

ПОЛУЧЕНИЕ НОВОГО ВИДА УДОБРЕНИЯ – «СУЛЬФОНИТРОКАЛИМАГ» ИЗ ПОЛИГАЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД

Вишняков А.К., Шакирзянова Д.Р.¹, Хуснутдинов В.А.²

¹ФГУП «ЦНИИГеолнеруд», г. Казань

²КГТУ, г. Казань

Более 95% добываемых из недр и вырабатываемых заводскими методами калийных солей используют в качестве удобрений. Их подразделяют на хлоридсодержащие (основной компонент — KCl) и бесхлоридные (K₂SO₄) удобрения. Для овощных, плодово-ягодных, бобовых, эфиромасляничных, цитрусовых, картофеля, гречихи наиболее эффективны сульфатные, т.е. бесхлоридные удобрения [1]. Природным исходным сырьем для получения бесхлоридных удобрений могут служить полигалитсодержащие породы (K₂MgCa₂(SO₄)₄·2H₂O). Такие породы широко распространены в Германии, Польше, Украине, Китае, США и др. странах. В России полигалитсодержащие породы образуют крупные залежи на территориях Калининградской, Оренбургской, Волгоградской областей.

Полигалитсодержащие породы данной площади включают в себя, как основные, минералы полигалит (K₂MgCa₂(SO₄)₄·2H₂O), ангидрит (CaSO₄), галит (NaCl). В некоторых количествах присутствуют также доломит (CaMg(CO₃)₂), магнезит (MgCO₃), кизерит (MgSO₄·H₂O) и терригенные минералы нерастворимого (в кислоте) остатка.

Полигалитсодержащие породы всегда интересовали исследователей с точки зрения их переработки на калийно-магниевые удобрения. Одним из методов их переработки является разложение полигалитсодержащих пород в азотной кислоте. Учитывая литературные данные можно сказать, что степень извлечения K₂O и MgO из полигалита в раствор с увеличением температуры процесса разложения и повышением продолжительности взаимодействия реагентов возрастает. Степень перехода K₂SO₄ из полигалита в раствор возрастает с увеличением нормы HNO₃ и снижается с повышением концентрации кислоты. Степень извлечения MgO почти не зависит от нормы HNO₃. А содержание CaSO₄ в растворе резко возрастает с увеличением концентрации HNO₃ и практически не зависит от температуры процесса [2-6].

В результате азотнокислотного выщелачивания полигалита получается жидкая фаза (маточный раствор) и твердый осадок. При выщелачивании природного полигалита растворами HNO₃ с концентрацией ≥15%, при температурах ≥70°C, стабильной твердой фазой будет ангидрит (табл. 1).

Таблица 1. Стабильные модификации CaSO₄

Температура, °C	Концентрация исходного раствора HNO ₃ , %масс.							
	15			21			25	
	Время, час							
	4	6	8	4	6	8	4	8
60	П→Г→А	П→Г→А	П→Г→А	П→А	П→А	П→А _(Г)	П→А	П→А
70	П→А _(Г)	-	П→А	П→А _(Г)	П→А	П→А	П→А	П→А
80	П→А	-	П→А	П→А	П→А	П→А	П→А	П→А
90	П→А	П→А	П→А	П→А	П→А	П→А	П→А	П→А

Примечание: П – полугидрат сульфата кальция CaSO₄·0,5H₂O (бассанит); Г – гипс CaSO₄·2H₂O; А – ангидрит CaSO₄; А_(Г) – ангидрит с очень малой (<3%) примесью гипса.

Аммонизированный маточный раствор, полученный в эксперименте, представляет собой исходный продукт для удобрения. Поэтому он был выпарен для образования его в твердом виде. В результате проведенных исследований была определена температура выпаривания – 100-120°C, при этом будет кристаллизоваться леонит, который обладает большей растворимостью по сравнению с лангбейнитом, получаемым при большей температуре выпаривания, и небольшим временем выпаривания, которое затрачивается на выпаривание при температуре ~70°C для получения шенита.

Содержание иона Cl⁻ позволяет отнести данные удобрения к бесхлоридным. Небольшое содержание NaCl в полученном удобрении не оказывает отрицательного воздействия. Вообще же элемент натрия для некоторых растений даже необходим. Вопрос о специальном снабжении растений натрием в литературе не возникал, ибо, считалось, что растения получают его в достаточном количестве с промышленным удобрением – хлоридом калия, который содержит в своем составе до 5% NaCl.

Соотношение питательных элементов в получаемом удобрении составляет N:K₂O:MgO:S=1,7:1,0:0,39:0,68.

Большое содержание магния может препятствовать усвоению калия растениями из почвы. Для изменения соотношения полезных компонентов, а именно уменьшения содержания магния в удобрении, был предложен способ осаждения гидроксида магния из маточного раствора. При мольном отношении 2NH₃/Mg₂⁺ (Ja), равном 0,3, осаждается гидроксид магния Mg(OH)₂, из которого получается MgO марки «ч».

Таблица 2. Материальный баланс выпаривания азотнокислотной вытяжки (на 1 тонну удобрения)

Приход		Расход	
сырье	%	продукты	%
1. Руда (полигалит)	47,12	1. Плав безводный в том числе: – леонит $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ – нитрат магния $Mg(NO_3)_2$ – нитрат аммония NH_4NO_3 – хлорид натрия $NaCl$	44,89 19,99 2,99 21,57 0,33
2. Раствор азотной кислоты (19%)	34,53	2. Осадок (ангидрит)	27,10
3. Раствор аммиака	18,35	3. Газы	28,01
ИТОГО	100	ИТОГО	100

Таблица 3. Материальный баланс выпаривания азотнокислотной вытяжки с осаждением $Mg(OH)_2$ (на 1 тонну удобрения)

Приход		Расход	
Сырье	%	продукты	%
1. Руда (полигалит)	45,58	1. Плав безводный в том числе: – леонит $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ – нитрат магния $Mg(NO_3)_2$ – нитрат аммония NH_4NO_3 – сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$ – хлорид натрия $NaCl$	43,82 17,48 2,01 21,90 2,10 0,33
2. Раствор азотной кислоты (19%)	33,54	2. Осадок (ангидрит)	26,28
3. Раствор аммиака	20,88	3. Газы	28,64
		4. $Mg(OH)_2$	1,26
ИТОГО	100	ИТОГО	100

Соотношение питательных элементов в получаемом удобрении составляет $N:K_2O:MgO:S=1,7:1,0:0,39:0,68$.

Данная технология позволяет получить также и фосфорсодержащее удобрение (NPKMgS-удобрение), дополнительно сбалансировав содержащиеся в них питательные вещества. Наиболее простой для этого способ – введение в технологический поток экстракционной фосфорной кислоты.

Таблица 4. Технологические показатели в расчете на 1 т (1000 кг) продукта

№№	Показатель	Разработанный ВНИИГом	Способ		
			Разработанные в данной работе		
			I (выпаривание аммонизиров. раствора)	II (с осаждением $Mg(OH)_2$)	III (с добавлением H_3PO_4 , NH_3 , KCl)
1	Расход полигалитовой руды, т	1,753	1,05	1,04	1,05
2	Расход HNO_3 58%, т	0,722	0,769	0,763	0,769
3	Мел молотый, т	0,583	-	-	-
4	Аммиак (газ), т	-	0,102	0,118	0,135
5	Количество выпариваемой воды, m^3	3,26	0,624	0,653	0,811
6	Отход производства (гипс, ангидрит) т	3,73	0,603	0,600	0,603
7	Соотношение питательных элементов	$N:K_2O:MgO:S=$ $=1:1,7:0,71:0$	$N:K_2O:MgO:S=$ $=1,58:1,0:0,58:0,68$	$N:K_2O:MgO:S=$ $=1,7:1,0:0,39:0,68$	$N:P_2O_5:K_2O:MgO:S=$ $=1,14:0,75:1,0:0,36:0,42$
8	Сумма полезных компонентов (K+Mg+N+S+P), %	40,19	39,40	27,42	51,21

Получается удобрение с соотношением питательных элементов $N:P_2O_5:K_2O:MgO:S=1,14:0,75:1,0:0,36:0,42$. Технологическая схема должна быть дополнительно снабжена потоками для подачи фосфорной кислоты и хлорида калия, а также реактором для их смешения с аммонизированным раствором.

Проведенные эксперименты показали, что из полигалитсодержащих пород можно получить комплексные бесхлоридные $NKMgS$ -удобрения, так и комплексное фосфорсодержащее $NPKMgS$ -удобрение с различным соотношением питательных элементов в зависимости от почвенно-климатических условий и выращиваемых культур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ягодин Б.А. *Агрехимия* / Б.А. Ягодин. М.: Агрехимиздат «Колос», 1982. 574 с.
2. Грабовенко В.А. Производство бесхлорных калийных удобрений / В.А. Грабовенко. – Л., Химия, 1980.-256 с.
3. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений / М.Е.Позин. Л.: Химия, 1989. 352 с.
4. Переработка природных солей и рассолов. Справочник / под ред. И.Д.Соколова. Л.: Химия, 1985. 208 с.
5. Конлей И.Н. Соли калия из месторождения полигалитов в Техасе и Нью-Мексико / И.Н. Конлей, Е.Г. Патридж. Нью-Мексико, 1944. 153 с.
6. Баталин Ю.В. Полигалитовые породы – новое сырье для производства дефицитных сульфатных калийно-магниевых удобрений / Ю.В. Баталин и др. // Разведка и охрана недр. 2007. №11. С. 29-33.
7. Пат.2276123 Российская Федерация МПК⁷ C05D 11/06, C05D 1/00, 5/00. Способ получения комплексного минерального удобрения / Хуснутдинов В.А., Вишняков А.К.; заявитель и патентообладатель Центральный научно-исследовательский институт геологии нерудных полезных ископаемых. №2004120636/15; заявл. 06.07.04; опубл. 10.05.06. Бюл.№13. 5 с.

МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛОВ ИЗ ГРАНИТ-РАПАКИВИ САЛМИНСКОГО МАССИВА СЕВЕРНОГО ПРИЛАДОЖЬЯ

Кевлич В.И.

Учреждение Российской академии наук Институт геологии Карельского научного центра РАН, г. Петрозаводск

Гранит-рапакиви Салминского массива относятся к анортозит-рапакивигранитному комплексу, слагают крупный плутон в пределах северо-восточной части Свеккофеннского геоблока.

В своей основной массе минеральный состав гранитов-рапакиви Салминского массива представлен следующими минералами: полевые шпаты – ортоклаз-пертиты (45 – 65%), плагиоклаз (15 – 25%), кварц (15 – 35%) и темноцветные (1– 6,6%). В аксессуарных количествах встречаются ильменит, сфен, магнетит, ортит, гранат, пирит, флюорит, апатит, циркон, рутил, и др., содержание которых колеблется в пределах единичных знаков, сотых и тысячных долей весовых процентов.

Наиболее характерными для гранитов-рапакиви являются зернистые текстуры, гипидиоморфозернистые, порфиоровидные, овоидные, такситовые и пегматоидные структуры [6]. Кружность зерен гранит-рапакиви от 0,1 x 1,5 см до 4 x 6 см. Определенные минералы имеют нескольких генераций (плагиоклаз, биотит, циркон). В связи с этим вариативны как размеры зерен, так и технологические параметры – магнитная восприимчивость, флотуруемость, плотность для этих минералов. С учетом выявленных факторов и работ [3], осуществлялась разработка схемы выделения минералов из гранитов-рапакиви с целью выделения мономинеральных фракций основных породообразующих и аксессуарных минералов для определения возможной глубины обогащения гранитов рапакиви, как сырья для керамической промышленности

Исходные пробы гранитов-рапакиви весом 10–20 кг дробятся и измельчаются в замкнутом цикле до крупности –0,5 мм и направляются на обогащение на концентрационном столе. После данной операции в концентрат переходят тяжелые минералы – ильменит, магнетит, ортит, гранат, пирит, роговая обманка, флюорит, апатит, циркон, рутил и др. Легкую фракцию и промпродукты составляют биотит, полевые шпаты, кварц и сростки. В легкую фракцию и промпродукты выделяются биотит, полевой шпат, кварц и сростки. Концентрат стола подвергается магнитной сепарации на роликовом сепараторе в слабых и сильных магнитных полях. В слабых полях выделяется концентрат магнитных минералов (магнетит), в сильных полях, в электромагнитную фракцию переходят ильменит, роговая обманка, эпидот, ортит, гранат, сфен, частично биотит и сростки, а в немагнитную фракцию – апатит, циркон, флюорит, рутил, зерна и сростки полевого шпата и кварца.

Магнетит после доизмельчения магнетитового концентрата выделяется магнитной сепарацией посредством ручного магнита РМЧ (ручной магнит в чехле) или РМК (ручной магнит круглый), а также и на