

## ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ И ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ СИЛЬВИНИТОВ ПЕРМСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИУРАЛЬЯ

Т.Р. Шакиров<sup>1,2</sup>, М.С. Вафина<sup>1,2</sup>, Л.Н. Нажарова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> АО «ЦНИИГеолнеруд», Казань, Россия, e-mail:vak33andrei@yandex.ru

<sup>2</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

**Аннотация:** Показана необходимость исследования скорости и процессов растворения сильвинитов пермских отложений Приуралья. Описана методика подготовки образцов, лабораторного изучения скорости растворения в воде и растворе хлорида натрия при различных температурах и режимах растворения. Представлены данные о химическом составе образцов разновидностей сильвинитов, текстурно-структурных особенностей, результатов по определению скорости растворения и определению вещественного состава нерастворимого в воде остатка. Цель исследования заключалась в изучении скорости и процессов растворения сильвинитов Приуралья в воде и растворе хлорида натрия при температуре 20 и 50 °С в режиме свободной и вынужденной конвекции. Задачами исследования являлись: определение солевого и минерального составов, изучение текстурно-структурных особенностей и оценка влияния нерастворимых в воде включений и газовых микровключений на скорость и процесс растворения. При решении поставленных задач использовались следующие методы: изучение текстурно-структурных особенностей сильвинитов петрографическим методом; определение скорости растворения и плотности образцов весовым методом; определение плотности рассолов пикнометрическим способом; химический состав исходных проб и растворов (рассолов) анализировался методом АЭС-спектрометрии; минеральный состав нерастворимого в воде остатка — рентгенографическим количественным фазовым анализом. Результаты по скорости растворения свидетельствуют о пригодности сильвинитов пермских отложений Приуралья для разработки их подземным растворением.

**Ключевые слова:** сильвиниты, хлорид калия, галопелитовый материал, геотехнология, добыча, скорость растворения, параметры растворения, рассол, плотность.

**Для цитирования:** Шакиров Т. Р., Вафина М. С., Нажарова Л. Н. Исследование скорости и процессов растворения сильвинитов пермских отложений Приуралья // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2021. – № 11. – С. 146–158. DOI: 10.25018/0236\_1493\_2021\_11\_0\_146.

### Processes and velocity of dissolution of Permian-age sylvinite in the Ural region

T.R. Shakirov<sup>1,2</sup>, M.S. Vafina<sup>1,2</sup>, L.N. Nazharova<sup>2</sup>

<sup>1</sup> JSC «Central Scientific Research Institute of Geology Nonmetallic Mineral Resources» (JSC «CSRIGeolnerud»), Kazan, Republic of Tatarstan, Russia, e-mail:vak33andrei@yandex.ru

<sup>2</sup> Kazan National Research Technological University, Kazan, Republic of Tatarstan, Russia

---

**Abstract:** The article points at the need to analyze processes and velocity of dissolution of Permian-age sylvinites in the Ural region. The procedures of the sample preparation and lab-scale tests on dissolution velocities in water and in sodium chloride solution at different temperatures and under different conditions are described. The data on chemical compositions of various sylvinites samples, dissolution velocities and material constitution of water-insoluble residue are presented. The aim of the research was to analyze the processes and velocities of the Ural sylvinites dissolution in water and in sodium chloride solution at the temperatures of 20 and 500 °C in the modes of free and induced convection. The research tasks were to determine compositions of salt and minerals, to analyze texture and structure, and to estimate influence exerted by water-insoluble impurities and gas microinclusions on the velocity and course of dissolution. The methods involved were: petrographic analysis of texture and structure of sylvinites; gravimetric determination of dissolution velocity and density of samples; picnometer method to find densities of brines; atomic emission spectroscopy of chemistry of initial samples and solutions (brines); quantitative X-ray phase analysis of mineral composition of water-insoluble residue. The dissolution velocities prove suitability of Permian-age sylvinites for extraction by in-situ dissolution in the Ural region.

**Key words:** sylvinites, potassium chloride, halopelite, geotechnology, mining, dissolution velocity, dissolution parameters, brine, density.

**For citation:** Shakirov T. R., Vafina M. S., Nazharova L. N. Processes and velocity of dissolution of Permian-age sylvinites in the Ural region. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2021;(11):146-158. [In Russ]. DOI: 10.25018/0236\_1493\_2021\_11\_0\_146.

---

## Введение

Крупнейшим отложением калийных солей в России являются пермские отложения Приуралья. Они обладают колоссальными запасами калийных, калийно-магниевого солей, каменной соли и являются основной базой в стране по добыче хлористого калия. Более 90% выпускаемого хлористого калия применяется в качестве минерального удобрения, остальные 10% перерабатываются на сульфат, гидроксид и другие соединения калия. Традиционным сырьем для получения хлористого калия являются сильвиниты [1].

Сильвинит — осадочная порода, сложенная галитом и сильвином. Содержание последнего в сильвините колеблется обычно в пределах 20 — 45%. В качестве примесей присутствуют: ангидрит, карбонаты и глинистые минералы. По

текстурно-структурным особенностям и цвету выделяют красные, полосчатые и пестрые разновидности сильвинитов [2].

Разработка сильвинитовой руды в Приуралье ведется шахтным способом. Обогащение на товарный хлористый калий осуществляется на галургических и флотационных горно-обогатительных комбинатах. Шахтная добыча позволяет осваивать незначительную (от общего объема ресурсов) часть пластовых залежей сильвинита. Пласты АБ и Кр I не удовлетворяют требованиям шахтной добычи, поэтому разработка их не осуществляется, несмотря на высокое содержание сильвинита в указанных пластах (около 40% KCl). В этом отношении наиболее перспективным (альтернативным) представляются различные модификации скважинного геотехноло-

гического способа добычи калийных минеральных солей. Геотехнологический способ добычи позволяет более эффективно обрабатывать продуктивные калийные залежи, включая маломощные пласты. Получаемые в процессе геотехнологической добычи продуктивные рассолы или рассольно-солевые пульпы могут перерабатываться на хлористый калий и натрий. Практическое внедрение скважинного способа позволит создать в значительной степени автоматизированные системы добычи, отличающиеся технико-экономической эффективностью [3–7].

При скважинном способе добыче солей эффективность получения рассолов, размеры и форма камеры в основном зависят от растворимости и скорости растворения. Процесс растворения весьма динамичен, потому что поверхность, по которой происходит растворение, непрерывно меняется, а растворяющиеся зерна породы чаще всего имеют неопределенную форму с трудно оцениваемой поверхностью и содержат нерастворимые и газовые микровключения. Все эти факторы затрудняют использование теоретических, расчетных значений скорости растворения тех или иных соляных пород. Поэтому скорость их растворения определяют опытным путем [8–10].

Скорость растворения ( $V$ ) — величина, характеризующая изменение массы вещества за единицу времени с единицы площади твердой поверхности при действии на него растворителя при заданной температуре. Это суммарный показатель, характеризующий убыль с поверхности образца породы всех слагающих компонентов, как растворимых, так и не растворимых.

Несмотря на большое количество работ, посвященных изучению скорости растворения минеральных солей, информации по влиянию текстурно-структур-

ных особенностей, нерастворимых и газовых микровключений на скорость растворения освещены не достаточно. Также проблема рационального и комплексного освоения калийного минерального сырья на сегодняшний день не решена. Поэтому работа представляет практический интерес с точки зрения селективной добычи, с наибольшим извлечением хлорида калия при освоении калийных месторождений.

Цель данной работы заключалась в изучении скорости и процессов растворения сильвинитов Приуралья в воде и растворе хлорида натрия при температуре 20 и 50 °С в режиме свободной и вынужденной конвекции. Задачами исследования являются: определение солевого и минерального составов, изучение текстурно-структурных особенностей и оценка влияния нерастворимых и газовых микровключений на скорость и процессы растворения.

### **Методы**

Изучались литературные и керновые материалы пермских отложений Приуралья. Образцы для изучения скорости растворения и изготовления шлифов отбирались из керна скважин, вскрывших сильвинитовые породы. Учитывая высокую растворимость соляных пород сильвинита, изготовление образцов и шлифов проводилось в безводных жидкостях (керосин, трансформаторное масло). Петрографический анализ проводился на поляризационном микроскопе «Полам Р-211». Скорость растворения и плотность образцов определялись весовым методом, плотность рассолов — пикнометрическим способом. Химический состав исходных проб и получаемых рассолов при растворении анализировался методом АЭС-спектрометрии на спектрометре OPTIMA 4300 DV. Минеральный состав нерастворимого в воде остатка изучался рентгенографическим

количественным фазовым анализом с использованием дифрактометра D8 Advance.

### Описание

Исследования проводили по керна-вому материалу пермских отложений Приуралья. Материал взят из сильвинитовой зоны следующих пластов: А, Б, Кр I, II, III. Для исследования скорости растворения из керна каждого пласта изготавливались образцы равного объема. Далее образцы систематизировались по группам с учетом неоднородности сильвинитов, их текстурно-структурных характеристик с целью качественного прогнозирования значений скорости растворения характеризующий пласт в целом.

Подготовленные к испытаниям образцы просушивали в сушильном шкафу при 60 °С, затем у каждого образца определяли плотность весовым методом [11]. Опыты по лабораторному изучению скорости растворения проводили при  $T = 200$  и  $50$  °С и  $P = 0,1$  МПа, в режиме свободной и вынужденной конвекции, при угле наклона растворяющейся поверхности 0° в дистиллированной воде и растворе хлорида натрия, с концентрацией 150 г·см<sup>-3</sup>. Растворение проводили с учетом всех граней образцов. Образцы представляли собой форму куба с равными сторонами и средним размером высоты ребра 2,10–2,15 см. Площадь поверхности образцов, предназначенной для растворения, составляла около 27–28 см<sup>2</sup>. Температуры 20 и 50 °С были выбраны исходя из методик, изложенных авторами П.А. Куле, А.Б. Здановского, Н.А. Каражанова, М.П. Бельды, используемых в своих экспериментальных исследованиях. Концентрация 150 г/л хлорида натрия выбрана исходя из использования такой концентрации в насыщенных щелоках при галургическом переделе.

Во всех опытах образец устанавливали неподвижно, по отвесу к поддонному крюку весов так, чтобы не было контакта со стенками и дном сосуда. В каждом опыте фиксировали время растворения, количество выпавших нерастворимых включений и содержание основных ионов.

Скорость растворения хлорида калия ( $V_K$ ) определялась с использованием аналитических значений по концентрации катиона калия в рассоле и рассчитанных значений коэффициентов скорости растворения хлорида калия.

Во второй серии экспериментов изучался процесс растворения в дистиллированной воде при  $T = 50$  °С с получением насыщенных рассолов. В качестве образцов были взяты типичные представители сильвинитовых пород. Образцы представляли собой цилиндрическую форму с диаметром 50 мм и высотой 100 мм. Во время проведения экспериментов отбирали пробу для определения содержания калия в растворе.

### Результаты исследований текстурно-структурных свойств и вещественного состава сильвинитов пермских отложений Приуралья

Для оценки влияния текстурно-структурных особенностей сильвинитов на скорость и процесс растворения проведено их описание и изучение в шлифах. На рис. 1 приводится микроструктура основных разновидностей сильвинитов пермских отложений Приуралья.

*Сильвинит полосчатый* характеризовался полосчатой текстурой и крупнозернистой структурой. Размер зерен сильвина 3–4 мм, характерна вытянутость зерен согласно слоистости. Галит размерностью 3–5 мм, с сероватым оттенком, вследствие наличия галопелитового материала.



Рис. 1. Микроструктура образцов под микроскопом (увеличение  $\times 25$ , без анализатора)  
 Fig. 1. Microstructure of sample (magnification  $\times 25$ , without analyzer)

Таблица 1

**Расчетный вероятный солевой состав сильвинитов**  
**Estimated probable composition of salt in sylvinit**

Пласт	Расчетный солевой состав, %					
	KCl	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	н.о.*
А	30,90	66,20	0,27	0,09	0,85	1,21
Б	38,33	52,01	0,55	0,18	1,03	7,10
Кр I	40,60	56,00	0,07	0,06	0,75	2,20
Кр II	43,30	54,50	0,04	0,06	0,66	1,41
Кр III	22,31	73,50	0,12	0,07	1,87	2,00

\* н.о. — нерастворимый в воде остаток.

**Пестрый сильвинит.** Макротекстура линзовидная, массивная, неяснослоистая. Структура крупнозернистая. Порода слагает молочно-белый сильвин с тонкими красными оторочками по краям зерен, часто с желтоватым оттенком. Размер зерен сильвина — 3—5 мм. Порода с частыми включениями линз, пятен галопелитового материала темно-серого цвета, чередующихся с прослойками линз тонкозернистого галита серого цвета. Размер зерен галита до 1 мм.

**Сильвинит красный,** мелкозернистый, с редкими включениями мелкозернистого галита. Размер зерен — 1—2 мм. Текстура полосчатая за счет переслаивания сильвина и галита. Зерна галита часто мутные из-за газово-жидких микровключений в центре зерен. Сильвинит более плотный, крепкий.

Обработка аналитических результатов химического анализа осуществлялась пу-

тем пересчета на вероятный солевой состав. Расчетный вероятный солевой состав сильвинита представлен в табл. 1.

**Результаты определения скорости растворения сильвинитов пермских отложений Приуралья**

Средние значения скорости растворения сильвинитов приведены в табл. 2 и на рис. 2 и 3.

Сильвиниты характеризуются неравномерным содержанием галопелитового материала и галита. По своему составу галопелитовый материал представляет собой многофазовую систему, в состав которой входят растворимые в воде соли (до 30%) и нерастворимые минералы.

По результатам рентгенографического количественного фазового анализа нерастворимый в воде остаток представлен такими минералами (в порядке уменьшения их содержания), как ангид-

Таблица 2

Среднее значение времени растворения ( $\tau$ ), скорости растворения ( $V$ ) и скорости растворения хлорида калия ( $V_K$ ) при данных температурах и режимах,  $c$ , ( $г \cdot см^{-2} \cdot с^{-1}$ ), ( $г \cdot см^{-2} \cdot с^{-1}$ )  
 Average dissolution time ( $\tau$ ), dissolution velocity ( $V$ ) and potassium chloride dissolution velocity ( $V_K$ ) at set temperatures and modes,  $s$ , ( $g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$ ), ( $g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$ )

Наименование породы (группа)	Режим	Среднее значение времени растворения, скорости растворения и скорости растворения хлорида калия при данных температурах и режимах, $c$ , ( $г \cdot см^{-2} \cdot с^{-1}$ ), ( $г \cdot см^{-2} \cdot с^{-1}$ )											
		$T = 20\text{ }^{\circ}C$						$T = 50\text{ }^{\circ}C$					
		Растворитель						Растворитель					
$H_2O$			NaCl			$H_2O$			NaCl				
$\tau$	$V$	$V_K$	$\tau$	$V$	$V_K$	$\tau$	$V$	$V_K$	$\tau$	$V$	$V_K$		
Сильвинит пестрый (пласт Б)	статика	281	5,56	4,37	660	2,18	1,65	1,40	11,07	7,65	270	5,53	4,20
	динамика	293	5,54	2,42	1062	1,43	1,05	120	7,30	4,44	275	5,08	4,09
Сильвинит пестрый с галопелитовым материалом (пласт Б)	статика	377	4,03	1,69	871	1,75	1,43	182	7,78	3,98	461	3,35	3,08
	динамика	354	4,34	2,40	1300	1,04	0,82	167	8,08	2,20	488	3,13	3,04
Сильвинит полосчатый (пласт А)	статика	312	4,68	2,57	753	2,26	1,56	127	9,65	5,45	383	4,69	4,56
	динамика	300	4,57	2,46	750	1,96	1,72	138	11,05	9,97	372	4,50	3,22
Сильвинит красный с кам. солью (пласт Кр I)	статика	301	3,69	1,71	810	2,06	1,92	120	3,77	6,00	368	3,33	2,46
	динамика	275	3,43	2,36	842	1,37	1,03	127	6,69	4,75	350	2,43	1,62
Сильвинит красный (пласт Кр II)	статика	296	4,24	3,63	800	2,05	2,20	100	11,76	10,89	400	3,74	2,09
	динамика	309	4,51	3,77	682	2,10	1,85	185	6,91	6,87	305	5,10	4,30
Сильвинит красный (пласт Кр III)	статика	285	4,79	4,21	760	2,35	2,58	115	10,35	9,59	260	5,44	4,27
	динамика	247	6,21	5,27	551	2,66	2,45	130	10,17	9,04	285	4,16	4,04
Среднее для всех сильвинитов	статика	309	4,50	3,03	776	2,11	1,89	131	9,06	7,26	357	4,35	3,44
	динамика	296	4,77	3,11	865	1,76	1,49	145	8,37	6,21	346	4,07	3,39

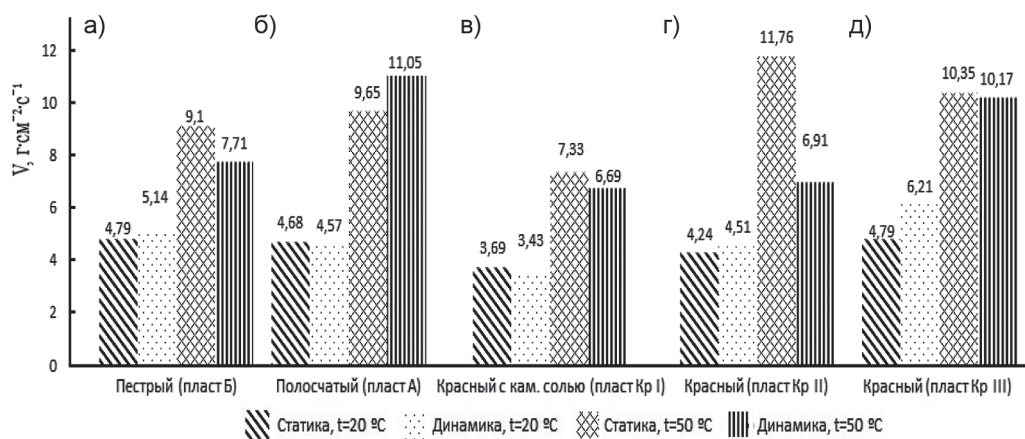


Рис. 2. Гистограмма скорости растворения сильвинитов в воде  
Fig. 2. Bar chart of sylvinite dissolution velocity in water

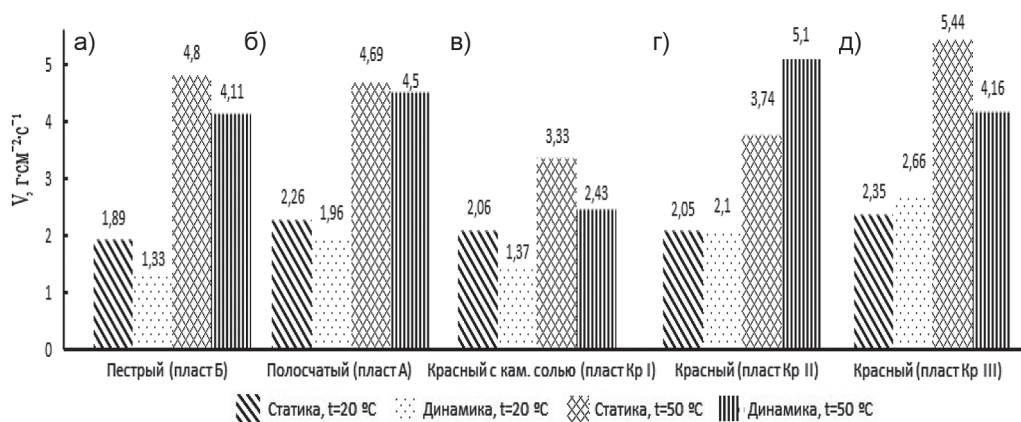


Рис. 3. Гистограмма скорости растворения сильвинитов в растворе хлорида натрия  
Fig. 3. Bar chart of sylvinite dissolution velocity in sodium chloride solution

рит, доломит, полевые шпаты, кварц и глинистые минералы.

Содержание нерастворимого в воде остатка в образцах пестрого сильвинита составило 7,1%, в образцах красного и полосчатого сильвинитов — менее 2,2%.

### Результаты исследований процесса растворения сильвинитов пермских отложений Приуралья

На основании данных анализа содержания основных ионов в растворе после полного растворения образцов сильвинитов рассчитана степень выщелачивания катиона калия. Результаты

приведены на рис. 4. График изменения скорости растворения для момента времени растворения: 30, 60, 90, 160 мин в зависимости от плотности образующего раствора представлен на рис. 5. Описание процесса растворения приведено ниже. При растворении красного и пестрого сильвинита наблюдалось отделение красных хлопьевидных включений, растворы окрашивались в красный цвет. Растворение пестрого и полосчатого сильвинита сопровождалось интенсивным выделением мельчайших микровключений газов, с характерным

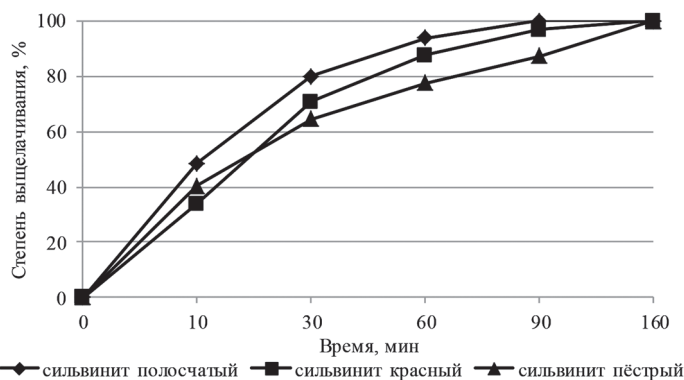


Рис. 4. Зависимость степени выщелачивания катиона калия в раствор из сylvинита во времени  
 Fig. 4. Time dependence of potassium cation leaching from sylvinite to solution

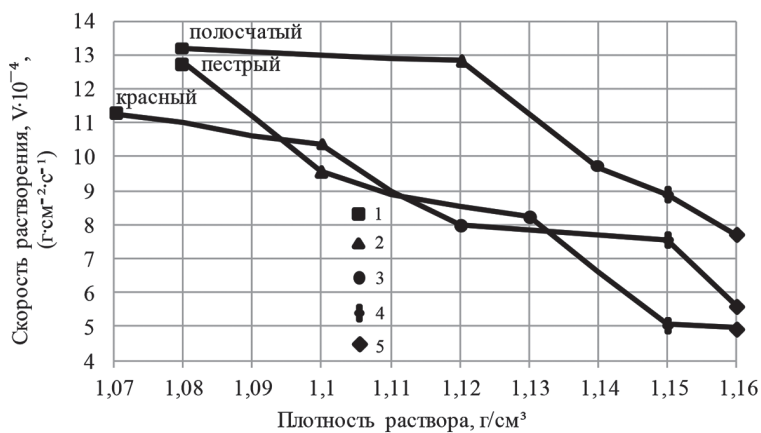


Рис. 5. Зависимость скорости растворения сylvинита от плотности образующего раствора. Время растворения: 1 – 10 мин; 2 – 30 мин; 3 – 60 мин; 4 – 90 мин; 5 – 160 мин  
 Fig. 5. Sylvinite dissolution velocity versus resultant solution density. Dissolution time: 1 – 10 min; 2 – 30 min; 3 – 60 min; 4 – 90 min; 5 – 160 min

треском и запахом сероводорода. Время растворения всех образцов сylvинита составила 160 мин.

### Обсуждение результатов

В работе определена суммарная (массовая) скорость растворения образцов, включающая вертикальную и горизонтальную составляющие.

При исследованиях второй серии экспериментов подход к определению скорости растворения цилиндрических образцов в условиях вынужденной конвекции обладает достаточными условиями моделирования:

- Геометрическое подобие. При технологии добычи методом заглубленной водоподдачи с послойным растворением пластов сylvинитов создается подземная выработка «цилиндрической формы».
- Подобие входа в жидкость в модель. Добыча сylvинитов осуществляется вертикальными скважинами, вход растворителя будет осуществлен сверху.
- Подобие полей физических констант. Опыты проведены в дистиллированной воде (для установления содержания примесных включений в сylvините).

Подобный подход в экспериментах по определению скорости растворения



не позволяет с достаточной долей вероятности говорить о приближении к реальным производственным условиям (подземным выработкам), ввиду отсутствия данных о режиме размыва камеры и неучтенных параметров (внутрипластового давления и температуры). При усовершенствовании установки по изучению скорости растворения, учитывающей давление (4–5 МПа) и температуры (10–12 °С), невозможно производить наблюдение и документировать процесс растворения во времени.

При сравнении результатов скоростей растворов исследуемых разновидностей сильвинитов между собой выявлены расхождения. Скорость растворения полосчатого сильвинита преобладает над красным и пестрым сильвинитом в среднем в 1,1 раза.

Сильвинит красной и пестрой разновидностей характеризуются близостью химического состава (содержание КСl изменяется в пределах 38–43%) и значений плотности (2,03–2,04 г/см<sup>3</sup>).

Различия в значениях скорости растворения красного сильвинита от полосчатого и пестрого сильвинитов обусловлены структурными свойствами исследуемых пород. Красный и полосчатый сильвиниты характеризуются мелко- и среднезернистой структурами, а пестрый крупнозернистой. Как известно, чем меньше размер зерен в породе, тем большей создается площадь для растворения, следовательно, возрастает скорость растворения. Но красный сильвинит с мелкозернистой структурой имеет самое наименьшее значение скорости растворения по сравнению с другими сильвинитами. Возможно, это связано с наличием пленки (оторочки) красного цвета на поверхности зерен. Зерна красного цвета преобладают в красном сильвините.

По литературным данным, красящее вещество оторочек в основном состоит из микровключений оксидов и гид-

роксидов железа в минералогическом плане, гематитовыми чешуйками и гетитовыми иглами [2]. Железооксидная пленка, оконтуривающая зерна, экранирует поверхность растворения, замедляя процесс диффузии. Вследствие чего скорость растворения в красном сильвините имеет низкие значения по сравнению с полосчатым и пестрым сильвинитом.

При использовании в качестве растворителя дистиллированной воды при температуре 20 °С выборки сильвинитов всех пластов показывают близкие значения скорости растворения. Отмечается, что скорость растворения образцов мало зависит от режима воздействия растворителя, наблюдается лишь незначительное увеличение скорости для красных сильвинитов пласта Кр III при переходе от режима свободной конвекции к вынужденной. Наличие в образцах каменной соли и повышенное его содержание закономерно замедляет растворение.

Температура растворителя, как показывают эксперименты, является самым существенным фактором, влияющим на скорость растворения. Повышение температуры увеличивает движущую силу растворения (градиент концентраций), а также способствует снижению вязкости растворов и, следовательно, уменьшает толщину диффузионного слоя и его сопротивление массопередаче. Увеличение температуры растворителя (воды) с 20 °С до 50 °С увеличивает скорость растворения примерно в два раза как в свободной, так и вынужденной режимах конвекции для всех групп сильвинита.

При растворении пород важным становится и выбор растворителя. С целью селективного извлечения хлорида калия в работе осуществляли выщелачивание сильвинитов водным раствором хлорида натрия. Результаты экспериментов представлены на рис. 3.

Скорости растворения сильвинитов в растворе хлорида натрия 150 г·см<sup>-3</sup>

уменьшаются по сравнению с водой примерно в 2 раза в режиме свободной и 2,3 раза в вынужденной конвекции. Отмечено, что увеличение температуры растворителя также остается определяющим фактором, влияющим на скорость растворения. При использовании раствора хлорида натрия изменение скорости растворения с ростом температуры наблюдается у пестрых сильвинитов в 2,5÷3 раза, для полосчатых и красных разновидностей сильвинитов скорость возрастает примерно в 2 раза. Для образцов с повышенным содержанием каменной соли при росте температуры с 20 °С до 50 °С скорость возрастает незначительно, в среднем в 1,6 раз, т.к. растворимость NaCl в воде с ростом температуры практически не меняется, и тем более в растворах хлорида натрия.

Средние значения скорости растворения сильвинитов в воде в режимах свободной и вынужденной конвекции при  $T = 20$  °С близки и находятся в пределах  $3,5 \div 5,1$  г·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>, а при  $T = 50$  °С — в диапазоне  $6,7 \div 9,5$  г·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>. В растворе хлорида натрия средние значения скорости растворения находятся в пределах  $1,3 \div 2,1$  (г·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>) при  $T = 20$  °С и  $2,5 \div 4,8$  г·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> при  $T = 50$  °С.

Процесс растворения пестрого и полосчатого сильвинитов сопровождался значительным выделением пузырьков газа с характерным запахом сероводорода. Большее выделение (экспаляция) газовых микровключений характерно для полосчатого сильвинита. Экспаляцию можно отметить как положительный эффект в процессе растворения, который усиливает диффузию путем увеличения конвекционных потоков (создание микровихрей) в растворителе за счет выделения микровключений газа [12].

Влияние галита и галопелитового материала на скорость растворения имеет немаловажное значение для обогатительных предприятий. При  $t = 20$  °С

легкорастворимые минералы галит и сильвин, слагающие сильвинит, растворяются одинаково, а при  $t = 50$  °С (ввиду различия в растворимости NaCl и KCl) сильвин растворяется быстрее, чем галит. Присутствие галопелитового материала в сильвините блокирует поверхность растворения до момента растворения соли, или процесс замедляется во времени. Поэтому включения галита и галопелитового материала в сильвините приводит к неравномерному растворению, что вызывает колебания скорости растворения. Например, при  $t = 20$  °С в статическом режиме наличие каменной соли в красном сильвините снижает скорость растворения с 4,79 до  $3,69 \cdot 10^{-4}$  г·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>. Включения галопелитового материала в пестром сильвините снижают скорость растворения с 5,56 до  $4,03 \cdot 10^{-4}$  г·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>.

Наличие галита и галопелитового материала в составе сильвинитов увеличивают длительность процесса растворения во времени и понижают значения скорости растворения.

Средняя скорость растворения хлорида калия в сильвинитах при температуре 20 °С в воде равна  $V_K = 3,07 \cdot 10^{-4}$  г·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>, в растворе хлорида натрия  $V_K = 1,69 \cdot 10^{-4}$  г·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>, а при увеличении температуры она возрастает более чем в 2 раза как в воде, так и в растворе хлорида натрия. Анализ данных позволяет отметить, что общая скорость растворения сильвинитов определяется скоростью растворения хлорида калия в воде на 60%, а в растворах хлорида натрия на 95%.

Средняя скорость растворения сильвинита всех изученных групп в воде в условиях естественной конвекции при 20 °С составляет  $4,50 \cdot 10^{-4}$  г·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>, при 50 °С составляет  $9,06 \cdot 10^{-4}$  г·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>. По результатам Н.А. Каражанова [13], скорость растворения хлорида калия в естественной конвекции в воде при

25 °С составляет  $6,8 \cdot 10^{-4} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , при 50 °С составляет  $14,0 \cdot 10^{-4} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Различия в данных составляют 35%. Это обусловлено тем, что объектом исследования в нашей работе является сильвинит со средним составом (35,08% KCl и 60,44% NaCl), в то время как в работе Н.А. Каражанова [13] в качестве объекта исследования выступал 100% KCl. Таким образом, можно заключить, что входящие в состав сильвинитов галопелитовый материал, каменная соль, железосодержащие вещества снижают суммарную скорость растворения на 35%.

При рассмотрении второй серии экспериментов по изучению процесса растворения с целью образования насыщенных рассолов получены экспериментальные данные, которые обработаны в графики: зависимость степени выщелачивания катиона калия в раствор из сильвинита во времени (рис. 4) и зависимость скорости растворения от плотности образующегося раствора (рис. 5). На рис. 4 видно, что за первые 10 мин происходит интенсивное растворение сильвинита, более 50%. По мере насыщения раствором солями NaCl и KCl растворимость снижается, и на участке времени 90 – 160 мин наблюдается замедление процесса растворения. Вследствие большей вязкости и плотности рассолов, образуемых в ходе растворения, скорость обтекания раствором зерен образца замедляется, поэтому требуется большее время для растворения образцов сильвинита. Также это подтверждается на графике (рис. 5) изменения скорости растворения образцов от плотности образующегося раствора. С увеличением насыщения раствором (рассолом) солями NaCl и KCl плотность рассола возрастает, а скорость растворения снижается.

### **Предложения**

Дальнейшие исследования могут быть продолжены с подбором оптимального

состава растворителя, условий растворения (температура, давление), учитывающих минеральный состав, структуру и глубину залегания сильвинитового пласта.

### **Заключение**

Проведенными исследованиями было показано, что важными факторами, влияющими на скорость растворения, являются температура растворителя, вещественный состав и текстурно-структурные свойства сильвинитов.

Температура является важным фактором, определяющим процесс растворения. От нее зависит концентрация насыщения, вязкость и плотность получаемых растворов. Анализ результатов подтверждает, что с увеличением температуры растворителя с 20 до 50 °С скорость растворения возрастает в среднем в 2,0 – 2,5 раза.

Влияние режима воздействия растворителя на процесс растворения сильвинитов незначителен.

При использовании в качестве растворителя раствор хлорида натрия ( $150 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ) увеличивается селективное извлечение хлорида калия из сильвинита с 60 до 95%.

Микровключения газов в полосчатом и пестром сильвините положительно влияют на динамику процесса растворения, усиливая конвекцию и массоперенос.

Наличие железооксидных соединений в красном сильвините экранирует поверхность растворения, замедляя процесс диффузии.

Присутствие галита и галопелитового материала в сильвините приводит к неравномерному растворению, что вызывает колебания скорости растворения, замедляя процесс растворения во времени.

Полученные результаты по скорости растворения сильвинитов пермских отложений Приуралья свидетельствуют об

их пригодности для разработки подземным растворением и могут быть использованы при решении задач для разработки калийных солей способом подземного растворения.

Работы выполнялись в АО «Центральный научно-исследовательский ин-

ститут геологии нерудных полезных ископаемых» (АО «ЦНИИГеолнеруд»). Авторы выражают благодарность главному геотехнологу АО «ЦНИИГеолнеруд», кандидату геолого-минералогических наук Вишнякову Андрею Константиновичу за консультации по технологическим и геологическим частям работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yager D. B. *Potash – A vital agricultural nutrient sourced from geologic deposits*. Reston, Virginia: U.S. Geological Survey, 2016. 38 p.

2. Кудряшов А. И. Верхнекамское месторождение солей. – М.: Эпсилон Плюс, 2013. – 368 с.

3. Хайруллина Е. А., Новоселова Л. В., Порошина Н. В. Природные и антропогенные источники водорастворимых солей на территории Верхнекамского месторождения калийно-магниевого солей // Географический вестник. – 2017. – № 1(40). – С. 93–101. DOI: 10.17072/2079-7877-2017-1-93-101.

4. Pierzyrna P., Popczyk M., Suponik T. Testing the possibility of leaching salt debris obtained from underground excavations // E3S Web of Conferences, 2017, vol. 18, no. 3, pp. 10–16. DOI: 10.1051/e3sconf/201712301033.

5. Хайрулина Е. А., Хомич В. С., Лискова М. Ю. Геоэкологические проблемы разработок месторождений калийных солей // Известия Тульского государственного университета. Науки о земле. – 2018. – № 2. – С. 112–126.

6. Селезнев А. В., Мубаракوف Р. Г. Производство рассолов. Улучшение экологических показателей технологии // Экология и промышленность России. – 2013. – № 7. – С. 34–36.

7. Назаркин В. В., Новиков А. А., Малухин Н. Г., Завалишин В. А. Патент РФ № 2016141106, 19.10.2016 Способ скважинной гидродобычи. Оpubл. 17.11.2017. Бюл. № 32.

8. Yang X., Liu X., Zang W., Lin Z., Wang Q. A study of analytical solution for the special dissolution rate model of rock salt // *Advances in Materials Science and Engineering*. 2017, vol. 11, pp. 1246–1255.

9. Калчаева Б. Ш., Кочкорова З. Б., Сулайманкулов К. С., Сатывалдиев А. С., Кыдынов М. К. Выщелачивание природной соли Джелды-Суйского месторождения // Известия вузов (Кыргызстан). – 2011. – № 5. – С. 122–123.

10. Huaide Ch., Haizhou M., Qingyu H., Zhihong Zh., Liming X., Guangfen R. Model for the decomposition of carnallite in aqueous solution // *International Journal of Mineral Processing*. 2015, vol. 139, pp. 36–42.

11. Ильинский Г. А. Определение плотности минералов. – Л.: Недра, 1975. – 119 с.

12. Земсков А. Н. Изучение газоносности соляной толщи Гарлыкского месторождения калийных солей // Известия вузов. Горный журнал. – 2017. – № 7. – С. 35–42. DOI: 10.21440/0536-1028-2017-7-35-42.

13. Каражанов Н. А. Основы кинетики растворения солей. – Алма-Ата: Наука, 1989. – 192 с. 

## REFERENCES

1. Yager D. B. *Potash – A vital agricultural nutrient sourced from geologic deposits*. Reston, Virginia: U.S. Geological Survey, 2016. 38 p.

2. Kudryashov A. I. *Verkhnekamskoe mestorozhdenie soley* [Verkhnekamskoe salt deposit], Moscow, Epsilon Plyus, 2013, 368 p.

3. Khayrullina E. A., Novoselova L. V., Poroshina N. V. Natural and anthropogenic sources of soluble salts on the territory of the upper Kama potash deposit. *Geographical bulletin*. 2017, no. 1(40), pp. 93 – 101. [In Russ]. DOI: 10.17072/2079-7877-2017-1-93-101.

4. Pierzyna P., Popczyk M., Suponik T. Testing the possibility of leaching salt debris obtained from underground excavations. *E3S Web of Conferences*, 2017, vol. 18, no. 3, pp. 10 – 16. DOI: 10.1051/e3sconf/201712301033.

5. Khayrulina E. A., Khomich V. S., Liskova M. Yu. Geoecological problems of the development of potash salts. *Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta, Nauki o zemle*. 2018, no. 2, pp. 112 – 126. [In Russ].

6. Seleznev A. V., Mubarakov R. G. Production of brines. Improving the environmental performance of technology. *Ecology and Industry of Russia*. 2013, no. 7, pp. 34 – 36. [In Russ].

7. Nazarkin V. V., Novikov A. A., Malukhin N. G., Zavalishin V. A. *Patent RU 2016141106*. 17.11.2017. [In Russ].

8. Yang X., Liu X., Zang W., Lin Z., Wang Q. A study of analytical solution for the special dissolution rate model of rock salt. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2017, vol. 11, pp. 1246 – 1255.

9. Kalchaeva B. Sh., Kochkorova Z. B., Sulaimankulov K. S., Satyvaldiev A. S., Kydynov M. K. Leaching of natural salt Jalda-Sui Deposit. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy (Kyrgyzstan)*. 2011, no. 5, pp. 122 – 123. [In Russ].

10. Huaide Ch., Haizhou M., Qingyu H., Zhihong Zh., Liming X., Guangfen R. Model for the decomposition of carnallite in aqueous solution. *International Journal of Mineral Processing*. 2015, vol. 139, pp. 36 – 42.

11. Il'inskiy G. A. *Opreделение plotnosti mineralov* [Determination of the density of minerals], Leningrad, Nedra, 1975, 119 p.

12. Zemskov A. N. Studying the gas content of the salt stratum of the Garlykskoye potassium salt deposit. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Gornyy zhurnal*. 2017, no. 7, pp. 35 – 42. [In Russ]. DOI: 10.21440/0536-1028-2017-7-35-42.

13. Karazhanov N. A. *Osnovy kinetiki rastvoreniya soley* [Fundamentals of the kinetics of salt dissolution], Alma-Ata, Nauka, 1989, 192 p. [In Russ].

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Шакиров Тимур Рустамович*<sup>1,2</sup> – аспирант, младший научный сотрудник,

*Вафина Марианна Спиридоновна*<sup>1,2</sup> – аспирант,

ведущий инженер-технолог,

*Нажарова Лилия Назилевна*<sup>2</sup> – канд. техн. наук, доцент,

<sup>1</sup> АО «Центральный научно-исследовательский институт геологии нерудных полезных ископаемых» (АО «ЦНИИгеолнеруд»),

<sup>2</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет.

**Для контактов:** Шакиров Т.Р., Вафина М.С., e-mail: vak33andrei@yandex.ru.

## INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

*T.R. Shakirov*<sup>1,2</sup>, Graduate Student, Junior Researcher,

*M.S. Vafina*<sup>1,2</sup>, Graduate Student, Leading Process Engineer,

*L.N. Nazharova*<sup>2</sup>, Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor,

<sup>1</sup> JSC «Central Scientific Research Institute of Geology Nonmetallic Mineral Resources» (JSC «CSRIgeolnerud»), 420097, Kazan, Republic of Tatarstan, Russia,

<sup>2</sup> Kazan National Research Technological University, 420015, Kazan, Republic of Tatarstan, Russia.

**Corresponding author:** T.R. Shakirov, M.S. Vafina, e-mail: vak33andrei@yandex.ru.

Получена редакцией 12.02.2021 получена после рецензии 01.03.2021; принята к печати 10.10.2021.

Received by the editors 12.02.2021; received after the review 01.03.2021; accepted for printing 10.10.2021.