

ГЕОТЕХНОЛОГИЯ

УДК 622.3.016.25:549.464.1(476)

**ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗРАБОТКИ КАЛИЙНО-МАГНИЕВЫХ СОЛЕЙ
(КАРНАЛЛИТА) В БЕЛАРУСИ**

Ильин В.П., Бабец М.А. (РУП «Белорусский научно-исследовательский геолого-разведочный институт», г. Минск, Беларусь)

Приводятся результаты натурального эксперимента по добыче карналлита подземным растворением в условиях Любанского участка Старобинского месторождения и исследований по получению целевых продуктов скважинной добычи, обогащения и переработки карналлитового рассола. Показано, что вовлечение в разработку карналлита, имеющегося в Республике Беларусь в значительном количестве, может быть осуществлено с применением практически безотходных технологий, а продукты его добычи и переработки могут использоваться в сельском хозяйстве, горно-химическом, строительном и других производствах.

Введение

Республика Беларусь, наряду с калийными солями (сильвинитом), добываемыми на Старобинском месторождении, располагает значительными ресурсами и калийно-магниевого солей (карналлита – $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Карналлитовые залежи приурочены к ряду калийных горизонтов и представляют собой многослойные структуры пластового типа. Наиболее значимой из них является залежь калийного горизонта 0-7, вскрываемая на Любанском участке. Залежь залегает на глубинах свыше 650 м, включает 4-5 слоев карналлитовой породы мощностью от 0,20 до 4,5-4,9 м и 3-4 разделяющих их слоя каменной соли и глины мощностью до 1,2-1,4 м. Прогнозные ресурсы карналлитового сырья на участке по категории P_1 составляют свыше 1800 млн.т., в том числе KCl – 403,8 млн.т.; K_2O – 254,97 млн.т.; MgCl_2 – 427,34 млн.т и MgO – 180,93 млн.т [4-6, 11, 18, 19, 21].

Карналлитовое сырье представляет интерес как дополнительный потенциал развития калийной промышленности и единственный в республике источник для создания нового производства по выпуску магний-содержащей продукции, потребность в которой ныне удовлетворяется за счет импорта [13-15, 21].

Специфичность свойств карналлита и горно-геологических условий карналлитовой залежи калийного горизонта 0-7 обуславливает возможность ее отработки только методом подземного растворения через системы взаимодействующих скважин [1-3, 12, 17, 22].

Первый опыт по подземному растворению карналлита в бывшем СССР был выполнен в 1944-45 г.г. на Верхнекамском месторождении калийных солей. При этом было установлено, что холодное (без подогрева подаваемой в залежь воды) растворение карналлита технологически не перспективно [1, 17, 22, 23]. Разработка карналлитовой породы подземным растворением ведется в Германии, но с предварительным подогревом воды. Проектируется предприятие по разработке карналлита таким способом и с использованием солнечной энергии для испарения рассола в Конго [1, 17, 21, 22].

Результаты натуральных исследований по разработке карналлита подземным растворением

С целью оценки перспектив разработки карналлита в Беларуси методом подземного растворения через скважины Государственным предприятием «БелНИГРИ» совместно с РУП «Белгеология» в 2008 г. проведен натуральный эксперимент по холодному подземному растворению карналлитовой залежи калийного горизонта 0-7 системой из двух взаимодействующих скважин на Любанском участке Старобинского месторождения. Для этого были пробурены две скважины 259а (двумя стволами) и 259б, вскрывшие карналлитовую залежь на глубинах 843,72 и 845,10 м. Гидросбойка скважин осуществлена по подошве залежи путем селективного гидроразрыва пласта (рисунок 1, 2). При отработке залежи в качестве растворителя использовалась пресная вода из специальной водозаборной скважины 259в и недонасыщенный оборотный карналлитовый рассол [2, 3, 12].

В эксперименте на опытном участке без технологического (фабричного) передела, поднятого из камеры выщелачивания оборотного карналлитового рассола было получено два, обогащенных микроэлементами (таблица 1), полезных продукта: калий хлористый кристаллический и раствор хлористого магния (карналлитовый рассол). Первый из них представлял собой мелко- и среднезернистую сыпучую массу со средним содержанием KCl-95,16 %, NaCl – 1,23 % и MgCl₂ – 1,05 %, второй – бесцветную прозрачную жидкость плотностью 1,242-1,244 г/см³ и средним содержанием MgCl₂ 20,87 %, NaCl и KCl (в сумме) – 7,56 %.

Таблица 1 – Среднее содержание микроэлементов в продуктах подземного растворения карналлита

Химический элемент	Символ	Калий хлористый кристаллический, мг/кг	Карналлитовый рассол, мг/л
Литий	Li	0,60	0,11
Ванадий	V	5,37	2,46
Железо	Fe	797,80	32,48
Бром	Br	3486,45	5068,24
Рубидий	Rb	204,8	132,34
Цезий	Cs	-	0,13
Бор	B	2,41	0,98
Титан	Ti	0,66	1,30
Цинк	Zn	7,60	1,22
Марганец	Mn	13,16	8,57
Стронций	Sr	5,18	15,30
Барий	Ba	31,07	1,54
Селен	Se	6,74	2,50
Хром	Cr	0,79	0,25
Кобальт	Co	-	0,02
Медь	Cu	-	0,18

Примечание: *) – Анализы выполнены на масс-спектрометре Elan – 9000 фирмы «Perkin Elmer»

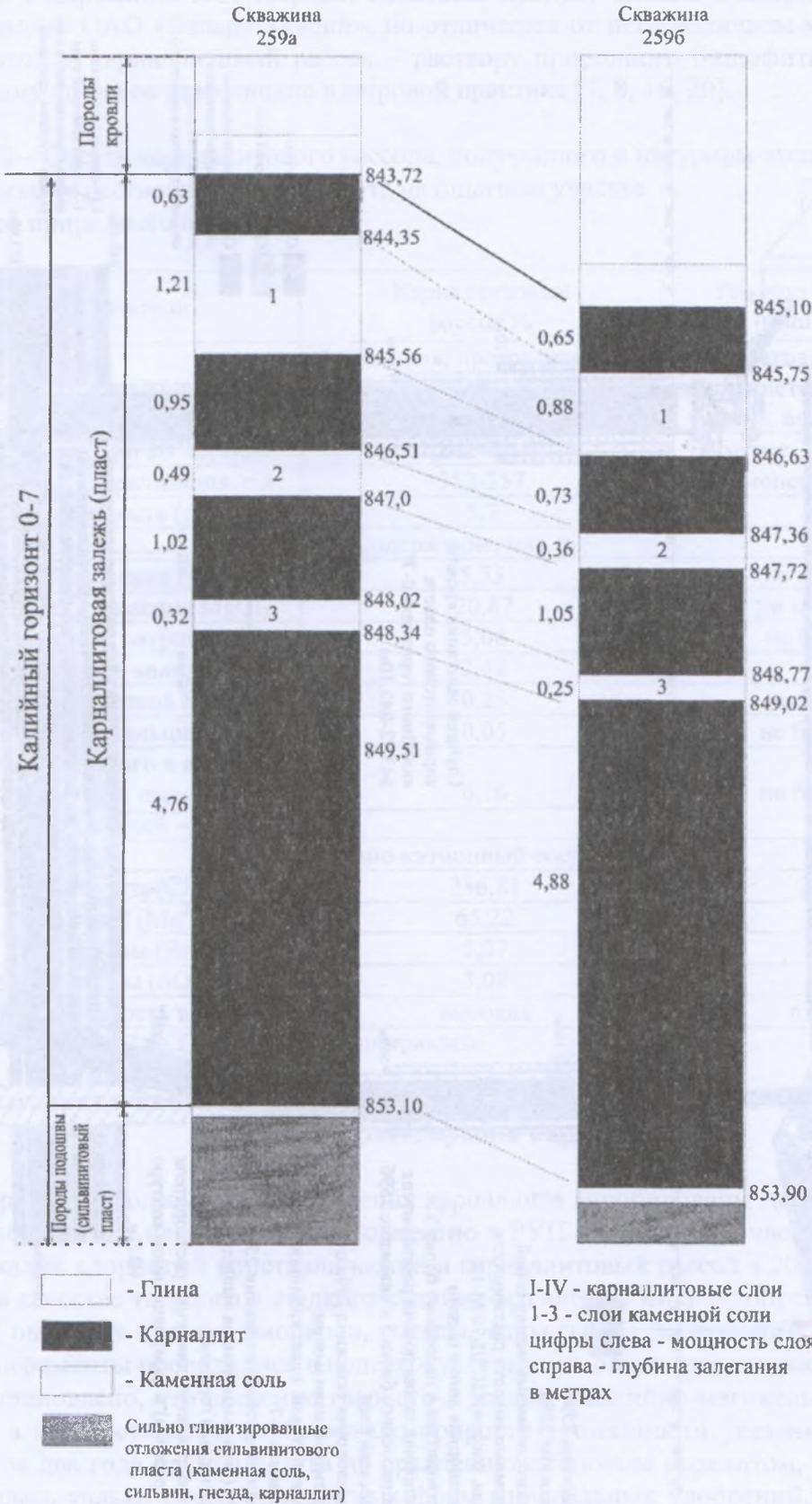


Рисунок 1 – Строение карналлитовой залежи калийного горизонта 0-7 на опытном участке по подземному растворению карналлита по скважинам 259а и 2596

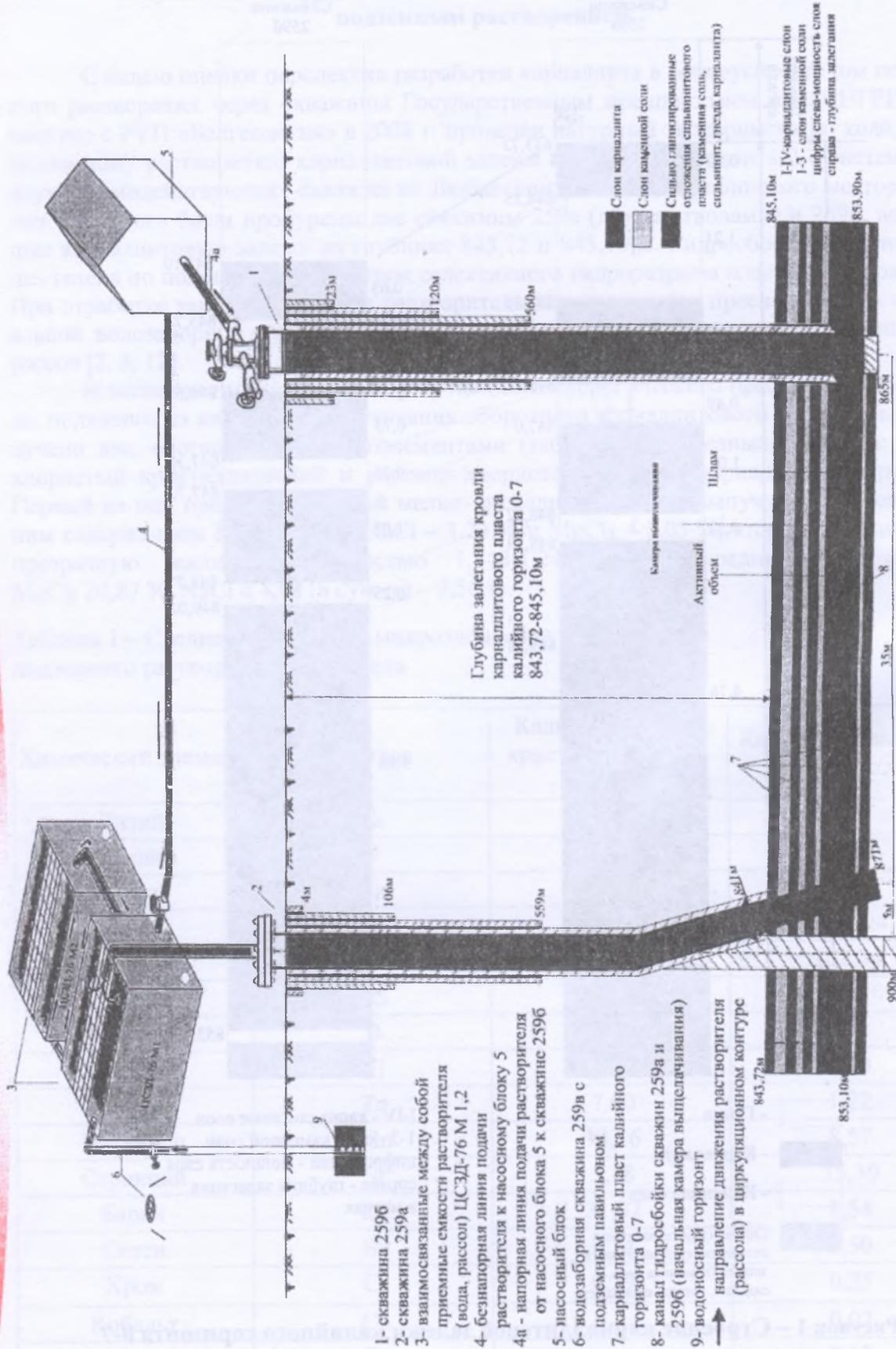


Рисунок 2 – Технологическая схема подземного растворения карналитовой залежи калийного горизонта 0-7 на опытном участке системы из двух взаимодействующих скважин 259а и 259б

По содержанию КСl твердый полезный продукт близок к хлористому калию, выпускаемому ОАО «Беларуськалий», но отличается от него наличием магния и микроэлементов, а карналлитовый рассол – раствору природного бишофита (таблица 2), находящему широкое применение в мировой практике [7, 8, 16, 20].

Таблица 2 – Состав карналлитового рассола, полученного в натурном эксперименте по подземному растворению карналлита на опытном участке и раствора природного бишофита

№ п/п	Показатели	Карналлитовый рассол P ₀	Раствор природного бишофита ^{*)}
1	Внешний вид	бесцветная, прозрачная, маслянистая на ощупь, без запаха, вязкая жидкость	бесцветная, прозрачная, маслянистая на ощупь, без запаха, вязкая жидкость
2	Плотность при 20 °С, г/см ³	1,242-1,244	не менее 1,250 (до 1,320)
3	Общая минерализация, г/л	352-357	не менее 320 (до 410)
4	Кислотность (рН)	5,7	5,4
5	Содержание, мас. %:		
	ионов магния Mg ²⁺	5,33	не менее 7,0
	хлористого магния MgCl ₂	20,87	не менее 25,0
	хлористого натрия NaCl	5,08	не более 5,0
	хлористого калия KCl	2,48	-
	сульфат ионов SO ₄ ²⁻	0,25	не более 1,0
	хлористого кальция CaCl ₂	0,05	не более 0,05
	нерастворимого в воде остатка (прочих нерастворимых примесей – ПП)	0,16	не более 0,20
6	Анионно-катионный состав, г/л:		
	Хлориды (Cl ⁻)	236,81	267,12
	Магний (Mg ²⁺)	65,22	89,94
	Бромиды (Br ⁻)	5,07	4,15
	Сульфаты (SO ₄ ²⁻)	3,08	11,65
7	Растворимость в воде	высокая	высокая

Примечание: ^{*)} – нормы по ТУ, компания «Укрпериклаз»

Результаты исследований по направлениям использования продуктов подземного растворения карналлита

Продукты подземного растворения карналлита апробированы по ряду направлений возможного их использования. Совместно с РУП «Институт почвоведения и агрохимии» калий хлористый кристаллический и карналлитовый рассол в 2008-2009 г.г. испытаны в качестве твердого и жидкого калийно-магниевых микроудобрений при возделывании овощных культур (моркови, свеклы, капусты) на дерново-подзолистых почвах. Эксперименты проводились в полевых условиях на опытных делянках.

Установлено, что внесение твердого и жидкого калийно-магниевых микроудобрений и в их сочетании способствовало приросту урожайности указанных культур в среднем за два года на 14-109 ц/га по сравнению с базовым вариантом, в котором использовалась только смесь стандартных форм минеральных удобрений, включая хлористый калий, производимый ОАО «Беларуськалий». При этом улучшалась их товарность, и не ухудшался химический состав. На оба продукта разработаны токсикологи-

ческие паспорта, подтверждающие безопасность их применения в качестве микроудобрений и проекты технических условий.

Совместно с РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по животноводству» (г. Жодино) и РУП «Институт экспериментальной ветеринарии им. С.Н. Вышелесского» (г. Витебск) доказана санитарно-токсикологическая безопасность карналлитового рассола как магниевой (в комплексе с микроэлементами) добавки для подкормки животных и успешно апробировано его применение для подкормки молодняка крупного рогатого скота. Установлено, что добавка карналлитового рассола вызывает более интенсивное поедание комбикормов животными, повышенный прирост их веса и улучшение физиологического состояния по сравнению с животными контрольной группы, в комбикорма для которых карналлитовый рассол не вводится. Прибыль от использования карналлитового рассола составила 1700 руб. на одну голову.

Совместно с УО «БГТУ» проведено испытание карналлитового рассола в качестве затворителя магниезиального цемента. Установлено, что применение карналлитового рассола вызывает образование более прочного цементного камня по сравнению с затворителями на основе растворов $MgSO_4$ и $MgCl_2$. После 14 суток «созревания» прочность его на сжатие при затворении карналлитовым рассолом достигала 73,3 МПа, бишофитовым раствором 63,0 МПа, а раствором сульфата магния – 55 МПа. С использованием карналлитового рассола получены образцы магниезиального пенобетона и ксилолита. Карналлитовый рассол как затворитель магниезиального цемента запатентован в Республике Беларусь [20].

Государственным предприятием «БелНИГРИ» в лабораторных условиях путем взаимодействия карналлитового рассола со щелочами (NH_4OH , KOH , $NaOH$, $Ca(OH)_2$) получен технический гидроксид магния – $Mg(OH)_2$, с содержанием MgO 48-64 %. Установлено, что на выход $Mg(OH)_2$ в реакции главным образом оказывает влияние тип щелочи. Наибольший выход $Mg(OH)_2$ (свыше 95 % от теоретически возможного) наблюдается при взаимодействии карналлитового рассола с KOH и NH_4OH . Следует отметить, что NH_4OH производится в Беларуси. Показано, что при смешивании одного куб.м. аммиака с равным количеством карналлитового рассола возможно получение до 120 кг $Mg(OH)_2$ [14, 15]. Прокаливанием $Mg(OH)_2$ при температуре 450-500 °С получен технический оксид магния – MgO высокого качества, по химическому составу (чистоте) превосходящий требования ГОСТ 1216-87 [8].

Государственным предприятием «БелНИГРИ» разработаны опытные технологические схемы и определены параметры обогащения карналлитового рассола различной интенсивности методами поли- и изотермической упарки, обеспечивающие его пригодность для решения других задач. Для упарки рассола разработана укрупненная лабораторная установка (реактор) полезным объемом 70 л (рисунок 3), на которой выполнена серия экспериментов.

В процессе опытов из карналлитового рассола выделены технические галит, карналлит и бишофит достаточно высокого качества (таблица 3). Галит является новым, обогащенным калием, магнием и микроэлементами продуктом, возможно и пищевым, а карналлит и бишофит по составу – аналогичны гостированным, используемым в различных целях, включая медицину (рисунок 4). На завершающей стадии упарки одновременно с кристаллическим бишофитом получен бишофитовый раствор, по содержанию основных компонентов идентичный кристаллическому бишофиту [7, 9, 10, 16]. Установлено также, что процесс упарки карналлитового рассола является безотходным и экологически чистым. На основные технологические решения, явившиеся результатом выполненных исследований, поданы заявки в Евразийское и Белорусское патентные ведомства.

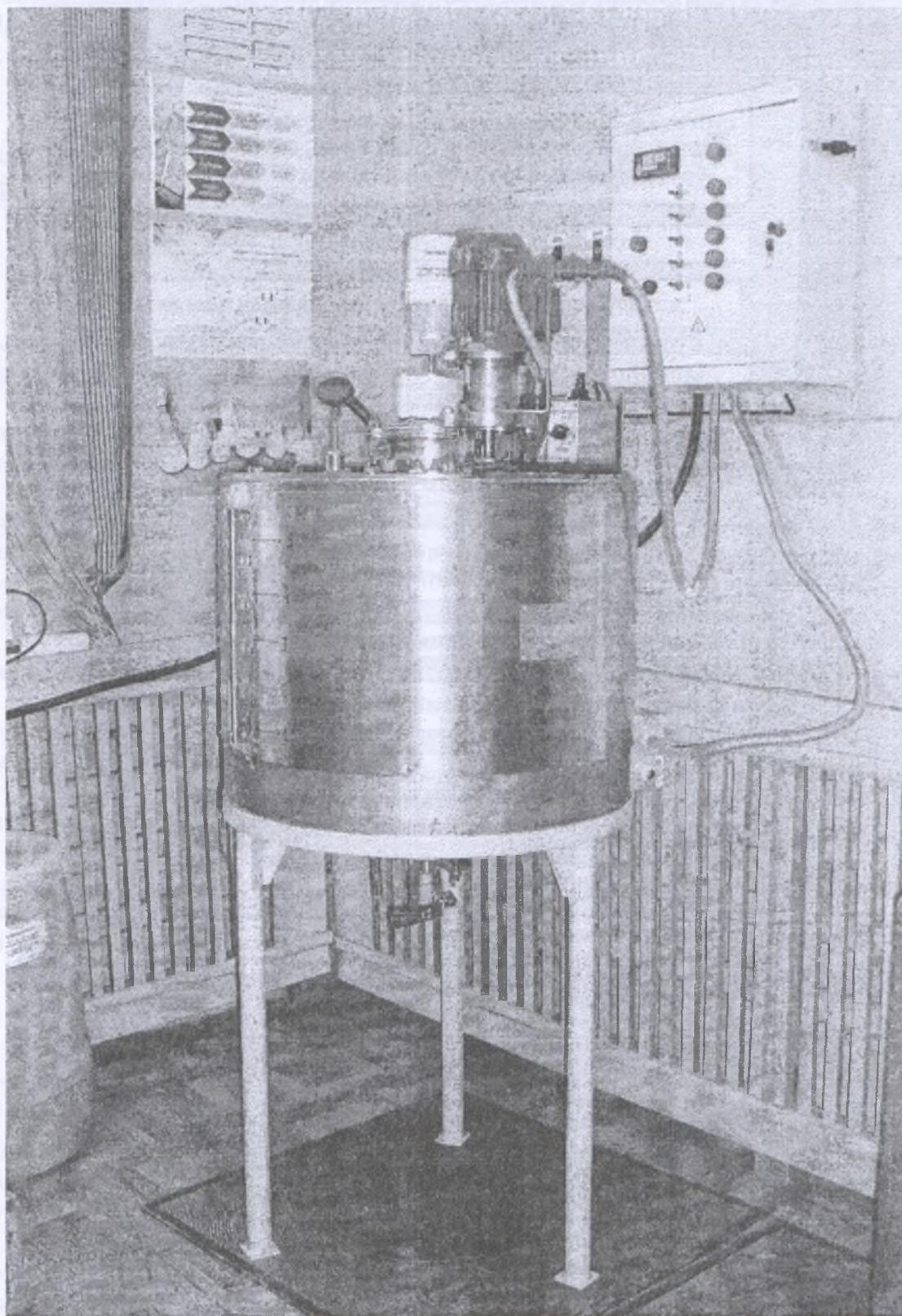


Рисунок 3 – Общий вид установки для упарки карналитового рассола (реактора)

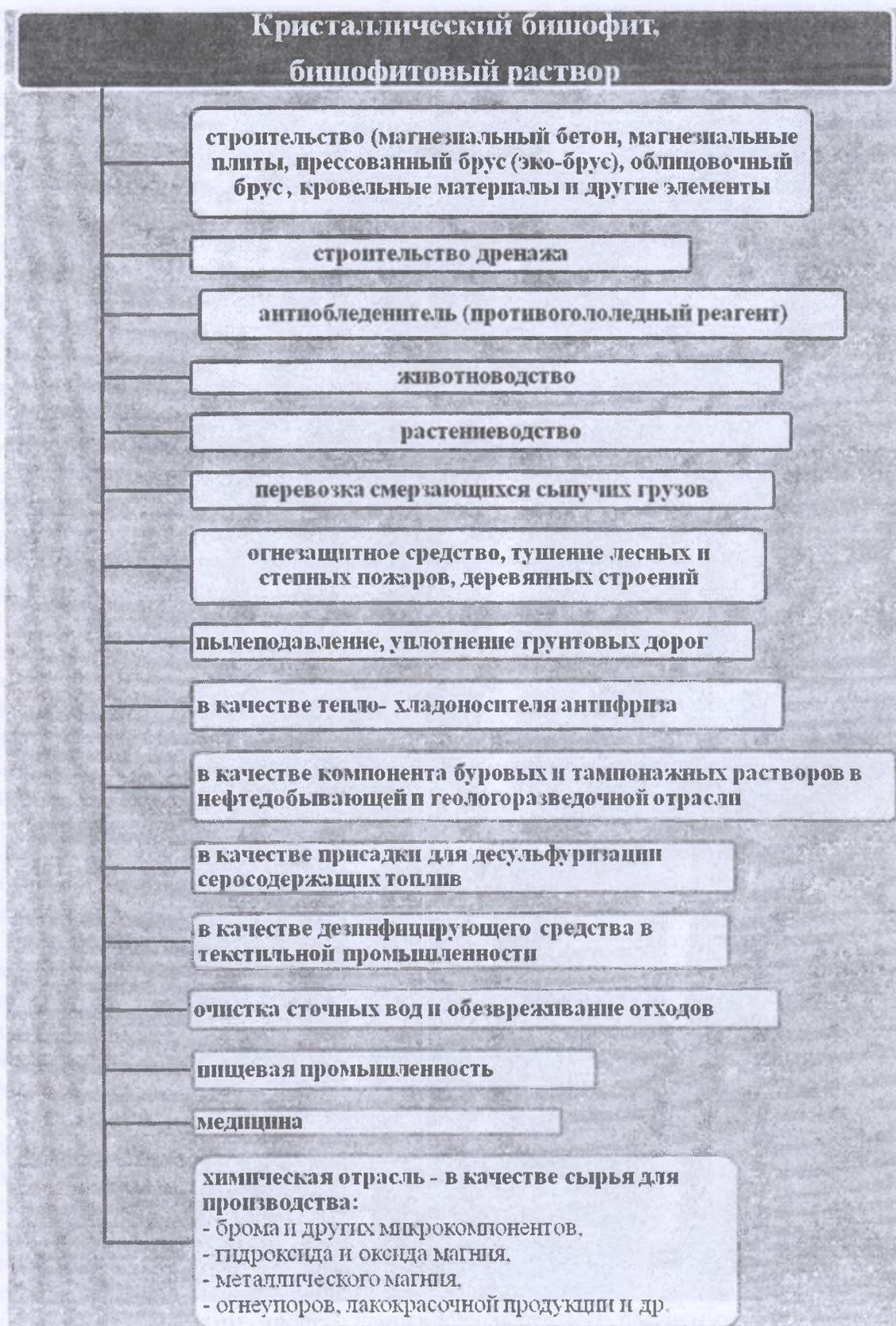


Рисунок 4 – Наиболее освоенные в мировой практике направления использования бишофитового раствора и синтетического кристаллического бишофита, полученных соответственно при подземном растворении природного бишофита

Таблица 3 – Средний химический состав солей, выделенных в процессе упарки – охлаждения карналлитового рассола, мас. %

Соль	NaCl	KCl	CaSO ₄ +CaCl ₂	MgCl ₂	H ₂ O	KBr	H ₂ O _{крист.}
Галит	82,81	1,45	0,13	7,50	0,03	0,12	
Карналлит	17,75	18,56	0,64	29,42	0,03	0,27	33,40
Бишофит	4,44	0,03	0,31	44,28	0,03	0,49	50,25

Выводы

1. Результаты выполненных работ показывают технологическую возможность вовлечения в разработку имеющегося в республике карналлитового сырья с использованием современных геотехнологических (скважинных) методов.

2. Разработана и апробирована в натуральных условиях опытная технология холодного подземного растворения карналлитовых залежей через взаимодействующие скважины.

3. Установлено, что в горно-геологических и термо-барических условиях Припятского прогиба при подземном растворении карналлитовых залежей возможно получение двух полезных продуктов непосредственно на площадке рассолопромысла с минимальными технологическим переделом и энергозатратами: калийно-магниевое удобрения и раствора хлористого магния.

4. Показано, что разработка карналлитового сырья подземным растворением может быть практически безотходной, экологически безопасной и энергосберегающей.

5. Доказана возможность использования полезных продуктов подземного растворения отечественного карналлитового сырья в сельском хозяйстве, горно-химическом и строительном производстве.

6. Все исследования по карналлитовой тематике в Республике Беларусь выполнены впервые и являются приоритетными.

7. Освоение карналлитового сырья позволит создать в республике производство по выпуску новой продукции (калийно-магниевых микроудобрений, магнезиального цемента, магния, карналлита, бишофита и др.) и способствовать сокращению импортной зависимости в данном направлении.

Список использованных источников

1. **Аренс, В.Ж.** Физико-химическая геотехнология / В.Ж. Аренс. – М.: Изд-во МГУ, 2001. – 656 с.

2. Перспективы промышленной добычи карналлита в Беларуси / М.А. Бабец [и др.] // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Междунар. научн-техн. конф. – Минск: Изд-во УО «БГТУ», 2008. – С. 165-170.

3. Выбор оптимальной схемы добычи солей подземным растворением: опытно-промышленный эксперимент на Любанской залежи карналлита / М.А. Бабец [и др.] // Горная механика. – 2009. – № 3. – С. 61-69.

4. **Высоцкий, Э.А.** Калийные бассейны мира / Э.А. Высоцкий, Р.Г. Гарецкий, В.З. Кислик. – Минск: Наука и техника, 1988. – 387 с.

5. **Высоцкий, Э.А.** Особенности строения и состав карналлитовых залежей Припятского прогиба / Э.А. Высоцкий, Н.С. Петрова // Доклады НАН Беларуси. – 1996. – Т. 40, № 1. – С. 126-130.

6. **Гарецкий, Р.Г.** Калийные соли Припятского прогиба / Р.Г. Гарецкий [и др.]. – Минск: Наука и техника, 1984. – 182 с.
7. Магний хлористый технический (бишофит). Технические условия: ГОСТ 7759-73. – Введ. 01.01.1975. – М.: Министерство химической промышленности СССР, 1975. – 16 с.
8. Порошки магнезитовые каустические. Технические условия: ГОСТ 1216-87. – Введ. 01.07.88. – М.: Межгос. совет по стандартизации и сертификации, 1988. – 24 с.
9. Магний хлористый б-водный. Технические условия: ГОСТ 4209-77. – Введ. 01.01.79. – М.: Министерство химической промышленности, 1979. – 16 с.
10. Карналлит обогащенный. Технические условия: ГОСТ 16109-70. – Введ. 01.01.71. – М.: Всесоюзный науч.-исслед. центр галургии, 1971. – 12 с.
11. Обобщение фактического геологического материала по строению и калиености верхнефаменской соленосной формации Белорусского калиеносного бассейна для оперативного планирования поисковых работ (калийный объект): отчет о НИР / В.П. Дашкевич [и др.]. – Минск, 1987.
12. **Ильин, В.П.** Динамика развития камер растворения солей на опытно-промышленном участке добычи карналлита / В.П. Ильин, В.П. Самодуров, Е.М. Савицкая // Матер. Междунар. совещ., посвященного 60-летию открытия Старобинского месторождения калийных солей. – Минск: Изд-во БГУ, 2009. – С. 7-9.
13. Направления переработки природного карналлита Республики Беларусь / В.П. Ильин [и др.] // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Междунар. науч.-техн. конф. – Минск: Изд-во УО «БГТУ», 2009. – С. 245-247.
14. Получение гидроксида магния при прямом контакте рассола со щелочами / В.П. Ильин [и др.] // Природные ресурсы. – 2010. – № 1. – С. 5-9.
15. Особенности получения брусита из карналлитового рассола при его контакте с водным раствором аммиака / В.П. Ильин [и др.] // Природные ресурсы. – 2011. – № 1. – С. 5-10.
16. Инструкция по лечебному применению рассола бишофита в виде компрессов: утверждена приказом Минздрава СССР №778 от 24.10.1988г.
17. **Каратыгин, Е.П.** Подземное растворение соляных залежей / Е.П. Каратыгин, А.В. Кубланов. – С-Пб.: Гидрометеиздат, 1994. – 221 с.
18. Калийные и калийно-магнезиальные соли / В.З. Кислик [и др.] // Полезные ископаемые Беларуси: К 75-летию БелНИГРИ / Редкол.: П.З. Хомич [и др.]. – Минск: Адукацыя і выхаванне, 2002. – С. 278-290.
19. **Лупинович, Ю.И.** Карналлитовые залежи Припяткой впадины / Ю.И. Лупинович, Э.А. Высоцкий, Н.С. Петрова // Полезные ископаемые Беларуси. – Минск: БелНИГРИ, 1975. – С.150-164.
20. Влияние содержания хлоридов калия и натрия на вяжущие свойства магнезиального цемента / Е.В. Марчик [и др.] // Строительные материалы. – 2011. – май. – С. 7-9.
21. Карналлитовое сырье – перспектива развития минерально-сырьевой базы калийной промышленности Республики Беларусь / Н.С. Петрова [и др.] // Природные ресурсы. – 2005. – № 2. – С. 23-35.
22. **Пермяков, Р.С.** Технология добычи солей / Р.С. Пермяков, В.С. Романов, М.П. Бельды. – М.: Недра, 1981. – 272 с.
23. **Ходьков, А.Е.** Результаты опытов подземного выщелачивания карналлитов / А.Е. Ходьков // Тр. ВНИИ Галургии. – 1953. – Вып. XXVIII. – С. 38-49.

Ilyin V.P., Babets M.A.

Prospects for potassium and magnesium salts (carnallite) mining in Belarus

The article gives results of field experiment of carnallite underground solution mining in conditions of Luban area of Starobin deposit, as well as the results of a research aimed at obtaining of target products of borehole mining, at enrichment and processing of carnallite brine. It is shown that mining initiation of carnallite, widely available in the Republic of Belarus, can be done with almost non-waste technologies, and that its extraction and processing products can be used in agriculture, mining and chemical industry, building industry and other industries.

Поступила в редакцию 28.10.2011 г.