlovsky Igor Aleksandrovich (RU)
Джанмулдаева Жаныл Кемаладиновна (KZ) Dzhanmuldaeva Zhanyl Kemaladinovna (KZ)



ЭЦҚ қол қойылды
Подписано ЭЦП
Signed with EDS

Е. Оспанов
Е. Оспанов
Y. Ospanov

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМҚ директоры
Директор РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Director of the «National Institute of Intellectual Property» RSE

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Акт внедрения результатов НИР в учебный процесс



внедрения НИР «Разработка новых перспективных технологий и усовершенствование традиционных технологий получения неорганических продуктов, экологически безопасных удобрений и стимуляторов роста растений на основе минерального сырья и техногенных отходов», ГБ НИР-21-03-02 в учебный процесс.

Настоящий акт составлен по итогам НИР, выполненной на кафедре «Химическая технология неорганических веществ» в 2020-2021 учебном году.

Настоящим актом подтверждается, что по результатам НИР «Разработка технологии получения калийных удобрений из карналитовых руд месторождения Челкар» были установлены оптимальные условия переработки калийной руды, включающие отмывку сырья от хлорида натрия, азотнокислотное разложение отмывной руды, отделение нерастворимого остатка фильтрованием и высушивание аммонизированного раствора с получением продукционной соли, представляющей минеральное бесхлорное калийно-магниевое удобрение.

Результаты НИР опубликованы: 1. Асылханкызы А., Сейтмагзимова Г.М., Петров М., Джанмулдаева Ж.К. Исследование способов переработки калийных руд месторождения Челкар. - Вестник КБТУ. - Т.17, выпуск 2, июнь 2020г. – С. 44-53.

НИР выполнена: PhD докторантом Асылханкызы А., к.т.н., профессором кафедры ХТНВ Сейтмагзимова Г.М., к.т.н., профессором кафедры ХТНВ Джанмулдаевой Ж.К.

Результаты НИР внедрены в учебный процесс:

в лекционные занятия по дисциплине «Химическая технология неорганических веществ, часть 2» для студентов специальности 5В072000 (6В07160) – Химическая технология неорганических веществ в модуль 2 «Технология минеральных удобрений», лекция №15 «Производство калийных удобрений».

Зав. кафедрой

 Сейтмагзимова Г.М.

Директор ДАВ

 Наукенова А.С.

Научный руководитель темы

 Сейтмагзимова Г.М.

Директор ДАН

 Назарбек У.Б.

Начальник отдела координации
научной деятельности

 Серкебаев М.К.

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Протокол исследования радиоактивности удобрений

 	Аттестат аккредитации зарегистрирован в реестре субъектов аккредитации №KZ.T.16.1095 от 15.04.2021г, действителен до 15.04.2026г. Дата изменения 23.09.2021г.	Нысанның БҚСЖ бойынша коды Код формы по ОКУД КҰЖЖ бойынша ұйым коды Код организации по ОКПО
ҚР ДСМ СЭБК «Ұлттық сараптама орталығы» ШДҚ РМК Түркістан облысы бойынша филиалының Шымкент қалалық бөлімшесі индекс:160013, мекенжайы: Шымкент қ, Майдантал көшесі,4 Тел: 87252433673, email: ukofnce@gmail.com	Радиологическая лаборатория	Қазақстан Республикасының Денсаулық сақтау министрінің 2021 жылғы «20» 08 №ҚР ДСМ-84 бұйрығымен бекітілген № 048/с нысанды медициналық құжаттама
Шымкентское городское отделение Филиала РГП на ПХВ «Национальный центр экспертизы» КСЭК МЗ РК по Туркестанской области индекс:160013,адрес: г.Шымкент, ул.Майдантал,4 Тел: 87252433673, email: ukofnce@gmail.com		Медицинская документация Форма № 048/у Утверждена приказом Министра здравоохранения Республики Казахстан от «20» 08 2021 года № ҚР ДСМ-84

Тыңайтқыштардың радиобелсенділігін зерттеу

ХАТТАМАСЫ ПРОТОКОЛ

исследования радиоактивности удобрений

№ 31-пл/с / PO-22-01239 от « 22 » 06 күні 20 22 ж.(г.)

ҚСР ШДҚ РМК ТОО (01)
Радиологиялық
Зертханасы

2. Объектінің атауы, мекен-жайы (Наименование объекта, адрес) ч.л. Асылханқызы А. г. Шымкент, ул.Момыш-ұлы, 95
2. Үлгінің атауы (Наименование образца) калийно-азотно-магниевое удобрение
3. Үлгі алу орны(Место отбора образца) лаборатория ЮКУ им. М.Ауэзова
5. Үлгінің уақыты (Время отбора образца) 12⁰⁰
6. Мөлшері (Объем) 1,0 кг
7. Топтама нөмірі мерзімі (Дата выработки) не указано
9. Зерттеу әдісі (Метод исследования) гамма-спектрометрическое исследование
10. Зерттеу жүргізілген құрал (Исследования проводились прибором) гамма, бета-спектрометрическая установка «Прогресс Б.Г.» № 1125
11. Сәйкестігі туралы куәлік (Свидетельство о поверке)
№ ВА.17-04-40637 (от) «24» 09 2021 ж.(г.)
12. Үлгілердің (нің) нормативтік құжаттарға (НҚ) сәйкестігіне зерттеулер жүргізілді (Исследование образца проводились на соответствие нормативного документа (НД)) ГН, утв. приказом министра НЭ РК №155 от 27.02.2015 г.

Өлшеу нәтижелері
(Результаты измерений)

№	Үлгінің атауы (Наименован ие образца)	Үлестік белсенділік U-238 (Ra 226), Бк/кг	Үлестік белсенділік Th-238 Бк/кг	Радионуклидтерді ң үлестік белсенділігінің	Зерттеу әдістемесінің НҚ-ры	Радионуклидтер дің үлестік белсенділігі рұқсат етілген
п/ п						

		(Удельная активность U-238 (Ra 226), Бк/кг)	(Удельная активность Th-238 Бк/кг)	қосындысының мәні Бк/кг(А) (Значение суммы удельной активности радионуклидов (А), Бк/кг)	НД на метод испытаний	деңгейі қосындысының Бк/кг (А) Допустимый уровень суммы удельной активности радионуклидов (А), Бк/кг
1	2	3	4	5	6	7
1	Калийно- азотно- магниево удобрение	1,03	1,4	3,13	СТ РК 2.436- 2017	1000

Зерттеу жүргізген маманның Т.А.Ә. (болған жағдайда), (Ф.И.О. (при наличии),
специалиста проводившего исследование) Туреханова М.А. Қолы (Подпись) Туреханова М.А.

Зертхана меңгерушісінің м.а. қолы, Т.А.Ә. (болған жағдайда), (Ф.И.О. (при наличии),
подпись заведующего лабораторией) Абдразакова С.Ж. Абдразакова С.Ж.



Бөлімнің бастығының орынбасары
Зам. начальника отделения

А.Рүстем

Хаттама 2 данада толтырылады (Протокол составляется в 2 экземплярах)
Сынау нәтижелері тек қана сыналға жататын үлгілерге қолданылады/Результаты
исследования распространяются только на образцы, подвергнутые испытанию

Рұқсатсыз хаттаманы жартылай қайта басуға ТҮЙІМ САЛЫНҒАН/ Частичная
перепечатка протокола без разрешения ЗАПРЕЩЕНА

Санитариялық дәрігердің немесе гигиенист дәрігердің зерттелген өнімдердің, химиялық
заттардың, физикалық және радиациялық факторлардың үлгілері / сынамалары туралы
қорытындысы (Заключение санитарного врача или врача-гигиениста по образцам/пробам
исследуемой продукции, химических веществ, физических и радиационных факторов):_

Публикации по теме диссертации

Асылханқылы Айгерім Ph.D докторант кафедрасы «Химиялық технология неорганикалық заттар»
Южно-Казахстанского университета имени М. Ауэзова

Докторант
Заведующая кафедрой
Ученый секретарь

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6
6	Оптимизация калийной руды месторождения Челкар	печатный	Вестник Казахстанско - Британского технического университета. – Алматы, 2021. – Т.18, №1(56). – С. 39-47.	9	Сейтмагзимова Г.М., Петропавловский И.А.
7	Research of the process of obtaining potassium fertilizers from carnallite ore	печатный	Bulletin of the Karaganda University. – Karaganda, 2021. – №102(2). – P. 77-85. https://doi.org/10.31489/2021Ch2/77-85	9	Seitmagzimova G., Petropavlovsky I., Dzhamuldaeva Zh.
8	Development of technology for processing the Chelkar deposit ore into potassium fertilizers	печатный	Proceedings VII International Conference «Industrial Technologies and Engineering» ICITE – 2021, Volume I. M. Auezov South Kazakhstan University. – Shymkent, Kazakhstan. November 10-11, 2021. – P. 73-77.	5	Seitmagzimova G.M., Pochitalkina I.A., Seitmagzimova L.A., Dzhamuldaeva Zh.K.
9	Development of the technology of integrated processing the Chelkar deposit potash ore	печатный	Комплексное Использование Минерального Сырья. – Алматы, 2022. – №3(322). – С. 14-22. https://doi.org/10.31643/2022/6445.24	9	Seitmagzimova G.M., Pochitalkina I.A., Seitmagzimov A.A.
10	Analysis of the enrichment process of natural potassium salts	печатный	Rasayan Journal of Chemistry. - Volume 15, Number 1, January - March (2022). - Jaipur, India. - P. 586-592. http://dx.doi.org/10.31788/RJC.2022.1516681	7	Seitmagzimova G., Kadyrbaeva A., Abisheva R.
11	Способ переработки калийных руд с получением сульфата калия	печатный	Патент на полезную модель №6355 27.08.2021		Сейтмагзимова Г.М., Петропавловский И.А., Джаммулдаева Ж.К.



Докторант

Заведующий кафедрой

Ученый секретарь

Асылханкызы А.

Сейтмагзимова Г.М.

Досыбеков С.К.