

Лекція 15

Тема. Перероблення полімінеральних калійних руд та використання побічних продуктів.

Мета. Детально проаналізувати особливості перероблення полімінеральної калійної руди та розглянути можливі способи використання побічних продуктів.

План

1. Перероблення полімінеральних руд методом розчинення-кристалізації.
2. Карналіт, його застосування.
3. Бішофіт, його застосування.
4. Технологія очищення сольових розчинів від сульфатів.

1. Перероблення полімінеральних руд методом розчинення-кристалізації.

Фізико-хімічні основи процесу. Технологічні процеси переробки полімінеральних руд на калійні добрива ґрунтуються на даних про розчинність солей в системі з п'яти компонентів Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+} \parallel \text{Cl}^-$, SO_4^{2-} , H_2O . Аналіз політерми розчинності солей в даній системі показує, що практично не можливо з прийнятним технологічним виходом відділити корисні калійно-магнієві мінерали від галіту в одну стадію, розчиненням руди у воді або оборотних сольових розчинах. Навіть у найпростішому випадку, коли в полімінеральній руді містяться тільки легкорозчинні калійні мінерали (каїніт, шеніт, сильвін, карналіт), що утворюються при розчиненні руди зворотним розчином, то сольові розчини завжди насичені хлоридом натрію і виділення з них чистих калійних солей стає важчим.

Технологічна суть переробки полімінеральних руд полягає у взаємодії хлориду калію і сульфату магнію, що знаходяться в руді у вигляді будь-яких мінералів, що розчиняються в процесі переробки. В залежності від того, в якому співвідношенні знаходяться хлорид калію і сульфат магнію, хлоридна руда може бути перероблена або тільки на сульфат калію або на сульфат калію і калімагnezію у відповідному співвідношенні, або тільки на калімагnezій. Таким чином асортимент калійних добрив, отриманих з полімінеральної руди, визначається так званим сильвіновим коефіцієнтом β , що дорівнює масовому відношенні вмісту сильвіну в породі до каїніту.

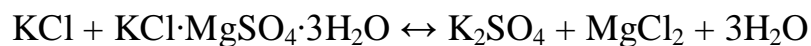
Так, при переробці руди, розчинна частина якої складалася б тільки з каїніту ($\beta=0$), як готову продукцію можна було б отримувати тільки калімагnezію (шеніт):



Якщо в розчинній частині руди крім каїніту присутній і сильвін, що знаходиться в еквімолекулярному співвідношенні з каїнітом, то масове співвідношення хлориду калію і каїніту складає:

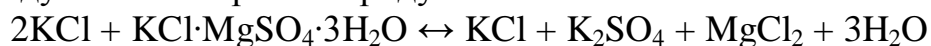
$$\beta = \text{KCl} / \text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 74,56 / 248,92 = 0,3$$

В цьому випадку готовий продукт можна отримати повністю у вигляді сульфату калію:



При вмісті в руді 0,5 моля KCl на 1 моль каїніту $\beta = 0,15$ і продукт в перерахунку на оксид калію буде складатися на 2/3 із сульфату калію і 1/3 із шеніту.

Якщо в сильвіно-каїнітовій руді вміст сильвіну більший по відношенню до каїніту (наприклад, на 1 моль каїніту припадає 1,5 моля KCl), то $\beta > 0,3$ (наприклад, 0,409) і вмісту сульфату магнію недостатньо для конверсії всього хлориду калію руди в сульфат. При цьому неминуче виділення надлишкової частини хлориду калію в окремий продукт:

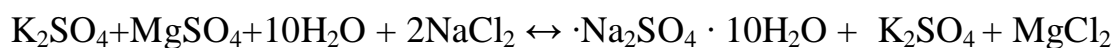


При наявності у полімінеральній руді значних кількостей лангбейніту, а також епсоміту, шеніту і кізериту можливий асортимент калійної продукції доцільніше визначати по коефіцієнту α ; цей коефіцієнт – це масове відношення хлориду калію, що міститься в сильвіні, каїніті і карналіті, до сульфату магнію, що знаходиться у всіх калійно-магнієвих мінералах. Отримання в якості основного калійного продукту сульфату калію забезпечується при $\alpha=1,24$. Якщо $\alpha > 1,24$, то вміст в руді сульфату магнію недостатній для повного перетворення хлориду калію в сульфат і частина хлориду повинна бути виведена з процесу.

Якщо $\alpha < 1,24$, то кінцевою продукцією може бути суміш сульфату калію з шенітом або тільки шеніт:



Проте і в цьому випадку сульфат калію може бути отриманий шляхом виведення із процесу надлишкового сульфат-іону, наприклад, у вигляді мірабіліту, який кристалізується при охолодженні до 0°C шенітового розчину, репульпованого з галітом:



Технологічна схема. Дослідження технології перероблення полімінеральних руд Прикарпаття були початі ще в 30-х роках.

В 50-х роках (у ВНІГ) проводилися великі дослідження з вивчення технології переробки каїніто-лангбейнітової руди, що завершилися розробкою та впровадженням (ПО “Хлорвініл”, м. Калуш) комплексної технологічної схеми. Ця схема дозволяє отримувати поряд з калійними добривами кухонну сіль, бішофіт, а також розчини хлориду магнію, придатні для виробництва бішофіту і металічного магнію.

Технологічна схема складається з наступних основних стадій виробництва:

- 1) переробка руди з отриманням основних продуктів – сульфату калію або калімагнезю (сульфатний цикл виробництва);
- 2) флотация і переробка лангбейніто-полігалітового залишку;
- 3) регенерація калійних солей із надлишкових шенітових маточних розчинів.

Отримання основних продуктів. Після подрібнення руду з розміром частинок – 5 мм розчиняють послідовно в трьох горизонтальних апаратах з рамними мішалками за прямотечійно-протитечійною схемою: руда поступає в перший апарат, розчиняючий розчин з температурою 105-110°C – в третій. В кожному апараті руда і луг рухаються в одному напрямку. Тверду фазу передають з апарату в апарат за допомогою похилого ковшового елеватора. Технологічний режим розчинення руди:

Температура, °С	
В першому апараті	65-70
В другому апараті	70-75
В третьому апараті	75-80
Час розчинення, хв.	35-40

При розчиненні руди в розчен переходять легкорозчинні калійні мінерали: силівін, шеніт, карналіт і каїніт. Важкорозчинні мінерали: полігаліт, лангбейніт і галіт – виводять з третього апарату ковшовим елеватором і подають на план-фільтр.

Гарячий насичений розчин із першого апарату після виділення з нього у відстійниках сольового і глинистого шламів направляють на 9-ступінчасту вакуум-кристалізаційну установку (ВКУ), де охолоджуються від 65 до 32°С. При цьому починається кристалізація шеніту. Подальше охолодження суспензії до 20°С відбувається в каскаді з шести поверхневих каталізаторів, які охолоджуються водою і аміаком, що випаровується (останній апарат). Шенітову суспензію згущують у відстійниках і фільтрують на барабанних вакуум-фільтрах; далі шеніт поступає або на сушку, де утворюється готовий продукт (калімагнезій), або на двохстадійне розкладання його до сульфату калію. Шенітовий матковий луг підігрівують в поверхневих конденсаторах ВКУ до 45-50°С і розділяють на два потоки. Один надходить на розчинення руди через підігрівачі, інший - надмірна частина - в цикл регенерації калійних солей.

Перероблення шеніту на сульфат калію здійснюється в дві стадії. В реактор на першій стадії подають шеніт, розбавлений сульфатний розчин із другої стадії і воду. Отриманий тут концентрований сульфатний розчин відділяють від шеніто-сульфатної суспензії в згущувачі-солевідділювачі і відстійнику та подають на ВКУ разом із насиченим розчином з відділення розчинення руди для кристалізації шеніту. Загущена шеніто-сульфатна суспензія піддається дорозкладанню свіжою водою на другій стадії. При цьому отримується розбавлений сульфатний розчин, який повертається на першу стадію, і сульфат калію, який відділяють від насиченого розчину в згущувачі-солевідділювачі, фільтрують на барабанних фільтрах і висушують в апаратах киплячого шару. Обезводнення і сушка шеніту також здійснюються в апаратах киплячого шару. Час розкладання шеніту на першій стадії складає 30-60 хв., на другій 10-15 хв. Температуру розкладання шеніту на обох стадіях підтримують рівну 48-49°С.

Флотація і переробка лангбейніто-полігалітового залишку.

Лангбейніто-полігалітовим залишком названа нерозчинна в апаратах для розчинення частина руди наступного (середнього) складу (в %):

Галіт	53,8
Лангбейніт	17,0
Полігаліт	9,2
Кізерит	7,4
Каїніт	3,9
Глина	7,3
Ангідрит	1,8

Лангбейніто-полігалітовий залишок подрібнюють в стрижневих млинах до розміру – 0,5 мм, обробляють реагентами (2 % розчином кремнієвої кислоти і поліакриламід - депресори для глинистих шламів, луг для створення необхідного рН середовища і жирні кислоти C₇-C₉ – колектор для калійно-магнієвих мінералів) і направляють у флотомашини, де калійні мінерали піднімаються в піну, а галіт з основною масою глиняної речовини залишається в камерах флотомашин. Галітові відходи загущуються у відстійниках, зневоднюються на барабанних вакуум-фільтрах, репульпують розсолом із хвостосховища і скидають на хвостосховище.

Флотаційний концентрат загущують у відстійниках, фільтрують на барабанних фільтрах і розчиняють в коритоподібнім трисекційнім апараті з рамною мішалкою сумішню води і епсомітового розчину при температурі 75-90°C.

Нерозчинний полігалітовий залишок після третьої стадії розчинення загущують в солевідділювачах, фільтрують на барабанних вакуум-фільтрах і сушать в апаратах кип'ячого шару. В результаті отримують калійно-магнієві добрива з вмістом 10-13 % K₂O.

Для відділення глинистих шламів насичений лангбейнітовий розчин з першого апарату для розчинення надходить в освітлювач, а потім в головний (сульфатний) цикл виробництва на стадію вакуум-кристалізації шеніту або на автономні ВКУ та установку поверхневих кристалізаторів, аналогічних установкам головного циклу виробництва. Розчин охолоджується до температури 20°C і шеніт кристалізується.

Маточний (епсомітовий) розчин нагрівають в поверхневих конденсаторах ВКУ до 50°C і далі подають на розчинення флотоконцентрату.

Регенерація калійних солей із надлишку шенітових розчинів. При переробці каїніто-лангбейнітової руди на калімагнезій або сульфат калію відбувається конверсія хлориду калію і сульфату магнію, що містяться в сировині з утворенням хлориду магнію, який цілком залишається в шенітовому маточному розчині.

Для того, щоб запобігти уповільненню процесу розчинення руди в оборотних розчинах внаслідок накопичення в них хлориду магнію, частину шенітового розчину необхідно постійно виводити з головного циклу. З метою регенерації солей калію, що входять до складу шенітового розчину, а також для отримання хлоридмагнієвої продукції всі надлишкові луги піддають чотирістадійному випаровуванню з послідовним відділенням кухонної солі, каїніту, карналіту і бішофіту.

Надлишкову частину шенітового розчину підігрівають в апаратах занурення горіння (ЗГ) до 85-90°C і подають в двокорпусні вакуум-випарні установки з виносною камерою, що гріє і примусовою циркуляцією розчину. Температура в першому корпусі 110-112°C, у другому 75-80°C. При цьому кристалізується хлорид натрію. Суспензію загущують у відстійниках і фільтрують на центрифугах. Сушку хлориду натрію проводять в апаратах кип'ячого шару.

Освітлений розчин із згущувача хлориду натрію поступає в апарати ЗГ для нагрівання і далі – на двокорпусні вакуум-випарні установки (ВВУ) другої стадії випарювання. Склад сольової маси розчину при температурі

випарювання 80-100 °С знаходиться в полі кристалізації лангбейніту, який і виділяється у тверду фазу. Лангбейнітова суспензія (розчин складає до 25% $MgCl_2$) подається в каскад поверхневих кристалізаторів, де її охолоджують водою до 25°C. При цьому проходить перекристалізація лангбейніту в стабільну тверду фазу – каїніт. Загущений каїніт фільтрують на дискових фільтрах, репульпують шенітовим маточним розчином і перекачують в перший поверхневий кристалізатор шеніту, де проходить конверсія каїніту в шеніт.

Освітлений каїнітовий розчин підігрівають в апаратах ЗГ до 95-100°C і подають на знесульфачення 25 % розчином хлориду кальцію. Час знесульфачення – 10 хв. Утворюючи суспензію напівводного сульфату кальцію загущують в відстійниках і фільтрують на барабанних вакуум-фільтрах. Кек з фільтра репульпують водою з метою гідратації сульфату кальцію до двохводного, потім знову фільтрують, перемішують з розсолем хвостосховища і скидають на хвостосховище.

Злив з гіпсового згущувача - знесульфачений розчин - упарюють на третій стадії випарювання в апаратах ЗГ при 120-125°C до вмісту в розчині 31-32 % $MgCl_2$. Випарений розчин самопливом надходить на охолодження до 35°C в поверхневі кристалізатори, які охолоджуються водою, де кристалізується суміш солей, що складається в основному з галіту і карналіту. Суміш загущують, центрифугують і направляють в поверхневі каталізатори штучного каїніту (після другої стадії випарювання), де проходить конверсія карналіту в каїніт:



Карналітовий розчин, освітлений в згущувачі, через буферну ємність направляють на четверту стадію в апаратах ЗГ при температурі 140-145°C до вмісту 45-46 % $MgCl_2$. Випарений розчин – «плав бішофіту» – охолоджують на кювальцях і готовий продукт відправляють на склад.

2. Карналіт, його застосування.

Карналіт ($KClMgCl_2 \cdot 6H_2O$) - один з найважливіших калійних мінералів, разом з галітом карналіт утворює кристалічно-зернисту карналітову породу, в якій кількісне відношення між карналітом і галітом значно коливається. Чистий, прозорий, безбарвний карналіт зустрічається рідко. Як правило він забарвлений в буро-червоний, оранжево-червоний колір, або темно-вишневий, що зустрічаються рідше. Забарвлення карналіту пов'язане з мікрровключеннями оксидних і гідроксидних сполук заліза.

Карналіт – крихкий, гігроскопічний мінерал, розпливається на вологому повітрі, легко розчиняється у воді. Карналітова порода утворює серед порід інших солей пласти, шари, прошарки різної товщини. Часто карналітова порода – це зернисту суміш зерен карналіту, галіту, сильвіну. Забарвлена порода в червоний колір різних відтінків.

Карналіт є сировиною для виробництва калійних добрив; крім того, використовується в хімічній промисловості для приготування сполук калію, які вживаються у фотографії, медицині, парфумерії, піротехніці, при очищенні і відбілюванні вовни і тканин, у виробництві мила, в скляній, паперовій і лакофарбовій промисловості. З відходів виробництва отримують технічну сіль. Хлористий магній і магnezія застосовуються для виготовлення цементу і будівельних матеріалів (фіброліт, кsilоліт).

Карналіт - руда для отримання металевого магнію. Відомі два методи отримання магнію : електролітичний і термохімічний. Електролітичний метод більш поширений: цим методом сьогодні отримують до 80 % світового виробництва магнію. Він вигідний при продуктивності заводу більше 30 тис.т.

Електрохімічні методи в свою чергу ділять на методи отримання магнію через карналіт і через бішофіт. Всі магнієві заводи країн СНД загальною потужністю до 100 тис. т магнію в рік працюють за карналітовою схемою. В розвинутих країнах електрохімічні виробництва магнію працюють за хлоридмагнієвою схемою.

Електролітичні методи отримання магнію відрізняються між собою отриманням безводного карналіту і магній хлориду. Виділити з природної руди чи сольових розсолів шестиводний кристалогідрат ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) магній хлориду порівняно легко, та повного виділення кристалічної води досягнути важко.

Зараз в більшості країнах використовують карналітову технологію. На магнієвих заводах Березників і Солікамська використовували карналітову руду, яку розчиняли в зворотних розчинах і кристалізували карналіт. На магнієвому заводі в Калуші штучний карналіт отримували з розчинів переробки полімінеральних калійних руд. Собівартість магнію на базі відпрацьованих хлоридмагнієвих розчинів калійного виробництва перевищувала середню по галузі майже в два рази, бо собівартість штучного карналіту в 3 рази перевищувала ціну збагаченого карналіту. Варто вдосконалити технологію переробки полімінеральних калійних руд, поглиблення переробки сировини і зниження енергетичних затрат з метою отримання синтетичного карналіту, вартість якого б не перевищувала вартість збагаченого карналіту (отриманого на заводах РФ і Ізраїлю).

Магній хлорид для електролітичного отримання магнію отримують також хлоруванням необпаленого і обпаленого магнезиту. При цьому утворюється безводний магній хлорид, з якого електролізом отримують магній. Для хлорування використовують також осаджений вапном або доломітом із морської води магній гідроксид, чи магній гідроксокарбонат. Осад відділяють відстоюванням, фільтрують, висушують, прожарюють і хлорують.

При механічному збагаченні природного карналіту вміст магній хлориду зростає до 29-30 %. Домішки сірчаноокислих солей при збагаченні переходять в карналіт. За деякими схемами після подрібнення карналіт піддають повітряній сепарації, так як галіт має більшу густину, ніж карналіт. В збагаченому продукті міститься до 90 % карналіту, але є і недоліки в цій схемі, перед переробкою необхідно підсушувати руду. Способи механічного збагачення карналітових руд відрізняються простотою, але їх селективність невисока, ними не досягається високого ступеня виділення цінних компонентів в кінцевий продукт і отримання продуктів високої чистоти. Ці способи використовують як допоміжні для попереднього збагачення карналітової руди перед її переробкою галургійним способом.

Літературні дані показують, що підготовка сировини для електролітичного отримання магнію і саме отримання магнію є досить складним та раціональним

тільки при реалізації багатотоннажного виробництва. При цьому способі невіршеними є проблеми корозії і забруднення навколишнього середовища. Як уже згадувалося, заводи Заходу працюють за хлоридмагнієвою схемою, а в країнах СНД – за карналітовою схемою. При зневодненні проходить гідроліз $MgCl_2$ з утворенням оксихлоридних сполук магнію і HCl . Ступінь гідролізу $MgCl_2$ бішофіту на порядок вищий, ніж карналіту, що сприяє поширенню карналітової технології одержання магнію. В проектах, що розглядаються сьогодні, перевагу віддають карналітовій схемі. Та є думка, що використання карналіту як магнієвої сировини найбільш доцільна лише тоді, коли він природний. В цьому випадку недоліки, властиві карналітовій схемі (неможливість регулювати склад електроліту, відносно невисокі технологічні показники електролізу та ін.) компенсуються доступністю технології підготовки сировини, можливістю використання відпрацьованого електроліту як мінерального добрива.

3. Бішофіт, його застосування.

Бішофітова порода. Поширення цієї породи обмежене. Чистий бішофіт ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) безбарвний, прозорий, але зустрічаються його білі і буро-червоні зерна. Бішофіт гігроскопічний, на повітрі швидко розпливається, перетворюючись в розчин магній хлориду, легко розчиняється у воді. Бішофітова порода як правило мономінеральна, але поклади її знаходяться серед солей сульфатного типу, що ускладнює переробку. Бішофіт, як породоутворюючий мінерал, зустрічається рідше, ніж карналіт. До одного з найбільших бішофітових родовищ належить Волгоградське (відкрите в 1964 р.). Бішофіт зустрічається там в вигляді пластово-лінзових покладів, на глибині 900-2000 м. Розміщене це родовище вздовж обох берегів річки Волги, протяжністю 400 км. Це величезне родовище, що містить декілька сотень млрд. тонн бішофітової руди. Волгоградські бішофіти містять до 70 мікроелементів, значну кількість бромю (0,45-0,95 %). Тому такий бішофітовий розчин можна використовувати для добування бромю, з іншої сторони розчин важко очистити від домішок бромю, які є шкідливими при електролізі. Українські бішофіти містять незначні домішки бромю, тому вони не вимагають додаткової очистки і є перспективнішою сировиною в магнієвій промисловості, ніж волгоградські.

Характеристика бішофітової сировини України, її хімічний мікро- і макросклад. Запаси бішофітової сировини в Україні є в Дніпровсько-Донецькій западині, від Чернігівської до Донецької областей. Роботи по його добуванню ведуть в районі Ніжина і Полтави. Запаси бішофіту на цій площі складають 1,34 млрд т. Добування бішофітового розчину здійснюється шляхом подачі в свердловину води і циркуляції розчину до насичення. Процес циркуляції триває 44-64 год. Повний цикл роботи триває 110-174 год. За один цикл отримують 120 м^3 розчину густиною до $1280-1300 \text{ кг/дм}^3$.

Аналіз проб бішофітового розчину Ніжинської площі показує такий склад, мас. % : $1,2 \text{ K}^+$; $6,74 \text{ Mg}^{2+}$; $0,72 \text{ Na}^+$; $20,33 \text{ Cl}^-$; $2,07 \text{ SO}_4^{2-}$; $68,94 \text{ H}_2\text{O}$. Вміст мікроелементів такий (за мас. %): заліза $7 \cdot 10^{-4}$; кремнію $2,8 \cdot 10^{-3}$; алюмінію $1,6 \cdot 10^{-3}$; бору $5,9 \cdot 10^{-4}$; вміст домішок кадмію, свинцю, олова, цинку, молібдену,

вісмуту, марганцю, нікелю, міді не виявлено при чутливості атомно-емісійного і атомно-абсорбційного методів спектрального аналізу $1 \cdot 10^{-5} \%$.

Отриманий склад бішофітового розчину ДГП “Полтавнафтогазгеологія” наступний (мас.%) : $0,33 \text{ K}^+$; $7,22 \text{ Mg}^{2+}$; $0,01 \text{ Ca}^{2+}$; $0,79 \text{ Na}^+$; $21,69 \text{ Cl}^-$; $1,23 \text{ SO}_4^{2-}$; $68,73 \text{ H}_2\text{O}$. Концентрація магнію в ньому, в перерахунку на MgCl_2 складає $28,28\%$. Вміст мікроелементів в розчині наступний (мас.%) : міді $4,3 \cdot 10^{-6}$; кадмію $2,3 \cdot 10^{-6}$; цинку $4,12 \cdot 10^{-4}$; ртуті $1 \cdot 10^{-6}$; літію $0,1 \cdot 10^{-5}$; рубідію $5,14 \cdot 10^{-5}$; цезію $5,21 \cdot 10^{-4}$; марганцю $3,60 \cdot 10^{-5}$; нікелю $1,54 \cdot 10^{-4}$; хрому $5,66 \cdot 10^{-4}$; заліза $1,34 \cdot 10^{-2}$; алюмінію $3,03 \cdot 10^{-4}$; бору $1,23 \cdot 10^{-3}$.

Досліджено склад бішофітового розчину ТзОВ фірми “Мінерал” м. Полтави, що розробляє бішофітові поклади Затуринської площі. Склад цих бішофітів наступний (мас.%) : $0,29 \text{ K}^+$; $7,15 \text{ Mg}^{2+}$; $0,17 \text{ Na}^+$; $20,8 \text{ Cl}^-$; $0,8 \text{ SO}_4^{2-}$; $70,79 \text{ H}_2\text{O}$. Вміст мікроелементів в розчині такий (мас.%) : міді $9,7 \cdot 10^{-5}$; марганцю $6,5 \cdot 10^{-4}$; кремнію $5,4 \cdot 10^{-3}$; алюмінію $1,2 \cdot 10^{-3}$; барію $1,11 \cdot 10^{-3}$; кальцію $1,0 \cdot 10^{-3}$; срібла $1,3 \cdot 10^{-4}$; заліза $8,1 \cdot 10^{-3}$; бору $9,2 \cdot 10^{-4}$. Домішки титану, цирконію, кобальту, нікелю, свинцю, хрому, берилію, миш’яку, галію, молібдену, германію, ванадію, ітрію, ітербію, лантану, паладію, радію, рутенію, гадолінію, цинку, стронцію, сурми, вісмуту, скандію, золота і платини не виявлено.

Інші сфери застосування бішофіту. Бішофіт ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) - унікальна сировина, широко використовується в народному господарстві. Велику потребу в бішофіті виявляє не тільки магнеєва промисловість, як зазначалося раніше, а й хімічна і будівельна. Бішофіт використовують в кольоровій і чорній металургії, в енергетичній, електротехнічній, нафтовій, нафтохімічній, кораблебудівній, поліграфічній, харчовій і легкій промисловості. В природному стані бішофітові розчини широко застосовують в лікувально-оздоровлюючих цілях і фармакології. Їх можна використовувати як в’язуче для виробництва дуже міцних будівельних матеріалів, цементу, вогнестійкого просочення матеріалів, добавки в паливо при спалюванні сірчастого мазуту, як замітник дорогих масел, для приготування загартовуючих розчинів, також для підгодівлі тварин.

Магній хлорид використовують для виготовлення цементу (наприклад, цементу Сореля: $1 \text{ мас.ч. MgCl}_2 + 2 \text{ мас.ч. MgO} + \text{вода}$) і на їх основі будівельних матеріалів. Магнезіальний цемент складається із різних оксихлоридів магнію, склад яких залежить від умов приготування і зберігання. Магнезіальний цемент – основа багатьох будівельних матеріалів. Виробництво покриття на підлогу із ксилоліту (магнезіальний цемент зі стружкою), стінних перегородок із фіброліту, що виходить дешевшим ніж сировина. Магнезіальний цемент використовується також як в’язуче в абразивній промисловості. Магній хлорид є одним із видів сировини для отримання магнезії, яку використовують в текстильній промисловості і для просочування дерев’яних конструкцій з метою надання їм вогнестійкості, використовують для виробництва дефоліанту, його розчини використовують як антифриз для попередження замерзання стрілок на залізних дорогах..

Відкриття значних запасів бішофіту на території Українті сприяло проведенню дослідно-експериментальних робіт по добуванню бішофітів і галузей його застосування. Перспективними напрямками використання бішофіту на першій стадії промислового освоєння родовищ можуть бути:

- бальнеологічне, на функціонуючих санітарно-курортних водолікувальнях Міністерства охорони здоров'я, базах відпочинку. Використання бішофіту з цією метою дозволено наказами Міністерства охорони здоров'я України;

- дослідження, проведені медінститутами Полтави, Дніпропетровська, Сімферополя, Інститутом Курортології відкривають широкі можливості використання бішофіту і препаратів на його основі в медичній практиці. Ученими і спеціалістами Дніпропетровського медичного інституту, Інституту геотехнічної механіки АН України на базі бішофіту, який містить більше 30 мікро- і макроелементів, а також ряду неорганічних сполук запропоновані та розроблені препарати для лікування, профілактики окремих найбільш поширених захворювань в активних промислових і екологічно несприятливих районах;

- розроблені і клінічно випробувані склади для пломбування зубів. Пломби володіють підвищеною міцністю і бактерицидними властивостями;

- розроблений спосіб лікування зубів, що дозволяє збільшити міцність пломб і якість пломбування ;

- розроблений і експериментально перевірений спосіб дезінтеграції каміння нирок. Спосіб дозволяє руйнувати каміння більше 3 см.

- розроблені склади на основі бішофіту:

а) для лікування гіпертонічних хвороб. Клінічні дослідження показали, що цим способом можна ефективно знизити артеріальний тиск і забезпечити довгу ремісію захворювання.

б) для лікування ішемічного захворювання серця.

- Розроблено мазь для лікування суглобів, яка зменшує запальні явища, відновлює функції суглобів, при деформуючому астеоартрозі, ревматоїднім артриті.

- Розроблені лікувально-профілактичні зубні пасти, що використовуються в комплексі лікувальних заходів при парадонтозі.

Почалося дослідження і розробляються лікарські форми препаратів на основі бішофіту для реабілітації хворих з черепно-мозковими травмами, радіаційними враженнями, різними судинними патологіями, захворювання шлунково-кишкового тракту, сечовидільної системи та інше.

На базі бішофіту розроблені руйнуючі склади твердих і дуже міцних матеріалів, гірських порід. Склади ці дозволяють руйнувати бетон, граніт, мармур без підривної дії з регулюванням процесу руйнування в часі і просторі, при від'ємних температурах.

Великотоннажною областю застосування бішофіту є виробництво магнезійних вогнетривів для металургійної промисловості. Різні сорти магній оксиду, що відрізняються за фізико-хімічними властивостями – легкістю, хімічною активністю, адсорбційними властивостями, теплопровідністю і іншими, широко використовуються в промисловості.

Дослідження з виявлення і практичного використання різних споживчих властивостей бішофіту інтенсивно продовжуються. Цьому сприяють прогнози про те, що ресурси бішофітів лише на території Полтавської і Харківської областей оцінюють ~ 4000 млн. м³. Такі великі запаси бішофіту дають право

говорити не тільки про інтенсивне використання в вітчизняній промисловості, але й про експорт їх в значних об'ємах.

4. Технологія очищення сольових розчинів від сульфатів

Вище наведена характеристика бішофітових розчинів дає змогу переконатися в тому, що дані розчини є придатні для використання в магнієвій промисловості. Вміст заліза в українських бішофітах дещо вищий, ніж в бішофітах Волгоградського родовища, але це не заважає при електролізі і додаткового очищення від заліза не потрібно. Проте наші бішофіти мають і переваги над російськими, бо в них міститься менше бору, а очистити сольовий розчин від бору важко. Єдиною проблемою, яка постає при використанні бішофітових розчинів для магнієвого виробництва є їх знесульфачення. Для виробництва металічного магнію сировина повинна містити менше 0,04 % SO_4^{2-} тоді як в українських бішофітах міститься до 2 % SO_4^{2-} . Тому нижче розглянуті можливі методи очистки сольових розчинів від сульфатів.

Переробка розчинів, що утворюються в процесі розчинення хлоридно-сульфатних і карналітових руд, здійснюється методами *кристалізації при охолодженні і наступному випарюванні*. При охолодженні сольового розчину кристалізується шеніт ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) або хлорид калію, в залежності від складу насиченого розчину. Фільтрат після відділення випарюють, щоб відділити сульфатні солі і отримати концентрований розчин хлориду магнію та карналіту.

Основні труднощі виділення сульфатних солей із сольових розчинів полягають в *кристалізації при випарюванні дрібнокристалічного каїніту*, який важко відділити від розчину. Відомо, що сульфатні солі здатні до утворення стійких пересичених розчинів. Випарювання розчинів супроводжується розвитком метастабільних рівноваг. Відомо, що чим вища температура випарювання, тим менше пересичення за сульфатами в розчині, утворена суспензія краще освітлюється і фільтрується. Але вище 91 °С в твердій фазі крім каїніту появляється дрібно дисперсний лангбейніт. Це явище небажане, бо осад лангбейніту, при переробці каїніту на сульфатні калійні добрива не розчиняється, а втрачається з глинистим шламом.

Очистка магній хлоридного розчину від домішок NaCl , KCl і сульфатів здійснюється випарюванням за температури кипіння 123-135 °С до концентрації 33 % MgCl_2 , та охолодженням до 25-50 °С. Концентрація Na^+ , K^+ понижуються до 0,2 %. Потім розчин випарюють до 38-41 % MgCl_2 за температури 127,9-155,5 °С. Після відстоювання за цієї температури протягом 5-10 годин концентрація сульфат-йонів в розчині знижується до 1,1-0,8 % за масою, за рахунок осадження дрібнодисперсного кізериту. Було проведено науково-промислові дослідження, що показували можливість отримання бішофіту, який перевищує вимоги стандарту .

Відомі способи очищення розчинів солей від сульфатів шляхом високотемпературного випарювання, з кристалізацією кізериту, лангбейніту, полігаліту і отримання висококонцентрованих розчинів MgCl_2 , що містять 1,8% сульфат-йонів. Спільним для них є труднощі відділення високодисперсних осадів від в'язких і гарячих розчинів. Тому найпрактичнішою для виділення

сульфатних солей є технологія з *отриманням каїніту*. Ця технологія освоєна на заводі калійних добрив у Калуші та в удосконаленому вигляді була запропонована для реконструкції Стебницького калійного заводу.

Для розчинів бішофіту з Ніжинської і Полтавської площ, в яких міститься до 2 % сульфат-йонів, для знесульфачення розчинів найкраще використовувати розчин кальцій хлориду. При цьому утворюється гіпс, який необхідно відділити від розчину.

Випарені магній хлоридні розчини після виділення сульфатних солей містять ще близько 2,2% сульфат-йонів. Отриманий з них карналіт може містити не більше 0,08 % сульфат-йонів. Тому розчин піддають додатковому очищенню від сульфатів. Високотемпературним випарюванням, як уже згадувалося, можна зменшити концентрацію сульфат-йонів до 0,8 %, але цей процес є досить складним. І тому розчин після виведення з них сульфатних солей калію і магнію, на заводі Калійних добрив в Калуші, піддавали знесульфачуванню розчином кальцій хлориду. Знесульфачений розчин випарюють до концентрації 18,5-19 % $MgCl_2$, відділяють викристалізовані солі, а з фільтрату, калій хлориду і відпрацьованого електроліту магнієвого виробництва готують суспензію для випарювання і отримання штучного карналіту.

Існує технологія карналіту на базі сульфатного розчину без його попередньої обробки реагентами. Суть полягає у тому, що при випарюванні такого розчину до концентрації сульфат-йону 4,0 % в тверду фазу виділяється карналіт, а сульфатні солі, як більш здатні до утворення стійких пересичених розчинів, залишаються в рідкій фазі. Промиванням карналіту на центрифугі водою чи розчином магній хлориду вдається досягнути практично повного виділення міжкристалічної рідини. Отриманий таким чином карналіт не містить домішок сульфатних солей і кальцій хлориду, що може викликати інтерес зі сторони магнієвого виробництва до цієї технології.

Література

1. Костів І.Ю. Полімінеральні калійні руди Прикарпаття. Перероблення з гідратацією лангбейніту і конверсією хлоридних калійних мінералів із мірабілітом у шеніт / І.Ю. Костів, М.І. Артус // Хімічна промисловість України. – 2011. – № 5. – С. 17-25.
2. Хацевич О.М., Костів І.Ю., Хабер М.В. Полімінеральні калійні руди Прикарпаття. Нова технологія переробки // Хімічна промисловість України. – 2005. – № – 4. – С. 3-7.
3. Хацевич О.М., Костів І.Ю. Дослідження процесу конверсії лангбейніту і кізериту з хлоридмагнієвим розчином // Вісник національного університету «Львівська політехніка». “Хімія, технологія речовин та її застосування”. – 2005. – № 536. – С. 155-160.
4. Хацевич О.М., Артус М.І., Костів І.Ю. Технологія безхлоридного калійного добрива конверсією мірабіліту з калію хлоридом у хлоридмагнієвому розчині // Хімічна промисловість України. – 2015. – № – 3. – С. 37-41.

5. Загальна хімічна технологія: Підручник / В.Т. Яворський, Т.В. Перекупко, З.О. Знак, Л.В. Савчук. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2005. – 552 с.
6. Загальна хімічна технологія: промислові хіміко-технологічні процеси: навч. посіб. / С.В. Іванов, Н.М. Манчук, П.С. Борсук. — К.: Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ-друк», 2010. — 280 с.
7. Галургия. Теория и практика. Под ред. И.Д. Соколова. - Л.: Химия, 1983.- 342 с.
8. Грабовенко В.А. Производство безхлорных калийных удобрений. – Л.: Химия, 1980. – 256 с.