

## ЕКОЛОГІЧНА ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ

УДК 661.311.1

О.М. Хацевич, В.В. Хухра, І.Ю. Костів

### Перероблення високомінералізованих розчинів калійних копалень Прикарпаття

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Проведено огляд сучасного стану солевмісних об'єктів і копалень колишніх калійних підприємств Прикарпаття та їх впливу на водоносний горизонт. Зроблено висновок, що зменшити винос солей у довкілля можливо лише відбором солей і розсолів та їх переробленням на товарні продукти. У лабораторних умовах досліджено процес донасичення нагромаджених розчинів калійних копалень зворотними солями з метою зменшення концентрації солей твердості у розчинах, які надходять на випарювання, виділення із насиченого розчину шеніту, випарювання шенітового розчину і кристалізації натрію хлориду, виділення зворотних калійно-магнієвих солей та розчину магній хлориду. На основі одержаних результатів розроблена технологія, готовими продуктами якої є калімагнезія із вмістом поживних речовин (мас. %):  $K_2O$  – 28,8;  $MgO$  – 11,7;  $SO_4^{2-}$  – 59,3;  $Cl$  – 18; (сума поживних речовин:  $K_2O + MgO + S = 60,3$  %), а також технічна сіль вищого сорту і магнійхлоридний розчин із концентрацією  $MgCl_2$  не менше 31,0 %, який може бути використаний для одержання магнезіальних в'язучих, магній оксиду високої чистоти або кристалічного продукту.

**Ключові слова:** сольові розчини, кристалізація, шеніт, калійні добрива, магній хлорид, натрій хлорид.

O.M. Khatsevych, V.V. Khukhra, I.Ju. Kostiv

### Recycling of highly mineralized ones solutions of potash mines of the Precarpathion region

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

An overview of the current state of salt-containing objects and mines of the former potash enterprises of Precarpatation and their impact on the aquifer is conducted . It is concluded that the removal of salts into the environment is only possible by the selection of salts and brines and their processing into marketable products. In laboratory conditions it is investigated the process of saturation of the accumulated solutions of potassium digests with back salts in order to reduce the concentration of hardness salts in the solutions coming for evaporation, separation from saturated solution of shenite, evaporation of shenite solution and crystallization of sodium chloride, release of magnesium chloride. A technology has been developed based on the obtained data. It is investigated that finished products are calimagnesia with nutrient content (wt.%):  $K_2O$  - 28,8;  $MgO$  – 11,7;  $SO_4^{2-}$  - 59,3;  $Cl$  - 1,8. (sum of nutrients:  $K_2O + MgO + S = 60.3\%$ ), as well as technical grade salt and magnesium chloride solution with a concentration of  $MgCl_2$  not less than 31.0 %, which can be used to obtain magnesium binders, high purity magnesium oxide or crystalline product.

**Keywords:** saline solutions, crystallization, shenite, potassium fertilizers, magnesium chloride, sodium chloride.

*Стаття постуила до редакції 05.01.2020; прийнята до друку 15.01.2020*

## Вступ

- Внаслідок діяльності на Прикарпатті калійних виробництв**, які зараз простоюють, залишилися у Калуші копальні рудника «Калуш», «Голинь» та «Ново-Голинь», а також Домбровський кар'єр. Ці копальні ліквідовані і їх пустоти заповнені концентрованими сольовими розчинами, які поступово витісняються у водоносний горизонт. Домбровський кар'єр на даний час продовжують заповнювати поверхневі та атмосферні води. Об'єм нагромаджених сольових розчинів сьогодні досягає 20 млн. м<sup>3</sup>.
- У Стебнику залишилась копальня № 1**, на якій можна відновити видобування полімінеральної сировини, а також заповнена на 90 % сольовими розчинами копальня № 2. На шахтних полях відбуваються карстові провали земної поверхні, які створюють загрози для наземних об'єктів. У незаповнені пустоти Стебницької копальні № 2 продовжують надходити ґрунтові води, розчиняючи гірничі масиви і збільшуючи об'єми пустот. Крім того відомо, що навіть концентровані розчини, контактуючи із несучими масивами гірничих виробок, зменшують їх несучу здатність.
- На поверхні озера мінералізація постійно змінюється** в залежності від інтенсивності атмосферних опадів і за тривалої їх відсутності досягає 25 г/дм<sup>3</sup>. Із глибиною вона збільшується. На мінералізацію розчину на поверхні озера впливає температура довкілля. Розчинені солі дисоціюють на йони, які мають властивість утворювати гідратні оболонки. Число молекул води, що входять у ближню сферу гідратної оболонки іона, із зниженням температури збільшується. Тому під час охолодження озера йони солей притягують молекули води із ближнього оточення, чим сприяють виникненню рушійної сили для переміщення молекул води із поверхневих шарів у глибину. Перемішування прісної води і глибинних сольових розчинів відбувається також внаслідок дифузії, механічного перемішування шарів розчину під впливом вітру, граду, обвалу стінок берегів.
- Засолення ґрунтових вод спричиняють також нагромаджені (більше 50 млн. м<sup>3</sup>) тверді соляні відходи** у хвостосховищах і відвалах розкривних порід, які поступово розмиваються атмосферними опадами. Частина цих сольових розчинів сьогодні стікає у кар'єр, частина – у довкілля. Для захисту підземних вод від засолення розглядають спорудження у ґрунті навколо солевміщуючих об'єктів водонепроникної зависи до глибини підосви ринькового горизонту, гідроізоляцію поверхні

хвостосховищ і відвалів розкривних порід та відведенні атмосферних вод за межі їх поверхні. Водонепроникна завеса у ґрунті та поверхнева гідроізоляція солевміщуючих об'єктів потребують постійного спостереження. Із часом вони втрачатимуть свою герметичність і винесення солей продовжиться. У перспективі заскладовані соляні відходи поступово будуть розмиватися і виноситися у водоносний горизонт. Річкова вода у Домбровському розрізі буде поступово засолюватися. Оскільки рівень опадів на Прикарпатті перевищує випаровування на 500-800 мм за рік, то зайва атмосферна вода буде виноситися із глибинних шарів у вигляді сольового розчину у водоносний горизонт. Отже, соляні відходи калійного виробництва потрібно відбирати із солевміщуючих об'єктів та переробляти на товарну продукцію. У Стебнику, через небезпеку карстових проявів, розробляються проекти переносу та спорудження нових інженерних комунікацій. У зв'язку з цим є певні ускладнення з боку відведення землі та вирубок лісових насаджень. Все це потребує величезних матеріальних витрат і фінансових ресурсів. Слід вважати, що більшість даних проектів не принесуть позитивного результату. Вони не усувають основних причин виникнення небезпечної ситуації.

- Необхідно розробити уставу для заміщення розсолів гірничих пустот другого Стебницького рудника** твердими відходами хвостосховища шляхом закачування в'язких суспензій. Це буде дешевшим за дороговартісне переміщення та спорудження нових об'єктів комунікації. Виконання його дасть змогу зменшити об'єми порід хвостосховища та утилізувати накопичені у ньому розсоли, що суттєво зменшить негативний вплив на довкілля. Такими заходами ліквідується сам об'єкт небезпеки та причина виникнення поверхневих провалів. Крім того, це дасть змогу нагромадити досвід у впровадженні подібної технології у майбутньому, допоможе розпочати безпечні гірничі роботи на першій Стебницькій копальні та видобувати додаткові обсяги калійних солей з соленосних відкладів, тим самим збільшуючи коефіцієнти вилучення корисних компонентів руди із надр. Використання соляних порід хвостосховищ для тампонажних робіт дозволить поступово звільняти від них ділянки землі та зменшувати обсяг забруднення розсолами хвостосховища навколишнього середовища.

## 1. Експериментальна частина

- 1.1. Розчин Домбровського розрізу на глибині більше 20 м** має концентрацію калію 2,4-2,6 %, магнію – 1,7-2,0 %, натрію 6,9-7,1 % і

сульфатів 5,3-5,8 %. Загальна насиченість його із збільшенням глибини досягає до 32 % або до 400 г/дм<sup>3</sup>. Запаси розчинів із мінералізацією більше 300-400 г/дм<sup>3</sup> можна нарощувати за рахунок розчинення соляних відходів хвостосховищ і відвалів розкривних порід. Загальний об'єм розчинів різної мінералізації у рудниках і хвостосховищах калійного виробництва у Калуші досягає 30 млн. м<sup>3</sup> і щорічно збільшується майже на 3,0 млн. м<sup>3</sup>. Серед них важливе місце займає хвостосховище № 2. Тому із створенням виробництва з перероблення розчинів Домбровського розрізу потрібно переміщати і розчини, і тверду фазу хвостосховища № 2 у розріз, чим нарощувати обсяг сировини для перероблення та поступово очищувати хвостосховище № 2 від нагромаджених соляних відходів калійного виробництва.

Розчин Домбровського розрізу - це полікомпонентний розчин системи  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  //  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  -  $H_2O$ , який є ненасиченим за солями  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  і  $SO_4^{2-}$ . Безпосереднє його випарювання [1, 2] ускладнюється через підвищену у ньому концентрацію  $Ca^{2+}$  та гідрокарбонатів, а також мулу і механічних забруднень, які спричиняють інтенсивну інкрустацію гріючих трубок і часту зупинку випарних апаратів на промивання.

**1.2. Для досліджень технології перероблення** нагромаджених соляних розчинів відбрали розчин на Домбровському розрізі із глибини більше 40 м. Густина його становила 1253 кг/м<sup>3</sup>, а хімічний склад (мас. %):  $K^+$  2,85;  $Mg^{2+}$  2,17;  $Ca^{2+}$  0,04;  $Na^+$  6,30;  $Cl^-$  13,13;  $SO_4^{2-}$  7,55;  $H_2O$  69,96. Дослідження із розчинення зворотних калійно-магнієвих солей виконували за температури 55-85 °С у термостатованому двостінному скляному реакторі з механічною мішалкою, а випарювання - у лабораторній вакуум-випарній установці за постійної температури 80 °С і механічного перемішування. Періодично відбирали проби суспензії, фільтрували їх на лійці Бюхнера і аналізували рідкі та тверді фази на вміст такими методами:  $K^+$  (ваговим тетрафенілборатним);  $Mg^{2+}$  і  $Ca^{2+}$  (комплексометричним);  $Cl^-$  (об'ємним меркуриметричним);  $SO_4^{2-}$  (ваговим). Концентрацію  $Na^+$  визначали за різницею між сумою еквівалентів аніонів та катіонів.

**1.3. Для дослідження брали 2,0 дм<sup>3</sup> розчину Домбровського розрізу**, випарювали для отримання згущеної суспензії зворотних калійно-магнієвих солей. Ця суспензія складалася із 610,6 г осаду складу, (мас. %):  $K^+$  15,83;  $Mg^{2+}$  5,83;  $Na^+$  7,50;  $Cl^-$  28,33;  $SO_4^{2-}$  20,00;  $H_2O$  22,51 та 227,6 г рідкої фази складу, (мас. %):  $K^+$  0,86;  $Mg^{2+}$  7,81;  $Na^+$  0,23;  $Cl^-$  22,58;  $SO_4^{2-}$  1,82;  $H_2O$  66,70. Після цього знову брали 2,0 дм<sup>3</sup> розчину Домбровського кар'єру, нагрівали до температури досліду і добавляли суспензію зворотних солей, перемішували 15 хв., відділяли нерозчинені кристали натрію хлориду і охолоджували

насичений розчин спочатку під вакуумом, а потім - холодною водою до температури 10-20 °С. Осад шеніту фільтрували, зважували і аналізували. Шенітовий розчин випаровували для виділення натрію хлориду і осаду калійно-магнієвих солей для наступного експерименту.

## 2. Результати та обговорення

### 2.1. Результати досліджень наведені у таблиці 1.

Як видно із наведених даних (табл.1), за температури 40 °С залипається висока концентрація  $Ca^{2+}$  у розчині, який надходить на випарювання, витяг  $K^+$  у добриво - низький, а вміст хлору у добриві - високий через недостатню ступінь розчинення зворотних калійно-магнієвих солей. За температури 85 °С і більше відбувається кристалізація важкорозчинного лангбейніту і насиченість розчину зменшуються. Через це витяг  $K^+$  у добриво знижується, а вміст у ньому хлору зростає. Отже, найменша концентрація  $Ca^{2+}$  у розчині на випарювання, найвищий витяг  $K^+$  у добриво і найменший вміст хлору досягається за температури 70-80 °С

**2.2. У результаті лабораторних досліджень розроблена технологія**, готовими продуктами якої є калімагнезія із вмістом поживних речовин (мас. %):  $K_2O$  - 28,6;  $MgO$  - 11,7;  $SO_4^{2-}$  - 59,3;  $Cl^-$  - 1,8. (сума поживних речовин:  $K_2O + MgO + S = 60,3$  %), а також технічна сіль вищого сорту і магнійхлоридний розчин із концентрацією  $MgCl_2$  не менше 30,0 %, який може бути використаний для одержання магnezіальних в'язучих, оксиду магнію високої чистоти або кристалічного бішофіту.

Витяг калію у калімагнезію становить 92,9-94,3 %, магнію - 36,2-36,7 % і сульфатів - 87,0 - 94,3 %. На 1,0 млн. м<sup>3</sup> розчину Домбровського розрізу утворюється 110 тис. т калімагнезії, 230 тис. т технічної солі, 70 тис. т розчину магнію хлориду.

## 3. Наукова новизна

### отриманих результатів

3.1. **Вперше експериментально показано, що донасичення** нагромаджених розчинів зворотними калійно-магнієвими солями за температури 70-80 °С і кристалізація шеніту дало змогу знизити до 0,01 % концентрацію  $Ca^{2+}$  у розчині, який подається на випарювання, і цим забезпечити довготривалу безперервну роботу випарних батарей без зупинок на промивання.

3.2. **Розроблена технологія дає можливість перероблення** нагромаджених рідких і твердих соляних відходів з одержанням товарної продукції та сприяє покращенню екологічної ситуації у зонах впливу гірничо-рудних об'єктів Прикарпаття.

## 4. Практичне значення

### отриманих результатів

4.1. **Нагромаджений сьогодні запас концентрованих розчинів** можна використати

для попереднього очищення помеленої руди дільниці «Пійло» у Калуші або копальні № 1 у Стебнику від домішок глини. Очищену від глинистих домішок руду забирають на переробку, а глинистий розчин скидають у розріз або шахтні виробки для відстоювання і поступового замулювання. За рахунок цього можна суттєво збільшити промислові запаси руд на копальні «Пійло».

**4.2. Перероблення нагромаджених концентрованих розчинів** також можна вигідно поєднати із переробленням запасів техногенної і природної полімінеральної калійної сировини Прикарпаття. У гірничі виробки можна переміщати заскладовані у хвостосховищах і відвалах розкривних порід солі. Для цього можна відбирати слабомінералізовані розсоли із концентрацією 150-300 г/л і транспортувати ними тверді солі. Під час роботи виробництва калійних добрив із полімінеральної руди повільно розчинні мінерали розчинялись лише частково: лангбейніт на 22-23 %, а кізерит – менше 20 %. У хвостосховищах під дією вологи і часу вони гідратували і стали легкорозчинними. За допомогою струменя розсолу ці породи змиваються по спеціально обладнаному жолобу в південну частину розрізу. Рідка фаза при цьому насичується калійно-магнієвими сульфатними солями, а нерозчинена тверда - осідає на дні розрізу. Розчин повільно освітлюється і переміщується до розсолзабірної станції. Таким чином, здійснюється донасичення розсолів, заповнення гірничих пустот і переміщення нагромаджених на поверхні землі соляних порід у відпрацьовані гірничі виробки.

**4.3. Розроблена технологія перероблення нагромаджених розчинів** калійних виробництв може бути реалізована у чотирикорпусній вакуум-випарній установі з використанням обладнання колишньої хлормагнієвої фабрики. Розчин копальні донасичують зворотними солями, відділяють кристали NaCl і направляють на кристалізацію шеніту. Шеніт відділяють і сушать з одержанням калійно-магнієвого добрива – калімагнезії, а розчин випаровують з виділенням натрію хлориду. Його фільтрують з одержанням технічної солі, а розчин подають на другу стадію випаровування. Одержану каїнітову суспензію методом гідросепарації очищують від кристалів натрію хлориду, згущують і повертають на кристалізацію шеніту, а освітлений каїнітовий (магнійхлоридний) розчин із концентрацією 30-32 %  $MgCl_2$  переробляють на кристалічний  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  або виводять із процесу як супутній продукт. Тверді відходи виробництва відсутні.

## Висновки

1. **Встановлено, що безпосереднє випаровування розчинів** калійних копалень викликає інтенсивну інкрустацію гарячих

поверхонь випарних апаратів через підвищену концентрацію йонів  $Ca^{2+}$  та гідрокарбонатів, що спричиняє часту зупинку випарного обладнання на промивання.

2. **Вперше встановлено, що під час розчинення зворотних калійно-магнієвих солей у розчинах калійних копалень за температури 40 °C залишається висока концентрація  $Ca^{2+}$  у розчині, який надходить на випаровування, витяг  $K^+$  у добриво низький, а вміст хлору у добриві високий через недостатню ступінь розчинення зворотних калійно-магнієвих солей.**

3. **За температури 85 °C і більше** відбувається кристалізація важкорозчинного лангбейніту і насиченість розчину зменшується. Через це витяг  $K^+$  у добриво знижується, а вміст у ньому хлору зростає.

4. **Найменша концентрація  $Ca^{2+}$  у розчині на випаровування**, найвищий витяг  $K^+$  у добриво і найменший вміст у ньому хлору досягається за температури 70-80 °C.

5. **Запаси високомінералізованих розчинів Домбровського розрізу та інших солевмісних об'єктів, заскладованих твердих соляних відходів, розроблені технології їх перероблення дають змогу організувати виробництво високоякісного безхлоридного калійно-магнієвого добрива - калімагнезії.** Технічний натрій хлорид може знайти застосування у виробництві каустичної соди і хлору. Нагромаджені розчини Домбровського розрізу та інших солевмісних об'єктів поступово переробляють, а в пустоті розрізу переміщують заскладовані на поверхні землі тверді соляні відходи.

6. **Готовими продуктами технології є калімагнезія** із вмістом поживних речовин (мас. %):  $K_2O$  – 28,6;  $MgO$  – 11,7;  $SO_4^{2-}$  - 59,3;  $Cl$  - 1,8 (сума поживних речовин:  $K_2O + MgO + S = 60,3$  %), а також технічна сіль вищого сорту і магнійхлоридний розчин із концентрацією  $MgCl_2$  не менше 30,0 %, який може бути використаний для одержання магнезійних в'язучих, магній оксиду високої чистоти або кристалічного бішофіту.

7. **Витяг калію у калімагнезію становить 92,9-94,3 %, магнію – 36,2-36,7 % і сульфатів – 87,0 – 94,3 %.** На 1,0 млн. м<sup>3</sup> розчину Домбровського розрізу утворюється 110 тис. т калімагнезії, 230 тис. т технічної солі, 70 тис. т розчину магнію хлориду.

8. **Перероблення нагромаджених розсолів дасть змогу вирішити питання стабілізації гірничих масивів на зупинених гірничо-рудних підприємствах, поступово зменшити площі хвостосховищ, а також переробити нагромаджені концентровані шахтні розчини на товарну продукцію.**

Таблиця 1

Залежність концентрації  $\text{Ca}^{2+}$  у розчині на випаровування, витягу калію у добриво та вмісту у ньому СГ від температури розчинення зворотних солей у розчині Домбровського розрізу

Температура розчинення, $^{\circ}\text{C}$	40	50	60	70	80	85
Концентрація $\text{Ca}^{2+}$ у розчині на випаровування, %	0,04	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
Витяг калію у шеніт, %	52,0	76,3	92,9	93,0	94,3	83,1
Вміст хлору у сухому продукті, %	6,83	2,15	1,80	1,72	1,85	2,06

#### Використані літературні джерела інформації

1. Костів І.Ю. Нагромаджені сольові розчини калійних копалень. Технологія їх перероблення / І.Ю. Костів, М.В. Карпець // Науковий вісник Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу. – 2008. – № 2 (18). – С 12-16.
2. Костів І.Ю. Розчини перероблення полімінеральних калійних руд Прикарпаття. Одержання калімагnezії, технічної солі, розчину та кристалогідрату магній хлориду / І.Ю. Костів, Я.І. Басистюк, О.І. Держко // Хімічна промисловість України. - 2016. - № 3-4 (131-135). С. 37-43.
3. Пат. 114636 Україна, МПК (2017.01/ C01 D 5/12 (2006.01/ C01 F 5/40 (2006.01/ C05 D 1/02 (2006.01/ C05 D 5/00). Спосіб одержання шеніту з розчинів перероблення полімінеральних калійних руд / Я.І. Аргус, І.Ю. Костів, О.І Держко заявка № 2015 02716; Заявл.25.03.2015 р.; Оpubл. 10.07.2017 р., Бюл. № 3.

**Хацевич О. М.** – кандидат технічних наук, доцент кафедри хімії факультету природничих наук ДВНЗ «Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника»;

**Хухра В.В.** – член наукового товариства Калуського центру науково-технічної творчості учнівської молоді Івано-Франківського обласного відділу МАНУ;

**Костів І.Ю.** – головний спеціаліст державної установи НІОХім (м. Харків).