

УДК 541.183:628.515

СТРАТЕГІЯ МІНІМІЗАЦІЇ ЕКОЛОГІЧНОЇ НЕБЕЗПЕКИ ВНАСЛІДОК ВПРОВАДЖЕННЯ КОМПЛЕКСНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБЛЕННЯ НАГРОМАДЖЕНИХ РОЗСОЛІВ ТА ТВЕРДИХ ВІДХОДІВ КАЛІЙНОГО ВИРОБНИЦТВА У КАЛУЗЬКОМУ ПРОМИСЛОВОМУ РЕГІОНІ

М. С. Мальований

Національний університет «Львівська політехніка»

вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013, Україна. E-mail: mmal@polynet.lviv.ua

Л. Я. Савчук

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

вул. Карпатська 15, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна. E-mail: bzhd@nung.edu.ua

Проведений аналіз джерел екологічної небезпеки у Калузькому промисловому районі та запропоновано стратегію мінімізації екологічної небезпеки від нагромаджених багатотоннажних твердих і рідких відходів переробки полімінеральних калійних руд. Запропоновано донасичувати ненасичені розсоли твердими промисловими відходами і використовувати отримані насичені розсоли в традиційних галургійних технологіях. Проведені експериментальні дослідження стадії до насичення, та встановлені оптимальні технологічні параметри донасичення рідких промислових відходів калійного виробництва. Проведені дослідження оптимальних режимів переробки донасичених розсолів, у результаті яких встановлено, що запропонована стратегія дозволить знизити рівень екологічної небезпеки і отримати цінні для економіки України продукти.

Ключові слова: розсол, калійне виробництво, екологічна небезпека.

СТРАТЕГІЯ МІНІМІЗАЦІЇ ЕКОЛОГІЧНОЇ НЕБЕЗПЕКИ ВНАСЛІДОК ВПРОВАДЖЕННЯ КОМПЛЕКСНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБЛЕННЯ НАГРОМАДЖЕНИХ РОЗСОЛІВ ТА ТВЕРДИХ ВІДХОДІВ КАЛІЙНОГО ВИРОБНИЦТВА У КАЛУЗЬКОМУ ПРОМИСЛОВОМУ РЕГІОНІ

М. С. Мальований

Національний університет «Львівська політехніка»

вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013, Україна. E-mail: mmal@polynet.lviv.ua

Л. Я. Савчук

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

вул. Карпатська, 15, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна. E-mail: bzhd@nung.edu.ua

Предложено стратегию минимизации экологической опасности в Калушском промышленном районе от накопленных многочисленных твердых и жидких отходов переработки полиминеральных калийных руд. Проведен анализ источников экологической опасности. Предложено донасыщать ненасыщенные рассолы твердыми промышленными отходами и использовать полученные насыщенные рассолы в традиционных галургических технологиях. Проведены экспериментальные исследования стадии донасыщения и установлены оптимальные технологические параметры донасыщения жидких промышленных отходов калийного производства. Проведены исследования оптимальных режимов переработки донасыщенных рассолов, в результате которых установлено, что предложенная стратегия позволит снизить уровень экологической опасности и получить ценные для экономики Украины продукты.

Ключевые слова: рассол, калийное производство, экологическая опасность.

АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ. Із природних багатств Прикарпаття слід виділити поклади калійних солей, які слугували предметом видобування протягом ряду років – як підземним, так і відкритим способом. Однак започатковане в часи Радянського Союзу великомасштабне виробництво було запроєктоване із позицій максимальної потужності без врахування комплексного використання надр і уникнення екологічної небезпеки від утворення та накопичення численних багатотоннажних відходів. Внаслідок цього виробництва в Калузькому промисловому районі утворився ряд джерел екологічної небезпеки, які створюють загрозу для навколишнього середовища, фауни та флори, а також для умов проживання людей, які населяють регіон. Тому перспективним є використання рідких і твердих відходів калійного виробництва як вторинної сировини для виробництва цінних хімічних продуктів. Це завдання може бути вирішене шляхом використання в традиційній галургійній технології розсолів, які

утворюються внаслідок переробки полімінеральних калійних руд і внаслідок витіснення із затоплених гірничих виробок під час проходження процесів поступового зближення покрівлі та підшови камери під дією гірничого тиску. Оскільки досить часто ці розсоли є ненасиченими за корисними компонентами, на сьогоднішній час вони скидаються в природні водойми, стравлюються в підземні водоносні горизонти або складуються в шламо- та хвостосховищах. Тому необхідною умовою використання ненасичених розсолів в традиційних галургійних технологіях є донасичення їх із використанням твердих відходів, які також в значних об'ємах накопичені в Калузькому промисловому районі. Залишки від розчинення твердих відходів (інертні породи) можуть бути використані для кольтатації соляних пластів у кар'єрі відкритого видобутку калійних руд, що попереджує їх подальше розчинення дощовими та поверхневими водами, а отже зупиняє забруднення навколишнього середовища. В результаті цього отримуються наси-

чені розсоли – кондиційна сировина, яка придатна для подальшої переробки традиційними технологіями. В результаті такої стратегії також знижується ступінь екологічної небезпеки від нагромаджених промислових відходів у регіоні.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Відомі методи перероблення розсолів базуються на технологіях демінералізації солених вод.

Відомі такі методи термічного знесолення:

- просте випарювання ;
- пароконденсійна дистиляція [1, 2];
- вакуумне випарювання;
- знесолення з використанням гідрофобних рідин;
- геліознесолення.

Існують різноманітні процеси знесолення вод із застосуванням холоду. Основними є природне та штучне виморожування [3–5].

Менш енергозатратні хімічні методи опріснення, що не викликають зміни агрегатного стану рідини:

- йонний обмін;
- осадження за допомогою реагентів [6, 7];
- електроліз [8].

Із збагачених розчинів виділення сульфату натрію можна здійснювати двома шляхами: охолодженням до кристалізації $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ і нагріванням розсолу з виділенням безводного сульфату натрію.

Після виводу сульфатів натрію методом охолодження вміст сульфатів у вимороженому розсолі може бути знижено до 5–10 г/дм³. Щоб уникнути забруднення сульфату хлоридом, що випадає в осад, розчин перед заморожуванням слід розбавляти.

Метод випарювання перевірено в промисловому масштабі. У випадку випарювання збагаченого сульфатом розсолу, який містить 5,7–6,4 % Na_2SO_4 , в тверду фазу виділяється 30–35 % сульфату натрію від загальної його кількості в розсолі. За умови системної роботи установки вміст сульфату натрію в очищеному розсолі зменшувався від 10–12 до 3–5 г/дм³.

Враховуючи значну потребу сільського господарства України в калійних добривах, перспективним є перероблення розсолів на безхлорні калійно-магнієві добрива [9]. Деякі науковці пропонують технології кислотного перероблення розсолів [10, 11].

Метою роботи є розроблення стратегії мінімізації екологічної небезпеки від нагромаджених рідких і твердих відходів калійного виробництва шляхом використання розсолів, які утворюються внаслідок переробки полімінеральних калійних руд та витіснення із затоплених гірничих виробок під час проходження процесів сегрегації (поступове зближення покрівля та підшви камери під дією гірничого тиску), та твердих відходів калійного виробництва як вторинної техногенної сировини.

МАТЕРІАЛ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ. Внаслідок діяльності калійних виробництв у Калузькому промисловому районі виник ряд джерел екологічної небезпеки, серед яких можна виділити:

- затоплені калійні шахти (3 шахти);

- Домбровський калійний кар'єр;
- хвостосховища.
- солевідвали.

У Калуші відпрацьовані і закриті три шахти. Рудник "Калуш" ліквідований шляхом заповнення вироблених порожнин розсолами в кількості 2,5 млн м³. Незаповненим залишилось Хотінське шахтне поле, об'ємом 0,83 млн. м³. У руднику "Ново-Голинь" створено 12 млн м³ підземних порожнин. Станом на початок 2011 р. у гірничі виробки подано 10 млн м³ розсолів. Рудник "Голинь" з об'ємом порожнин 1,7 млн м³, ймовірно, стихійно затоплений.

Домбровський кар'єр має об'єм виробленого простору 52,5 млн. м³. У ньому розрізняються південна частина глибиною 130 м і північна — глибиною 70 м. Північна частина була заповнена розсолом до відмітки 255 м ще в період експлуатації, там накопичено близько 5 млн м³ розсолу. У січні 2008 року осушення кар'єру було припинене, і обидві частини кар'єру затоплюються дощовими водами і водою з четвертинного водоносного горизонту. Внаслідок розчинення бортів кар'єру утворюються розсоли. Станом на початок 2012 року їх накопичено 20 млн м³. Кожного року прибуває 2–3 млн м³ розсолу.

Відходи збагачення в Калуші накопичені в двох хвостосховищах. Хвостосховище № 1 має об'єм 15 млн м³. Воно повністю заповнене відходами і частково рекультивоване. Хвостосховище № 2, ємністю 9,7 млн м³, заповнене твердими відходами в об'ємі 8 млн м³ і розсолами в об'ємі 1,7 млн м³. До 2011 року надлишок розсолів зі хвостосховища скидали в шахту. Зараз шахти вже практично заповнені, тому внаслідок переваги опадів над випарюванням хвостосховище може бути переповнене. Тому утилізація розсолу вкрай необхідна для попередження негативних екологічних наслідків.

Зовнішні солевідвали займають досить значні площі земельних угідь і одразу після своєї появи і на тривалу перспективу є потенційними джерелами забруднення ґрунтів та поверхневих і підземних вод. Породи від проведення розкривних робіт на кар'єрі розміщались на відвалах № 1 і № 4. У цих спорудах заскладовано 26 млн м³ розкривних порід.

Для мінімізації екологічної небезпеки від накопичених у Калузькому промисловому районі шляхом використання їх як сировини для інших виробництв можуть бути застосовані два принципових підходи:

1. Реалізація серії технологічних рішень для окремої переробки кожного виду відходів з отриманням товарних продуктів.
2. Запровадження комплексної технології, яка б передбачувала використання як сировини всіх видів нагромаджених відходів.

Другий підхід представляється нам більш перспективним, оскільки дозволяє залучати для утилізації одночасно всі види відходів, тому він і був вибраний нами для досліджень. Нами запропонований така стратегія організації цього підходу (рис. 1).

Розчини, які накопичені у затоплених шахтах та у Домбровському кар'єрі доцільно використовувати для виробництва товарних продуктів, але перед використанням їх як сировини необхідно донасити шляхом розчинення в них твердих відходів, накопичених у відвалах та в хвостосховищі. Інертні нерозчинні домішки доцільно відділяти від продукційних розчинів як на стадії донасичення, так і на стадії технологічної переробки і використовувати для кольтатації поверхонь Домбровського кар'єру з метою попередження подальшого розчинення солевих пластів.

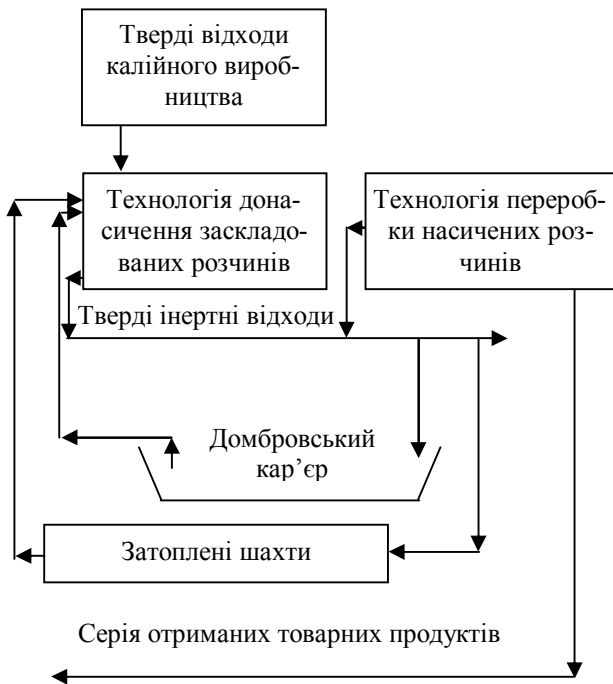


Рисунок 1 – Алгоритм реалізації стратегії утилізації відходів калійних виробництв

Відбирати розсоли доцільно з поверхні Домбровського кар'єру, де вони достатньо насичені. На уступі солевідвалу необхідно готувати суспензію із розсолу та твердих відходів (можуть використовуватись як відходи накопичені в солевідвалах, так і тверда частка хвостосховища) і направляти суспензію у Південну дільницю кар'єру для освітлення. Тверда галітові порода і мул осідають на дно і поступово замулюють Південну дільницю, а насичений розчин поступово переміщується в сторону північної дільниці кар'єру. На північній дільниці необхідно відбирати світлий розсіл із глибини більше 20 м і направляти на стадію технології донасичення або на стадію переробки насичених розчинів - в залежності від концентрації розсолу (рис. 1). На стадію технології донасичення або на стадію переробки насичених розчинів (залежно від концентрації) можуть направлятись також розсоли хвостосховища та розсоли, витиснені в результаті сегрегації із затоплених калійних шахт.

У подальшому нами детально досліджувалась як стадія до насичення розчинів, так і стадія їх техно-

логічної переробки з цілю визначення оптимальних параметрів реалізації процесів і компонування послідовності окремих процесів в технології переробки продукційних розчинів з цілю отримання товарних продуктів необхідної якості.

Дослідження щодо донасичення розсолів проводили в ізотермічних умовах у термостатованому реакторі за умови перемішування. Для експериментів у реактор завантажували 500 см вихідного розсолу, нагрівали до температури досліду і додавали розраховану кількість галітово-лангбейнітового залишку калійного виробництва. Розчинення проводили на протязі 10 хв., після чого одержану суспензію повільно декантували, залишок який не розчинився відфільтровували на фільтрі, зважували та аналізували, освітлений розчин відбирали на аналіз, а згущений глинистий шлам також відфільтровували, зважували та аналізували.

Вплив температури на ступінь розчинення мінералів в розсолах досліджувався у температурному інтервалі 20–70 °С, результати досліджень представлені на рис. 2. Дослідження проводили за умови відношення розсіл: тверда фаза рівне три протягом 10 хвилин взаємодії твердої та рідкої фаз.

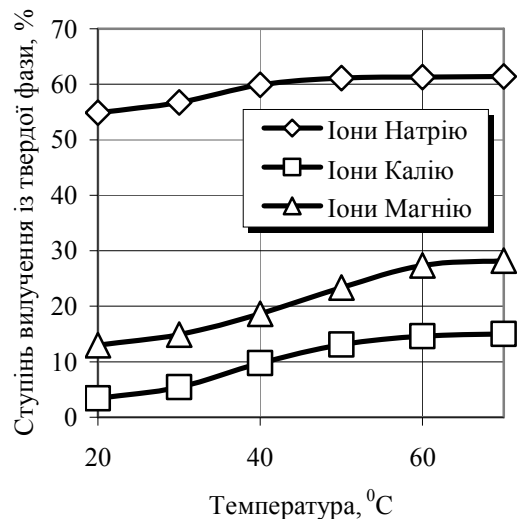


Рисунок 2 – Вплив температури на ступінь вилучення іонів Натрію, Калію та Магнію із твердої фази

Експериментально встановлено також вплив на ступінь розчинення мінералів у розсолах співвідношення між розчином і галітово-лангбейнітовим залишком та тривалості розчинення. Аналіз даних експериментів дозволив встановити, що оптимальним технологічним режимом процесу донасичення розсолів галітом є температура вихідного розсолу та галітово-лангбейнітового залишку в межах від 20 до 40 °С; співвідношення між розсолу і твердою фазою – (3–4):1; тривалість процесу – близько 10 хв.

Проведені дослідження оптимальних режимів переробки донасичених розчинів, в результаті яких встановлено, що випарювання розчинів Домбровського кар'єру можна проводити за високих температур, від 115 до 140 °С, з використанням багатокор-

пусних (до 6 корпусів) вакуумно-випарювальних установок. Збільшення кількості корпусів дозволить суттєво знизити розхід дорогої пари для нагрівання і підвищить ефективність виробництва кухонної солі вищого гатунку. Запропонована безвідходна технологія перероблення донасичених із використанням твердих сольових відходів розсолів дозволяє мінімізувати екологічну небезпеку і одночасно отримати потрібні для економіки України продукти: технічну сіль вищого гатунку, калімагнезію та хлормагнієвий розчин.

ВИСНОВКИ. Таким чином, у результаті проведених досліджень встановлено, що ефективною стратегією зменшення ступеня екологічної небезпеки від нагромаджених у Калузькому промисловому районі твердих та рідких відходів калійного виробництва є запровадження комплексної технології утилізації розсолів (які утворюються внаслідок перероблення полімінеральних калійних руд і витіснення із затоплених гірничих виробок під час проходження процесів сегрегації) та твердих відходів калійного виробництва як вторинної техногенної сировини, яка використовується для отримання цінних для економіки України хімічних продуктів (технічної солі вищого гатунку, калімагнезії та хлормагнієвого розчину).

ЛІТЕРАТУРА

1. Pitzer K.S. Thermodynamics of electrolytes: Theoretical basis and general equations // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1973. – Vol. 77. – № 2. – Pp. 268–277.
2. Yatchyshyn Y., Kovalchuk V. Mathematical models of processes in multicomponent water-salt systems as a basis of wasteless technologies of processing of polymineral ores // *Fifth international students' conference "Environment. Development. Engineering"*, 18–21 May 2004, Krakow. – P. 43.
3. Ятчишин Ю.Й., Мальований М.С., Мараховська С.Б. Застосування методу виморожування для виділення сульфату натрію із розсолів Стебницького

ДГХП „Полімінерал” // *Хімічна промисловість України*. – 2004. – № 6. – С. 11–14.

4. Ятчишин Ю.Й., Мальований М.С. Екологічні проблеми переробки полімінеральних руд на теренах Західної України // *Екологічний вісник*. – 2004. – № 5 (27). – С. 29–30.

5. Ятчишин Ю.Й., Мальований М.С., Ковальчук Б.С., Святко І.М. Утилізація багатокомпонентних водно-сольових систем – відходів переробки калійних руд Прикарпаття // *Тези доповіді Міжнародної науково-практичної конференції “І Всеукраїнський з’їзд екологів”*. – Вінниця, 2006. – С. 33.

6. Заикина Н.С., Аношина Л.М., Преснов А.Е., Барыкин В.Н. Переработка сильвинитовых рассолов подземного растворения // *Труды ГИГХС. Проблемы геотехнологии*. – Вып. 59. – М., 1982. – С. 57–63.

7. Перекупко Т.В. Комплексна переробка рідких відходів калійних виробництв з використанням органічних розчинників // *Хімічна промисловість України*. – 2001. – № 5. – С. 16–21.

8. Реморов Б.С., Преснов А.Е., Барыкин В.Н. Использование электрохимии в геотехнологических методах добычи полезных ископаемых // *Труды ГИГХС. Проблемы геотехнологии*. – Вып. 59. – М., 1982. – С. 46–56.

9. Костів І.Ю., Артус М.І. Полімінеральні калійні руди Прикарпаття. Перероблення з гідратацією лангбейніту і конверсією хлоридних калійних мінералів із мірабілітом у шеніт // *Хімічна промисловість України*. – 2011. – № 5. – С. 17–25.

10. Яворський В.Т., Блажівський К.І., Перекупко Т.В., Максимович І.С., Бодак П.В. Важкорозчинні калійні руди. Кислотне перероблення // *Хімічна промисловість України*. – 2005. – № 2. – С. 10–14.

11. Яворський В.Т., Блажівський К.І., Перекупко Т.В., Максимович І.С., Бодак П.В. Важкорозчинні калійні руди. Кислотне перероблення. 2. Випарювання нейтралізованих розчинів // *Хімічна промисловість України*. – 2005. – № 4. – С. 7–11.

MINIMIZATION STRATEGY OF ECOLOGICAL RISK BY INTRODUCING A COMPLEX RECYCLING TECHNOLOGY OF BRINES AND SOLID WASTE OF POTASSIUM PRODUCTION IN KALUSH INDUSTRIAL REGION

M. Maliovanyi

National university «Lviv Polytechnics»

vul. S. Banderu, 12, Lviv, 79013, Ukraine. E-mail: mmal@polynet.lviv.ua

L. Savchuk

Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas

vul. Karpatska, 15, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine. E-mail: bzhd@nung.edu.ua

A strategy of minimization of ecological risk was implemented in Kalush industrial region to prevent from agglomeration of solid and liquid waste from recycling of polymineral potassium ore. Sources of ecological risks in Kalush industrial region were analysed as well. It was also suggested to saturate the nonsaturated brine by solid industrial waste and to use the received saturated brine in traditional technologies of potassium fertilizer production. The experimental testing of the saturation phase were carried out and they determined the optimal technological parameters of saturation of liquid industrial waste from potassium production. Optimal regimes of recycling of saturated solution were studied and they showed that the suggested strategy will decrease the level of ecological risk and will by-produce products that are valuable for the economy of Ukraine.

Keywords: brine, potassium production, ecological risk.

REFERENCES

1. Pitzer K.S. Thermodynamics of electrolytes: Theoretical basis and general equations // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1973. – Vol. 77. – № 2. – PP. 268–277.
2. Yatchyshyn Y., Kovalchuk B. Mathematical models of processes in multicomponent water-salt systems as a basis of wasteless technologies of processing of polymineral ores / *Fifth international students' conference "Environment. Development. Engineering"*, 18–21 May 2004, Krakow. – P. 43.
3. Yatchyshyn Y.Y, Malovanyy M.S., Marachovska S.B. Application of freezing out method for separation of sodium sulphate from brines of Stebnyck Industrial Factory of Chemical production "Polimineral" // *Himichna promyslovist Ukrainy*. – 2004. – № 6. – PP. 11–14. [in Ukrainian]
4. Yatchyshyn Y.Y, Malovanyy M.S. Ecological problems of recycling of polymineral ore in Western Ukraine // *Ekologichnyi visnyk*. – 2004. – № 5 (27). – PP. 29–30. [in Ukrainian]
5. Yatchyshyn Y.Y, Malovanyy M.S. Kovalchuk B.Y, Sviantko I.M. Utilization of multicomponent water-salt systems – waste from recycling of potassium ore of Prykarpattya // *Proceedings of the International scientific conference "1st All-Ukrainian Ecological Conference"*. – Vinnytsya, 2006. – P. 33. [in Ukrainian]
6. Zaikina N.S., Anoshyna L.M., Presnov A.E., Barykin V.N. Recycling of sylvinitic brine of underground solution // *Trudy GIGHS. Problemygeotekhnologii*, Edition 59. – M., 1982. – PP. 57–63. [in Russian]
7. Perekupko T.V. Перекупко Т.В. Complex processing of liquid waste potash production with using organic solvents // *Himichna promyslovist Ukrainy*. – 2001. – № 5. – PP. 16–21. [in Ukrainian]
8. Remorov B.S., Presnov A.E., Barykin V.N. Application of electro-chemistry in geotechnological methods of extraction of natural resources // *Transactions of GIGHS. Problems of geotechnology*, Edition 59. – Moscow, 1982. – PP. 46–56. [in Russian]
9. Kostiv I.Y., Artus M.I. Polymineral potassium ore of Prykarpattya. Recycling with hydration of langbeinite and conversion of chloride potassium minerals with mirabilite into schoenite // *Himichna promyslovist Ukrainy*. – 2011. – № 5. – PP. 17–25. [in Ukrainian]
10. Yavorsky V.T., Blazhivsky K.I., Perekupko T.V., Maksymovych I.Y., Bodak P.V. Insoluble potassium ore. Acidic recycling // *Himichna promyslovist Ukrainy*. – 2005. – № 2. – PP. 10–14. [in Ukrainian]
11. Yavorsky V.T., Blazhivsky K.I., Perekupko T.V., Maksymovych I.Y., Bodak P.V. Insoluble potassium ore. Acidic recycling 2. Vaporizing of neutralized solutions // *Himichna promyslovist Ukrainy*. – 2005. – № 4. – PP. 7–11. [in Ukrainian]

Стаття надійшла 10.12.2012.