

МІНЕРАЛЬНИЙ СКЛАД РУД СТЕБНИЦЬКОГО РОДОВИЩА КАЛІЙНИХ СОЛЕЙ, ТЕХНОЛОГІЇ ЗБАГАЧЕННЯ, ВІДХОДИ, ЇХ ВПЛИВ НА ДОВКІЛЛЯ ТА ШЛЯХИ ВИРІШЕННЯ ПРОБЛЕМИ

**Зенон Хевпа¹, Василь Дяків², Ігор Кицмур²,
Володимир Петришин^{2,3}**

¹ Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища
Національної академії наук, пр-т Академіка Палладіна, 34а, Київ, Україна, 03680
e-mail: zenonzxv@gmail.com

² Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Грушевського, 4,
Львів, Україна, 79005
e-mail: dyakivw@yahoo.com

³ Державна комісія України по запасах корисних копалин, вул. Генерала Алмазова, 18/7В,
Україна, Київ, 01133
e-mail: geology1982@ukr.net

Описано геологічну будову, мінеральний склад калійних руд Стебницького родовища, розчинність найпоширеніших мінералів, головні специфічні особливості вилучених з надр соляних порід, застосовані технології збагачення, хімічний склад залишку від збагачення та перспективи його використання. Установлено, що для руд Стебницького родовища притаманна неоднорідність мінерального складу, домінування переважно каїніт-лангбенітових руд, порівняно невисокий уміст у полімінеральних рудах калію (10–12 % у перерахунку на K₂O), обмежена, (погана) розчинність одного з головних калієвмісних мінералів (лангбейніту), досить значний уміст глинисто-мулисто-піскової фракції. Усі ці специфічні особливості суттєво ускладнювали застосовані технології збагачення.

Доведено, що схема реалізована на Стебницькому калійному комбінаті зі збагачення й переробки полімінеральних руд, на практиці виявилася недосконалою та вкрай неефективною, а саме з 1 тонни калійних руд, внаслідок флотаційного збагачення утворювалось 700–800 кг залишку, зокрема майже половина калію і магнію. При цьому в залишок потрапляли не тільки нерозчинний залишок глинисто-мулисто-піщаного складу, а й недорозчинені лангбейніт та полігаліт, а також галіт та ропа з високим умістом хлористого натрію і калійно-магнієвих солей. Фактично хлорид натрію в процесі збагачення потрапляв не тільки в залишок від збагачення, а й у значних кількостях потрапляв у готовий продукт «Каліймаг», що містив підвищений уміст галіту.

Тривале функціонування цієї технології призводило до утворення значних об'ємів залишку від збагачення, які призводили до пришивдшеного переповнення хвостосховища, що опосередковано стало причиною аварії та регіональної екологічної катастрофи внаслідок прориву його дамби 15 вересня 1983 р. та виливу в р. Дністер 4,5 млн м³ високонцентрованої ропи.

На підприємстві Стебницьке ГХП «Полімінерал» закладовані значні об'єми проміжних продуктів збагачення, у яких уміст калію та магнію вдвічі менший, ніж у первинних полімінеральних рудах, а також рідка фаза і твердий залишок від збагачення, які, з огляду на особливості застосованих методик збагачення, можуть бути використані для продукування протижелезних засобів, низькосортних калійно-магнієвих добрив та інших застосувань

Ключові слова: Стебницьке родовище калійних руд, геологічна будова, мінеральний склад, каїнт, лангбейніт, галіт, флотація, залишок від збагачення, хвостосховище, проблеми довкілля.

Вступ. На відміну від найбільших у світі родовищ калійних руд із переважно сільвінітовим мінеральним складом (Канада, росія, Білорусь), для Стебницького родовища калійних солей, як і для інших розвіданих покладів Передкарпатського прогину в Україні та Румунії, притаманні рудні тіла з переважанням таких калієвмісних мінералів, як каїніт, лангбейніт, полігаліт та низка інших, які отримали назву полімінеральних калійних руд сульфатного типу. Вони характеризуються дуже складним і своєрідним комплексом соляних мінералів і вельми великим умістом теригенних та глинистих мінералів (10–15 %, іноді до 25 %).

Стебницьке, як і Калуш-Голинське родовище, належить до найбільших за розвіданими запасами та розробляється вже понад 150 років. Тут розробляли, впроваджували, тривалий час застосовували найрізноманітніші способи збагачення, накопичені значні об'єми рідких та твердих відходів, проміжних продуктів збагачення, як мали й мають значний вплив на довкілля, несуть потенційну загрозу виникнення надзвичайних ситуацій регіонального та міжнародного масштабу.

Накопичені 100 років назад, калійні руди після розмелювання використовували як місцеві мінеральні калійно-магнієві добрива, а також після збагачення методом ручної рудорозборки як калійно-магнієві добрива з дещо підвищеним умістом корисних компонентів. Калійні руди цих родовищ характеризуються багатоманітністю і непостійністю мінерального складу, до якого входить понад 20 хлоридних, сульфатних і хлоридно-сульфатних мінералів. Вони відрізняються між собою не лише швидкістю розчинення і розчинністю, а й твердістю, густиною та іншими властивостями.

Глибоке збагачення та перероблення таких руд флотаційними технологіями передбачає їх подрібнення, розчинення у воді, флотаційну сепарацію від галітових відходів разом із лангбейнітовим концентратом, осадження та виведення з технологічного процесу глинисто-мулистого-піщаного матеріалу, кристалізацію калімагнезії та низку інших операцій.

Наскільки ефективною була така технологія збагачення, які в неї були недоліки, скільки утворювалося відходів та проміжних продуктів, чому переповнювалося хвостосховище та зазнало аварії, чому збагачувальна фабрика вона була виведена з експлуатації, яким був екологічний слід – визначають актуальність проведених досліджень.

Постановка проблеми. Яким є специфічні особливості мінерального складу, що зумовлює низький уміст оксиду калію, високий уміст хлориду натрію та теригенних мінералів, наявність магнію, сульфатів та мікроелементів. Наступним проблемним питанням є чинники ускладнення технології збагачення, значні втрати корисних компонентів при збагаченні й значні об'єми відходів. Основною проблемою є наявність значних об'ємів рідких та твердих відходів, а також проміжних продуктів, що мають значний вплив на довкілля та становлять потенційну загрозу для водних екосистем. Усі ці проблеми, комплексно розглянуті в цій роботі.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Цій проблемі присвячена низка публікацій П. М. Білоніжки, В. О. Дяківа, І. І. Кицмура, З. З. Хевпи [1–5]. У цих роботах розглянуто особливості мінерального складу, екологічні та геохімічні наслідки експлуатації хвостосховищ. В інших роботах В. О. Дяківа, І. І. Кицмура, З. З. Хевпи проведено ретроспективний аналіз аварії 1983 р. [4–5].

У працях В. О. Дяківа, А. М. Гайдіна, І. І. Зозулі, [6; 7] розглянуто теоретичні та прикладні аспекти функціонування хвостосховищ у районах розробки та збагачення калійних руд Передкарпаття.

У роботі [8] наведено дані розслідування причин екологічної катастрофи на Стебницькому хвостосховищі, що мала місце у вересні 1983 року, а публікації [8] доповнюють деякі аспекти цієї події.

У працях таких авторів, як Д. В. Гребенюк, Б. М. Яремчук, Л. М. Ерайзер, Л. В. Іванченко, Л. М. Кропивницька, В. М. Карпець, І. Ю. Костів, Т. В. Перекупко, О. М. Хацевич, В. Т. Яворський та ін. [9–16], висвітлено різні аспекти проблем збагачення калійних руд передкарпатських родовищ, як тих, що застосовували раніше, так і перспективних.

Водночас ми не натрапили на публікації, де висвітлено комплексні підходи аналізу мінерального, технологій збагачення, вирішення проблем промислових відходів – продуктів збагачення калійних руд.

Мета статті – проаналізувати мінеральний склад калійних руд та його змін, технологічних процесів збагачення, що застосовували в історичній ретроспективі, оцінка місць акумулювання продуктів, відходів та проміжних продуктів збагачення, окреслення шляхів вирішення проблем Стебницького ГХП «Полімінерал».

Методика досліджень – вивчення особливостей мінерального складу калійних руд, ретроспективний аналіз методів збагачення, польові дослідження рудних покладів та місць зберігання відходів, аналіз зібраних даних щодо аварійних ситуацій у межах Стебницького родовища калійних солей.

Виклад основного матеріалу. У межах Передкарпатського прогину, що простягається по території України смугою завдовжки 230 км і завширшки 25–60 км від Польщі до Румунії розвідано понад 15 родовищ калійних руд, з яких найбільшими є Стебницьке та Калуш-Голинське (рис. 1).

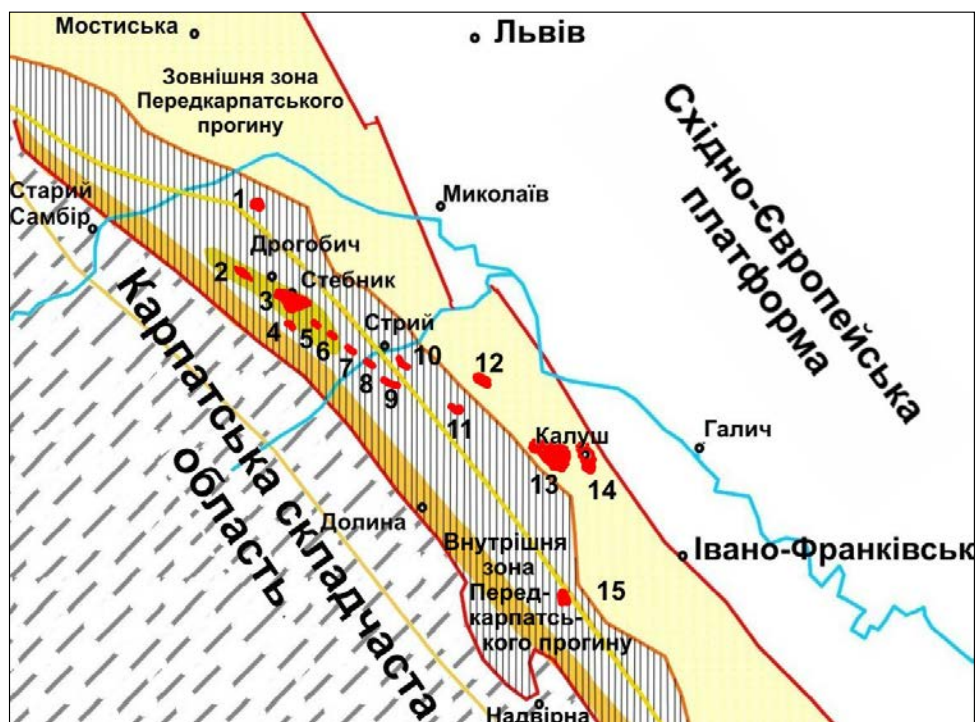


Рис. 1. Просторова локалізація родовищ калійних солей, розвіданих у межах Передкарпатського прогину: 1 – Велико-Білинське, 2 – Бориславське, 3 – Стебницьке, 4 – Помірецьке, 5 – Доброгостівське, 6 – Уличнянське, 7 – Довголуківське, 8 – Гірненське, 9 – Нинів-Смолянецьке, 10 – Моршин-Лисовицьке, 11 – Тростянецьке, 12 – Велико-Турське, 13–14 – Калуш-Голинське, 15 – Дзвиняч-Старунське

Саме ці родовища почали розробляти ще у XIX столітті. Стебницьке родовище розташоване в північно-східній частині Передкарпатського прогину в басейні р. Тисмениця в західній частині м. Стебника поблизу міст Трускавця та Дрогобича, розроблялося Стебницьким гірничо-хімічним підприємством «Полімінерал» рудниками № 1 та № 2, руди переробляли на збагачувальній фабриці, а відходи збагачення скидали пульпопроводом у хвостосховище (рис. 2).

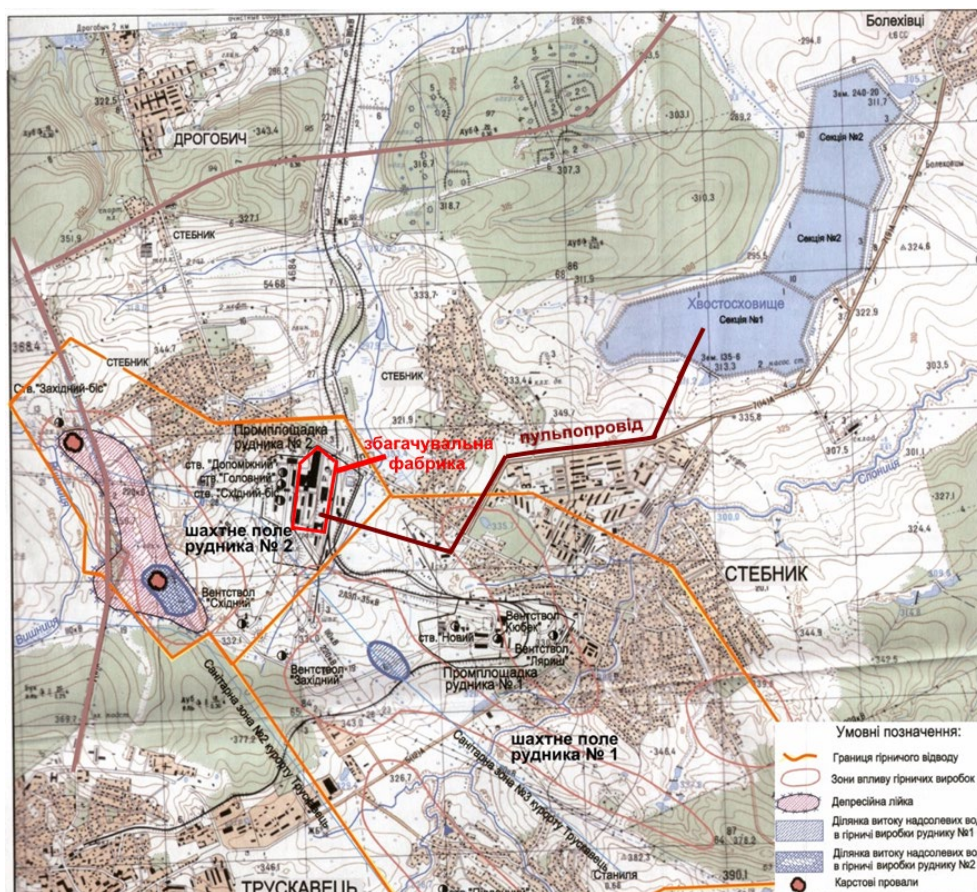


Рис. 2. Границі гірничих відводів, розташування проммайданчиків та стволів рудників № 1 та № 2, збагачувальної фабрики, пульпопроводу, хвостосховища Стебницького ГХП «Полімінерал», ділянок водопритоків, депресійних лійок, карстових провалів, відносно житлової забудови населених пунктів

Поклади приурочені до верхньоворотинської світи в межах Бориславо-Покутської зони Передкарпатського прогину, яка представлена потужною (до 1000 м) засоленою піщано-глинистою брекчією вміщувальних порід, які мають місцеву назву зубер, з пластами і лінзами калійних солей. Поклади калійних солей зім'яті в складки з локальними тектонічними розривними порушеннями та локалізовані у пластах «Зігмунд», № 2, № 7, № 9 № 13, № 15, № 16 № 19 у межах рудника № 1 та пласти «Основний», № 10, № 11 та № 14 у межах затопленого рудника № 2 (рис. 3–5).

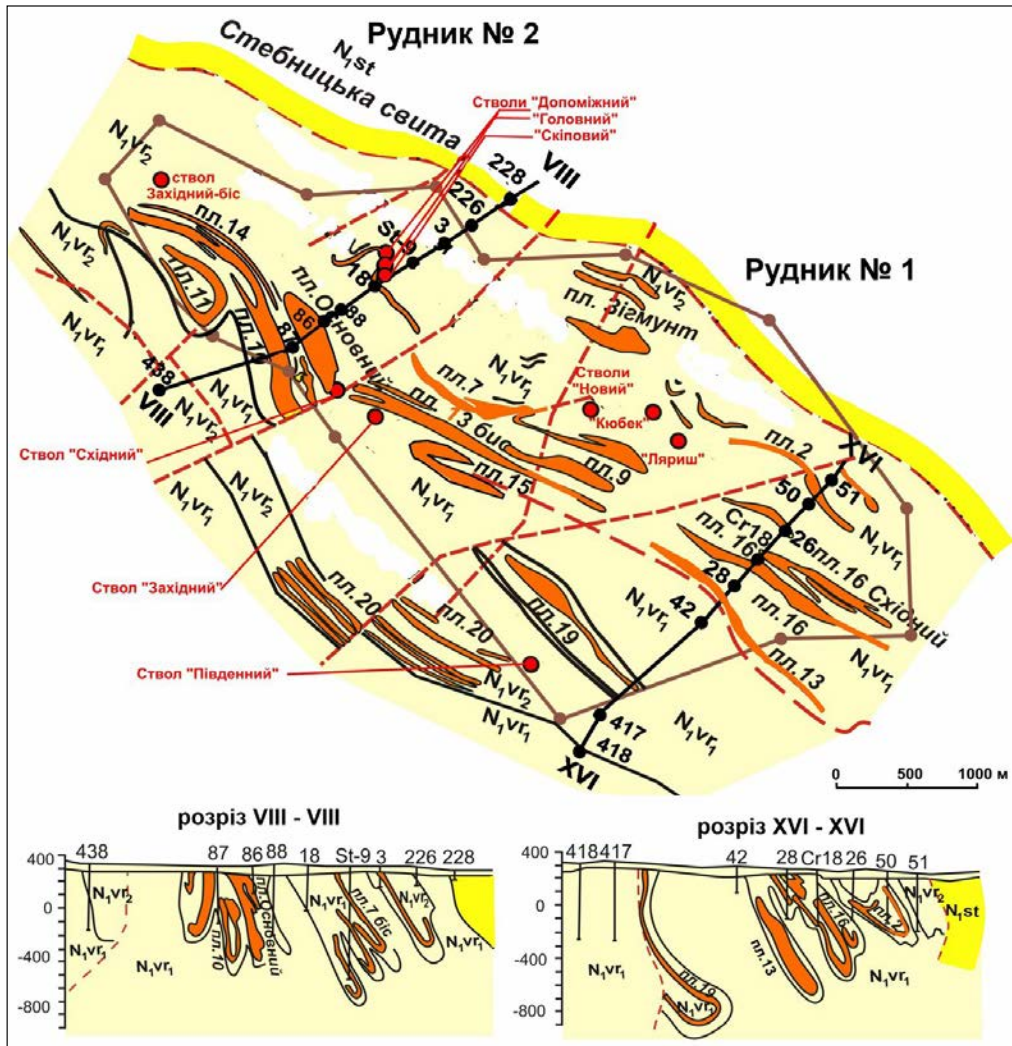


Рис. 3. Геологічна карта та розрізи Стебницького родовища калійних солей із просторовим розташуванням калійних пластів та стовбурів рудника № 1 (південно-східна частина) та рудника № 2 (північно-західна частина) – за даними Ю. Е. Кудрявцева, 1985 (фондові матеріали)

Майже по усій площі родовища верхньоворотиська свита перекрита елювіальними відкладами (безструктурними загіпсованими глинами) так званою гіпсово-глинистою шапкою (далі – ГГШ), яка утворилась унаслідок вилугування (розчинення) солей та накопичення гіпсу й глинистих мінералів над зубером та пластами калійних руд. Над калійними покладами та з глибиною вміст гіпсу зростає. Потужність ГГШ над соленосними відкладами досягає 75 м. Рельєф підови ГГШ складний. Найвищі відмітки збігаються з покладами калійних руд. Гіпсово-глиниста шапка виконує важливу протекторну функцію – від проникнення прісних вод у соленосні відклади. Вище залягають теригенні четвертинні відклади представлені суглинками, піском та різною потужністю до 25 м.

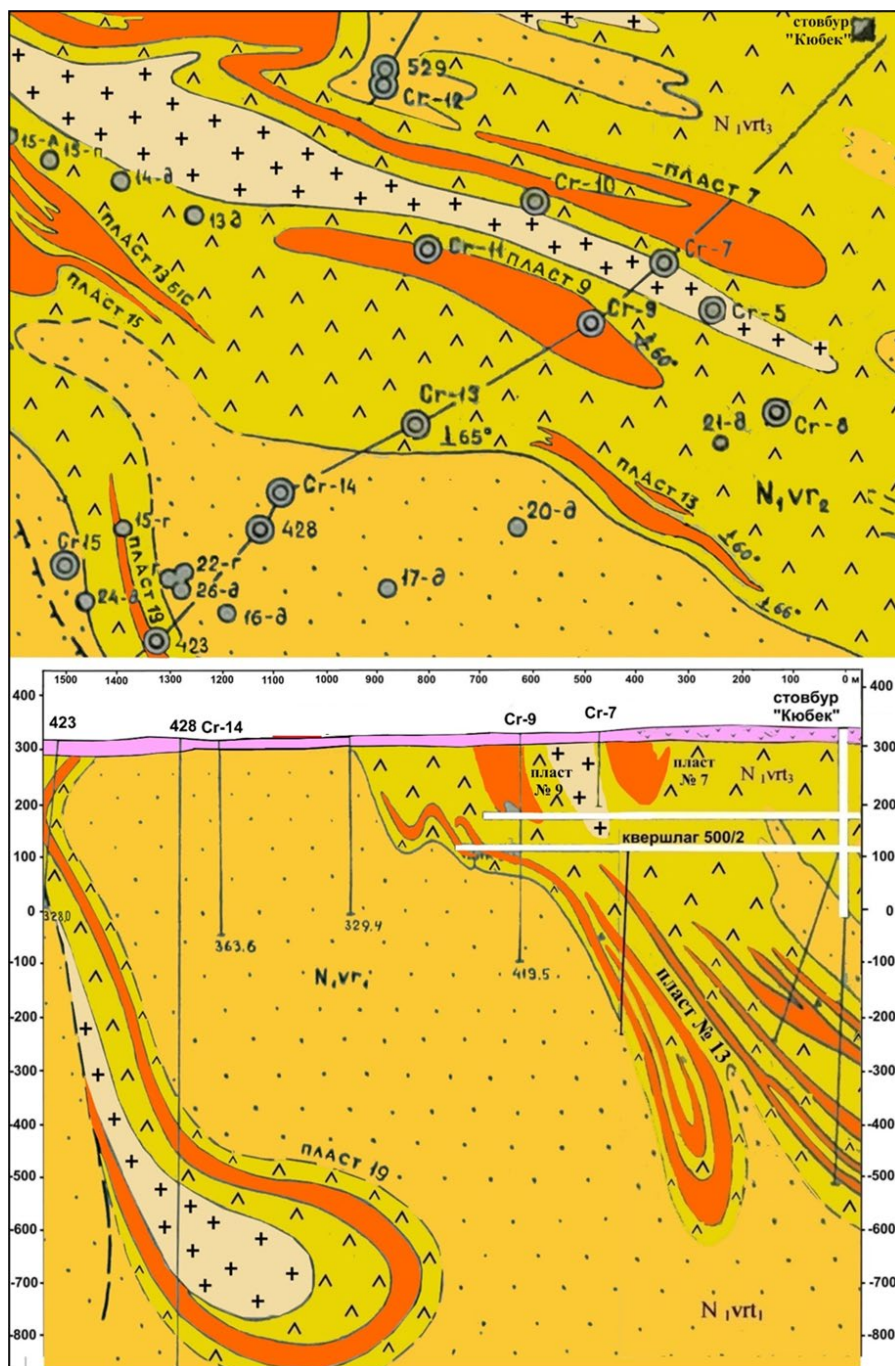


Рис. 4. Локалізація приповерхневих (№ 7 та № 9) та глибинних пластів (№ 13, № 15 та № 19) пластів на геологічній карті та розрізі південно-східної частини рудника № 1 Стебницького родовища калійних солей. Автор Ю.Е. Кудрявцев, 1985 (фондові матеріали)

За хімічним складом поклади калійних солей Стебницького родовища належать до солей сульфатного типу. Вони характеризуються дуже складним і своєрідним комплексом соляних мінералів і винятково великим умістом глинистого матеріалу (10–15 %, іноді до 25 %). Головними породами калійних солей є каїнітова, лангбейнітова, каїніт-лангбейнітова і полімінеральна. У них найбільше поширені каїніт – $KMg[Cl, SO_4] \cdot 3H_2O$ лангбейніт – $K_2Mg_2(SO_4)_3$, меншою мірою полігаліт – $K_2MgCa_2[SO_4] \cdot 2H_2O$, кізерит – $MgSO_4 \cdot H_2O$, сільвін, карналіт – $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$, шеніт – $K_2Mg[SO_4]_2 \cdot 6H_2O$, леоніт – $K_2Mg[SO_4] \cdot 4H_2O$, астраханіт $Na_2Mg[SO_4] \cdot 4H_2O$, ангідрит, рідко трапляються вантгофіт – $Na_6Mg[SO_4]_4$, левейт $Na_2Mg[SO_4]_2 \cdot 2,5H_2O$. Невід’ємною складовою частиною всіх калійвмісних соляних порід є галіт. У зонах гіпергенезу соляних відкладів утворюються гіпс, калушит (сингеніт) $K_2Ca[SO_4]_2 \cdot H_2O$, мірабіліт та ін.

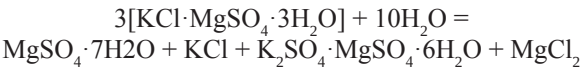
Важливу роль у складі калійних порід відіграє глинистий та алевритово-піщаний теригенний матеріал, який також треба зачислити до основних породотворних компонентів і який часто описується під загальним терміном «нерозчинний залишок». З мінералогічного боку, у «нерозчинному залишку» домінують кварц, хлорит та гідрослюда, з підпорядкованим значенням польового шпату, кальциту й доломіту [1]. Мінеральний склад затоплених на сьогоднішній день ділянок пластів, на 3–4 горизонтах, у межах рудника № 2 наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Мінеральний склад калійної руди 3-4 горизонтів рудника № 2 (у мас. %)

№ з/п	Компоненти	Пласт Основний	Нижня лінза пласта Основний	Пласт № 10-Пд-Сх	Пласт № 10-Пн-Зх	Пласт № 11	Пласт № 14	Середнє по 3-4 горизонтах
1	галіт	35,4	36,4	33,4	32,8	29,0	37,3	35,9
2	каїніт	26,0	32,5	31,3	41,6	40,0	23,0	29,4
3	лангбейніт	14,0	8,9	4,0	2,6	0	11,5	10,6
4	полігаліт	9,2	8,1	9,0	6,1	6,1	7,9	8,6
5	кізерит	2,3	1,5	4,5	0,4	0,4	0	0,5
6	епсоміт	0	0	0	1,4	1,4	3,4	0
7	сільвін	0,8	0,5	2,1	0,7	0,7	1,6	0,6
8	карналіт	0,1	0	0,5	0	0,3	0,3	0,2
9	ангідрит	0	0	0	0	2,9	0	0
10	нерозчинний залишок	15,3	12,4	15,6	14,9	20,2	12,4	14,3

Як видно з наведених даних, основними мінералами усіх рудних тіл є галіт та каїніт. Це не випадково, оскільки відповідно до теорії галогенезу це зумовлено добре вивченим процесом евопаризації древніх ізольованих морських лагун. Каїніт є найпоширенішим калійним та магнієвим мінералом полімінеральних руд. Це мінерал утворюється за температури вище 13 °С, у формульній одиниці містить три молекули води та існує до температури 76–83 °С. Нижче від 13 °С відбувається конверсія каїніту з утворенням шеніту, епсоміту і сільвіну за реакцією:



Каїніт – перший калійний мінерал, виявлений у Прикарпатті. У 1868 р. О. Хінгенау (O. Hingenau) повідомив, що власне каїнітові порода в Калуші була відкрита Бенедиктом

Маргулісом, який установив, що каїніт у родовищі переважає над сильвіном. Каїнітова порода найбільш поширена серед калійних порід Прикарпаття, є досить однотипною, переважно дрібнозернистою і має сірувато-жовтий, голубувато-жовтий, рідше червонувато-жовтий кольори. До її складу входять здебільшого галіт і каїніт з незначною домішкою полігаліту (3–10 %) та глинисто-мулисто-піщаного матеріалу (6–25 %). Залежно від кількісного співвідношення основних компонентів галіту і каїніту виокремлюють дві основні групи каїнітових порід: власне каїнітові (вміст галіту 20–40 %, каїніту 35–60 %) і каїніт-галітова (вміст галіту 40–50 %, каїніту 20–35 %). Але макроструктурно ці дві породи за текстурними й структурними особливостями суттєво не відрізняються одна від одної.

За розчинністю у воді умовно всі мінерали полімінеральних руд родовищ Передкарпатського прогину можна розділити на 3 групи:

1) легкорозчинні (сильвін, каїніт, епсоміт, шеніт, леоніт, карналіт, астраханіт, глазерит, бішофіт, галіт);

2) важкорозчинні (лангбейніт, кізерит);

3) майже нерозчинні (полігаліт, ангідрит, сингеніт, гіпс).

Головними специфічними особливостями полімінеральних калійних руд Стебницького, Калуш-Голинського та інших родовищ Передкарпатського прогину є:

1) неоднорідність мінерального складу;

2) домінування переважно каїніт-лангбейнітового мінерального складу;

3) порівняно невисокий вміст у полімінеральних рудах калію (10–12 % у перерахунку на K_2O);

4) обмежена (погана) розчинність одного з головних калієвмісних мінералів (лангбейніту);

5) досить значний вміст глинисто-мулисто-піскової фракції.

Усі ці специфічні особливості суттєво ускладнюють технологію збагачення полімінеральних калійних руд Стебницького, Калуш-Голинського та інших родовищ Передкарпатського прогину.

Видобування калійних руд у руднику № 2 Стебницького родовища камерним способом (камерною системою).

Калійні руди Стебницького родовища розробляються понад 100 років, і від початку їх видобутку пробували застосувати різні способи збагачення. Зокрема, у 1920-ті роки калійні руди після розмелювання використовували як місцеві мінеральні калійно-магнієві добрива, а також після збагачення методом ручної рудорозборки як калійно-магнієві добрива з дещо підвищеним вмістом корисних компонентів.

Ручне сортування (рудорозбірка) є методом збагачення, за якого використовується різниця в зовнішніх ознаках (колір, блиск, форма) мінералів. Наприклад, у полімінеральних калійних рудах, галіт переважно білий, нерозчинний залишок зазвичай сірий, а корисні мінерали можуть бути червоного, рожевого, синього, строкатого кольорів. Роздробивши таку руду до певної фракції та завантаживши їх на сортувальний конвеєр, робітникам можна вибрати шматки білого кольору (галітові) та сірого забарвлення (глинисто-мулисто-піщані) уламки. Як наслідок, залишок містив більший вміст корисних компонентів, а саме калію та магнію і менший вміст токсичних для ґрунту і рослин та баластних компонентів. Рудорозбірка здійснюється при крупності подрібнених уламків 10–300 мм і проводиться на спеціальних майданчиках та стрічкових конвеєрах. Продукт, який отримували в такий спосіб як мінеральне добриво, отримав назву «Каїніт збагачений» або «Каїніт Стебницький» (рис. 5.).

Цей метод досить дорогий і низькопродуктивний, а також не дає якісних добрив. Як наслідок, у пізніші роки його не застосовували.

Глибоке збагачення та перероблення таких руд згідно зі стандартними флотаційними та галургійними технологіями передбачає їх подрібнення, розчинення у воді, флотаційну сепарацію від галітових відходів разом із лангбейнітовим концентратом, осадження та виведення з технологічного процесу глинисто-мулистого-піщаного матеріалу, кристалізацію калімагнезії та низку інших операцій.

Технологічна схема переробки калійно-магнієвих руд з доміантним каїніт-лангбейнітовим складом Стебницького та Калуш-Голинського родовищ розробляли у Всесоюзному науково-дослідному інституті галургії (далі – ВНДІГ), рф. Для Стебницького родовища як основний був обраний флотаційний метод збагачення та переробки полімінеральних калійних руд.

Збагачувальна фабрика у Стебнику була запроєктована на перероблення полімінеральних калійних руд методом флотації, продуктивність від 1100 тис. тонн калійних добрив «Калімаг» на рік з умістом 19 % K_2O , при переробці 2500 тис. видобутих калійних руд із пересічним умістом 10–12 % K_2O каїніт-лангбейнітового складу (рис. 6. та 7).



Рис. 5. Рекламний плакат «Каїніту Стебницького» в 1930-ті роки



Рис. 6. Стебницький калійний комбінат у 1978 р.: вгорі – вивіска, внизу – загальний вигляд, де на дальньому плані – рудник № 2, на ближньому – залізниця, між ними – збагачувальна фабрика



Рис. 7. Головний корпус збагачувальної фабрики Стебницького калійного комбінату (на дальньому плані) з критими конвеєрами для подачі руди з рудника № 2 (ближній план) – вгорі та внизу: у різних ракурсах

Технологічна схема отримання продукту – калієво-магнієвого мінерального добрива «Калімаг» з умістом 19 % K_2O , розроблена Всесоюзним науково-дослідним Інститутом галургії та зводиться до таких операцій (рис. 8):

- 1) подрібнення руди, що надходить з рудника № 2 (рис. 9);
- 2) розчинення розчинних мінералів у гарячій воді та знешламлення (осадження) нерозчинного залишку з подрібненої руди (рис. 10);
- 3) флотація знешламленої руди із використанням як флотаційних реагентів жирних кислот, соляно-кислих амінів та поліакриламідного коагулянту, додавання якого осаджувало глинисті частинки (рис. 11);
- 4) центрифугування продуктів флотації, відокремлення від осаду висвітленої висококонцентрованої ропи, її згущення та кристалізація з неї готового продукту – калій-магnezії (рис. 12);
- 5) для підвищення вилучення K_2O при збагаченні передбачалося протиточне промивання мулів з підігрівом і вакуум-кристалізація міцного щолоку (високонцентрованої ропи);

6) транспортування відходів збагачення зі збагачувальної фабрики по трубопроводу у хвостосховище площею 125 га, яке розміщене в північно-східній околиці м. Стебник біля р. Солониця, правого допливу р. Тисмениця (рис. 13);

7) висушування в печах киплячого шару колективного концентрату після флотації та вакуум-кристалізаційного осадження (рис. 14);

8) завантаження готової продукції у залізничні вагони за допомогою силосів (рис. 15).

Обладнання, яке використовували на збагачувальній фабриці у Стебнику, показано на рис. 8–15.

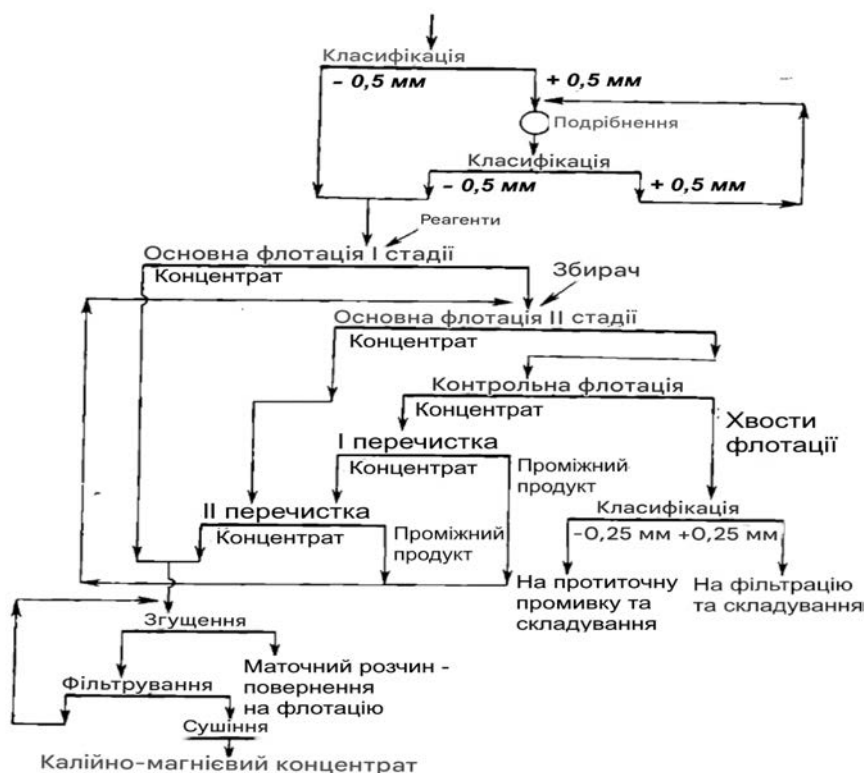


Рис. 8. Технологічна схема флотаційного збагачення полімінеральних калійних руд Стебницького родовища

При розробці вихідних даних та проектуванні розглядався і гравітаційний метод флотації полімінеральних руд Стебницького родовища, який мав ґрунтуватися на різниці в густині окремих мінералів. Розмелену руду мали поміщати у важкі рідини з проміжними значенням щільності, де більш легкі частки спливають, а важкі опускаються. Розділення можна було прискорити в гідроциклонах. Для приготування важких суспензій планувалося використовувати тонкоздрібнені суспензії мінералів з високою щільністю – магнетиту ($4,9 \dots 5,2 \text{ г/см}^3$), бариту ($4,3 \dots 4,6 \text{ г/см}^3$), піриту ($4,9 \dots 5,2 \text{ г/см}^3$). Однак такий підхід виявився невдалим та мав обмежене застосування через малу різницю в густині соляних мінералів Стебницького родовища і міг використатися, наприклад, лише для попереднього



Рис. 9. Подрібнення руди, що надходила на збагачувальну фабрику з рудника № 2



Рис. 10. Розчинення та знешамлення подрібненої руди в гарячій воді на збагачувальній фабриці

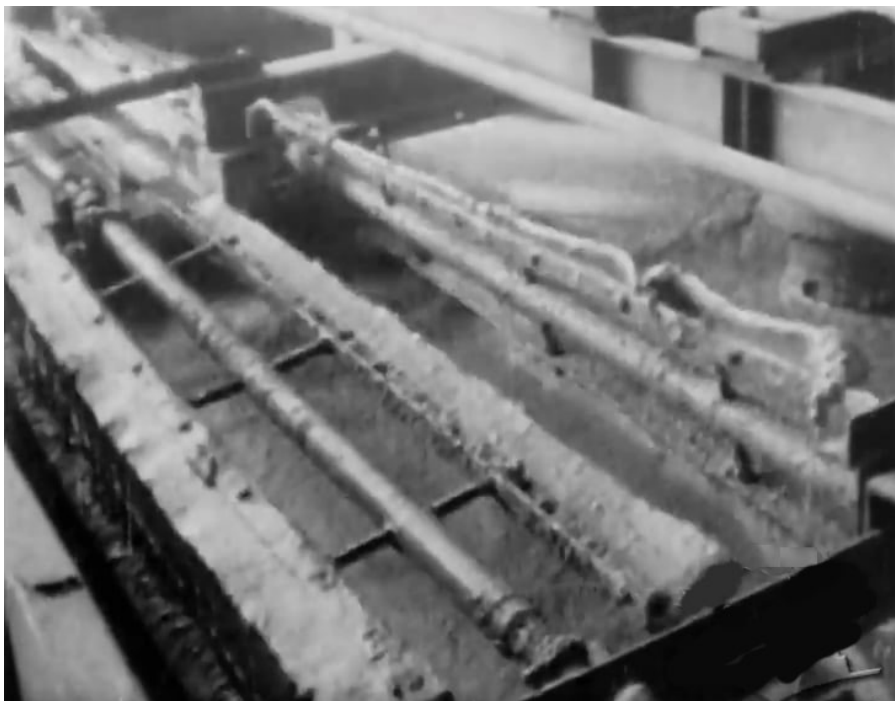


Рис. 11. Флотація знешламленої руди з використанням як флотаційних реагентів жирних кислот, солянокислих амінів та поліакриламідного коагулянту



Рис. 12. Центрифугування продуктів флотації, відокремлені від осаду висвітленої висококонцентрованої ропи, її згущення та кристалізація готового продукту – калій-магnezії



Рис. 13. Хвостосховище Стебницького калійного комбінату, на яке транспортувалися відходи збагачення: угорі – хвостосховище в 1983 р., внизу – космознімок хвостосховища станом на 2016 р.

збагачення бідних сильвінітових руд унаслідок відділення сильвіну ($1,98 \text{ г/см}^3$) від галіту ($2,11 \text{ г/см}^3$) і, як наслідок, цей метод навіть не застосовувався.

Збагачувальна фабрика у Стебнику побудована в 1966–1967 рр., переробляла калійні руди видобуті на руднику № 2, випускала калійно-магнієве мінеральне добриво (калій-магnezію) з умістом K_2O близько 17–18 %. Залишок від збагачення - глино-сольову суміш накопичували у хвостосховищі, його хімічний склад у межах секції № 1 на різних глибинах наведено в таблиці 2.

Як видно з таблиці 2, крім невилучених калію та магнію в досить значних кількостях, у залишку від збагачення міститься хлор, сульфати, натрій та кальцій. Такий склад дає змогу зарахувати хвости флотації до проміжних продуктів збагачення, які потенційно



Рис. 14. Висушування колективного концентрату після флотації та вакуум-кристалізаційного осадження



Рис. 15. Завантаження готової продукції в залізничні вагони за допомогою силосів

можуть бути використані для продукування протиожележних засобів, низькосортних калійно-магнієвих добрив та інших застосувань.

Приведені дані дають підстави стверджувати, що схема реалізована на Стебницькому калійному комбінаті зі збагачення й переробки полімінеральних руд, рекомендована ВНДІГ, м. Ленінград, і прийнята в проєктному завданні реалізованим Науково-дослідним і проєктним Інститутом гірничо-хімічної сировини (м. Львів), на практиці виявилася недосконалою та вкрай неефективною, а саме з 1 тонни калійних руд, внаслідок флотаційного збагачення утворювалося 700–800 кг залишку, зокрема майже половина калію і магнію.

Таблиця 2

Хімічний склад твердої фракції хвостів – залишку від збагачення у мас. %

Глибина відбору, м	MgSO ₄	CaSO ₄	Na ₂ SO ₄	KCl	NaCl	Нерозчинний осад	H ₂ O
1	3,3	13,2	12,1	4,6	4,9	57,1	5,4
2	2,7	12,9	11,3	8,7	28,2	34,3	3,4
3	0,6	10,9	3,9	3,9	20,5	44,2	17,0
4	1,2	9,8	6,5	4,9	41,8	25,0	12,0
5	3,3	13,2	12,1	4,6	4,8	57,1	5,4
6	2,7	12,9	11,3	8,7	28,2	34,3	3,4
7	3,0	7,8	4,9	4,0	8,5	58,0	15,1
8	4,3	7,5	7,1	4,9	26,9	32,2	15,0

При цьому в залишок потрапляли не тільки нерозчинний залишок глинисто-мулистого складу, а й недорозчинені лангбейніт та полігаліт, а також галіт та ропа з високим вмістом хлористого натрію і калійно-магнієвих солей. Фактично хлорид натрію в процесі збагачення потрапляв не тільки в залишок від збагачення, а й у значних кількостях потрапляв у готовий продукт «Каліймаг», що містив підвищений вміст галіту.

Тривале функціонування цієї технології призводило до утворення значних об'ємів залишку від збагачення, які призводили до пришвидшеного переповнення хвостосховища, що опосередковано стало причиною аварії та регіональної екологічної катастрофи, внаслідок прориву його дамби 15 вересня 1983 р. та виливу в р. Дністер 4,5 млн м³ висококонцентрованої ропи.

Крім того, для процесу збагачення були притаманні значні енергетичні затрати, а побічним наслідком температурного та реагентного (кислотного) впливу на хлоридні солі стало забруднення атмосферного повітря хлором.

Флотація ґрунтується на різній змочуваності калійних і некалійних мінералів, вимагає дорогих і дефіцитних флотореагентів, зокрема жирних кислот і, як наслідок, цей метод досить чутливий до вмісту в руді дрібнодисперсних глинистих домішок, що мають велику адсорбційну ємність коагулянту – поліакриламід. Це приводить до підвищеної витрати флотореагентів і погіршує ефективність флотації. Жирні кислоти та інші флотореагенти не тільки втрачаються безповоротно, а й забруднюють кінцеві продукти. Це унеможливає використання хлориду натрію в харчовій промисловості, а отже, неможливе й комплексне, безвідходне перероблення руди. Тому флотаційний метод, затверджений як основне технічне рішення для Стебницької фабрики, не виправдав себе переважно через надзвичайно великий вміст глинисто-мулистого-піскової фракції в полімінеральних рудах Стебницького родовища. До того ж калійні мінерали мають різні поверхневі властивості і їх важко виділяти одночасно. Тому коефіцієнт витягу сульфатних мінералів не перевищував 50 %.

Для Стебницької збагачувальної фабрики, після її зупинки в 1983 році на реконструкцію, була розроблена технологія перероблення руди галургійним методом з попередньою її гідратацією (шенітизацією) з метою поліпшення розчинності й підвищення коефіцієнта витягу калію до 70...80 %. Однак показники вихідних даних не були підтверджені при реальній роботі фабрики, оскільки реконструкція так і не була здійснена.

Через аварію хвостосховища 15 вересня 1983 року об'єми видобутку та збагачення скоротили, а в 1988 році через низьку ефективність, високу енергоємність, значний відсоток втрат (40–50 %) корисних компонентів, переповнення хвостосховища її робота

повністю припинена й виведена з експлуатації в очікування на реконструкцію, яка через економічні проблеми так і не відбулася.

На підприємстві Стебницьке ГХП «Полімінерал» заскладовані значні об'єми проміжних продуктів збагачення, у яких уміст калію та магнію вдвічі менший, ніж у первинних полімінеральних рудах, а також рідка фаза і твердий залишок від збагачення, які, з огляду на особливості застосованих методик збагачення, можуть бути використані для продукування протижелезних засобів, низькосортних калійно-магнієвих добрив та інших застосувань.

Висновки. За результатами проведених досліджень можна зробити такі висновки:

1. Схема флотаційного реалізована на Стебницькому калійному комбінаті зі збагачення і переробки полімінеральних руд, рекомендована ВНДІГ, і прийнята та реалізована на практиці виявилася недосконалою та вкрай неефективною.

2. Із тонни калійних руд унаслідок флотаційного збагачення утворювалося 700–800 кг залишку, зокрема майже половина калію і магнію, у залишок від збагачення потрапляли не тільки нерозчинний осад глинисто-мулисто-піщаного складу, а й недорозчинені лангбейніт та полігаліт, а також галіт і ропа з високим умістом хлористого натрію та калійно-магнієвих солей.

3. Готовий продукт «Каліймаг» містив підвищений уміст галіту, а хлорид натрію в значних об'ємах ішов у залишок від збагачення, утворювалися значні об'єми цього продукту, які призводили до пришвидшеного переповнення хвостосховища, що опосередковано стало причиною аварії та регіональної екологічної катастрофи, унаслідок прориву його дамби 15 вересня 1983 р. та виливу в р. Дністер 4,5 млн м³ висококонцентрованої ропи.

4. Для процесу збагачення були притаманні значні енергетичні затрати.

5. Побічним наслідком температурного та реагентного (кислотного) впливу на хлоридні солі стало забруднення атмосферного повітря хлором.

6. Флотаційний метод вимагає дорогих і дефіцитних флотореагентів, зокрема жирних кислот, і, як наслідок, цей метод досить чутливий до вмісту в руді дрібнодисперсних глинистих домішок. Це приводить до підвищеної витрати флотореагентів і погіршує ефективність флотації. Жирні кислоти та інші флотореагенти не тільки втрачаються безповоротно, а й забруднюють кінцеві продукти. Це внаслідок використання хлориду натрію в харчовій промисловості, а отже, неможливе й комплексне, безвідходне перероблення руди. Тому флотаційний метод, затверджений як основне технічне рішення для Стебницької фабрики, не виправдав себе переважно через надзвичайно великий уміст глинисто-мулисто-піскової фракції в полімінеральних рудах Стебницького родовища. До того ж калійні мінерали мають різні поверхневі властивості і їх важко виділяти одночасно. Тому коефіцієнт витягу сульфатних мінералів не перевищував 50 %.

7. Для Стебницької збагачувальної фабрики, після її зупинки в 1983 році на реконструкцію, була розроблена технологія перероблення руди галургійним методом з попередньою її гідратацією (шенітизацією) з метою поліпшення розчинності і підвищення коефіцієнта витягу калію до 70...80 %. Однак показники вихідних даних не були підтверджені при реальній роботі фабрики, оскільки реконструкція так і не була здійснена.

8. На підприємстві Стебницьке ГХП «Полімінерал» заскладовані значні об'єми проміжних продуктів збагачення, у яких уміст калію та магнію вдвічі менший, ніж у первинних полімінеральних рудах, а також рідка фаза і твердий залишок від збагачення, які, з огляду на особливості застосованих методик переробки, можуть бути використані для продукування протижелезних засобів, низькосортних калійно-магнієвих добрив та інших застосувань.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Білоніжка П. Хімічний та мінеральний склад відходів збагачення калійних руд Стебницького родовища та їхній вплив на довкілля / П. Білоніжка, В. Дяків. *Вісник Львівського ун-ту. Серія геол.* 2009. Вип. 23. С. 162–174. URL: <http://publications.lnu.edu.ua/bulletins/index.php/geology/article/view/3452>
2. Білоніжка П., Дяків В. Стебницьке родовище калійних солей: розроблення, відходи збагачення руд, проблеми охорони довкілля Праці наукового товариства ім. Шевченка. Т. XXX. Геологічний збірник. Львів., 2012. С. 199–209.
3. Дяків В., Кицмур І. Природно-техногенні причини та еколого-геохімічні наслідки гідродинамічної аварії 15 вересня 1983 р. на Стебницькому хвостосховищі. *Вісник Львівського ун-ту. Серія геол.* 2016. Вип. 30. С. 106–124. URL: <https://geology.lnu.edu.ua/wp-content/uploads/2022/01/10-pp106-124.pdf>
4. Кицмур І. І., Дяків В. О. Ретроспективний геоecологічний аналіз гідродинамічної аварії 15 вересня 1983 р. на Стебницькому хвостосховищі та геохімічних наслідків катастрофічного виливу розсолів у басейн верхнього Дністра. Матеріали Третьої наук.-практ. конференції «Надрокористування в Україні. Перспективи інвестування». Трускавець, 4–7 жовтня 2016 р. ДСГІН України, ДКЗ України. Київ, 2016. С. 297–302.
5. Хевпа З., Кицмур І., Дяків В. Хвостосховище Стебницького ГХП «Полімінерал»: сучасний стан, шляхи покращення стану довкілля та забезпечення екологічної безпеки. *Вісник Львівського університету. Серія геологічна.* 2023. Вип. 37. С. 56–71. URL: <https://journals.lnu.lviv.ua/index.php/geology/article/view/368/346>
6. Гайдін А. М., Дяків В. О., Зозуля І. І. Розсоли в затоплених калійних рудниках Передкарпаття. *Хімічна промисловість України.* 2012. № 3 (110). С. 32–38.
7. Семчук Я. М. Вивчення міграції високомінералізованих розсолів у районі хвостосховища Калуського виробничого об'єднання «Хлорвініл» на фізичній моделі. Удосконалення технології видобутку та переробки калійних руд Прикарпаття: Збірник. Черкаси : ОН ТЕХІМ, № 952ХІІ-Д84, 1985. С. 86–95.
8. Шестопалов В. М., Лисиченко Г. В. та ін. Висновок щодо комплексних геолого-гідрогеологічних, інженерно-геологічних та гідротехнічних досліджень ділянки руйнування дамби секції № 2 хвостосховища Стебниківського калійного заводу. *Тимчасова комісія АН УРСР.* Київ, 1984. 137 с.
9. Гребенюк Д. В., Яремчук Б. М. Технологічні схеми переробки полімінеральних калійних руд Прикарпаття. *Хімічна промисловість України.* 1995. № 2. С. 41–45.
10. Ерайзер Л. М., Іванченко Л. В. Перероблення полімінеральних руд Прикарпаття в калійні добрива методом сульфатного вилуговування: [монографія]. Одеса : Екологія, 2015. 136 с.
11. Кропивницька Л. М. Одержання лангбейнітового концентрату з галіто-лангбейнітового залишку калійних руд Прикарпаття : дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01. Львів, 2002. 130 с.
12. Карпець М. В., Костів І. Ю. Полімінеральні калійні руди Прикарпаття. Перероблення з розчиненням у воді. *Хімічна промисловість України.* 2007. № 2. С. 29–32.
13. Перекупко Т. В. Розчинення лангбейнітового концентрату у водних розчинах хлоридної кислоти з наступним переробленням їх у шеніт. *Хімічна промисловість України.* 2005. № 6. С. 3–7.
14. Хацевич О. М., Костів І. Ю., Хабер М. В. Полімінеральні калійні руди Прикарпаття. Нова технологія переробки. *Хімічна промисловість України.* 2005. № 4. С. 3–7.
15. Яворський В. Т., Перекупко Т. В., Кропивницька Л. М. Нова технологія переробки галіто-лангбейнітового залишку виробництв калійних добрив. *Хімічна промисловість України.* 2002. № 2. С. 3–8.
16. Яремчук Б. М., Варивода З. В. Деякі нові підходи до переробки полімінеральних калійних руд Прикарпаття. *Хімічна промисловість України.* 1995. № 2. С. 45–49.

REFERENCES

1. Bilonizhka, P. (2009). Khimichnyy ta mineral'nyy sklad vidkhodiv zbahachennya kaliynykh rud Stebnyts'koho rodovyshcha ta yikhniy vplyv na dovkillya [Chemical and mineral composition of potash ore enrichment wastes of the Stebnytsky deposit and their impact on the environment] / P. Bilonizhka, V. Dyakiv. *Visnyk L'viv's'koho un-tu. Seriya heol.* Vyp. 23. S. 162–174. Retrieved from: <http://publications.lnu.edu.ua/bulletins/index.php/geology/article/view/3452>
2. Bilonizhka, P. (2012). Stebnyts'ke rodovyshche kaliynykh soley: rozroblennya, vidkhody zbahachennya rud, problemy okhorony dovkillya [Stebnytsky deposit of potash salts: development, ore enrichment wastes, environmental protection problems] / P. Bilonizhka, V. Dyakiv. *Pratsi naukovoho tovarystva im. Shevchenka. T. KHKHKH. Heolohichnyy zbirnyk. L'viv.* S. 199–209.
3. Dyakiv, V. (2016). Pryrodno-tekhnohenni prychyny ta ekoloho-heokhimichni naslidky hidrodynamichnoyi avariyi 15 veresnya 1983 r. na Ctebnyts'komu khvostoskhovyshchi [Natural and man-made causes and ecological and geochemical consequences of the hydrodynamic accident of September 15, 1983 at the Stebnytsky tailings dam] / V. Dyakiv, I. Kytsmur. *Visnyk L'viv's'koho un-tu. Seriya heol.* Vyp. 30. S. 106–124. Retrieved from: <https://geology.lnu.edu.ua/wp-content/uploads/2022/01/10-pp106-124.pdf>
4. Kytsmur, I.I. (2016). Retrospektyvnyy heoekolohichnyy analiz hidrodynamichnoyi avariyi 15 veresnya 1983 r. na Stebnyts'komu khvostoskhovyshchi ta heokhimichnykh naslidkiv katastrofichnoho vylyvu rozsoliv u baseyn verkh'n'oho Dnistra [Retrospective geoecological analysis of the hydrodynamic accident of September 15, 1983 at the Stebnytsky tailings dam and geochemical consequences of the catastrophic release of brines into the upper Dniester basin] / I.I. Kytsmur, V.O. Dyakiv. *Materialy Tret'oyi nauk.-prakt. konferentsiyi «Nadrokorystuvannya v Ukraini. Perspektyvy investuvannya». Truskavets', 4-7 zhovtnya 2016 r. – DS·HiN Ukrainy, DKZ Ukrainy.* Kyiv, S. 297–302.
5. Khevpа, Z. (2023). Khvostoskhovyshche Stebnyts'koho HKHP «Polimineral»: suchasnyy stan, shlyakhy pokrashchennya stanu dovkillya ta zabezpechennya ekolohichnoyi bezpeky [Stebnytsky tailings dam of the Polymineal Coal and Petroleum Production Plant: current state, ways to improve the environment and ensure environmental safety] / Z. Khevpа, I. Kytsmur, V. Dyakiv. *Visnyk L'viv's'koho universytetu. Seriya heolohichna.* Vyp. 37. S. 56–71. Rezhym dostupu v merezhi Internet: Retrieved from: <https://journals.lnu.lviv.ua/index.php/geology/article/view/368/346>
6. Haydin, A.M., Dyakiv, V. O., Zozulya, I.I. (2012). Rozsoly v zatoplenykh kaliynykh rudnykakh Peredkarpattya [Brine in flooded potash mines of the Precarpathian region. Chemical Industry of Ukraine]. *Khimichna promyslovist' Ukrainy.* № 3 (110). C.32–38.
7. Semchuk, Ya.M. (1985). Vyvchennia mihratsii vysokomineralizovanykh rozsoliv u raioni khvostoskhovyshcha Kaluskoho vyrobnychoho obiednannia «Khlorvinil» na fizychnii modeli [Study of migration of highly mineralized brines in the area of the tailings of the Kalush production association "Chlorvinil" using a physical model]. *Udoskonalennia tekhnolohii vydobutku ta pererobky kaliynykh rud Prykarpattia: Zbirnyk.* Cherkasy: ON TEKhIM, № 952XII-D84, S. 86–95.
8. Shestopalov, V.M., Lysychenko, H.V. (1984). ta in. Vysnovok shchodo kompleksnykh heoloho-hidroheolohichnykh, inzhenerno-heolohichnykh ta hidrotekhnichnykh doslidzhen' dilyanky ruynuvannya damby sektsiyi № 2 khvostoskhovyshcha Stebnykivs'koho kaliynoho zavodu [Conclusion on comprehensive geological-hydrogeological, engineering-geological and hydraulic engineering studies of the dam collapse area of section No. 2 of the tailings dam of the Stebnyky Potash Plant]. *Tymchasova komisiya AN URSR. K.,* 137 s.
9. Hrebenyuk, D.V. (1995). Tekhnolohichni skhemy pererobky polimineral'nykh kaliynykh rud Prykarpattya [Technological schemes for the processing of polymineal potash ores of the

- Carpathian region]/D.V. Hrebenyuk, B.M. Yaremchuk. *Khimichna promyslovist' Ukrayiny*. № 2. S. 41–45.
10. Erayzer, L. M. (2015). Pereroblennya polimineral'nykh rud Prykarpattya v kaliyni dobryva metodom sul'fatnoho vyluhovuvannya [Processing of polymineral ores of the Carpathian region into potash fertilizers by the sulfate leaching method]: [monohrafiya]/ L. M. Erayzer, L. V. Ivanchenko. Odesa : Ekolohiya, 136 s.
 11. Kropyvnyts'ka, L.M. (2002). Oderzhannya lanhbeynitovoho kontsentratu z halito-lanhbeynitovoho zalyshku kaliynykh rud Prykarpattya [Production of langbeinite concentrate from the halite-langbeinite residue of potash ores of the Carpathian region]: dys. ... kand. tekhn. nauk: 05.17.01 /L.M. Kropyvnyts'ka. L'viv, 130 s.
 12. Karpets', M.V. (2007). Polimineral'ni kaliyni rudy Prykarpattya. Pereroblennya z rozchynenniam u vodi [Polym mineral potash ores of the Carpathian region. Processing with dissolution in water]/M.V. Karpets', I.YU. Kostiv. *Khimichna promyslovist' Ukrayiny*. № 2. S. 29–32.
 13. Perekupko, T.V. (2005). Rozchynennya lanhbeynitovoho kontsentratu u vodnykh rozchynakh khlorydnoyi kysloty z nastupnym pereroblenniam yikh u shenit [Dissolution of langbeinite concentrate in aqueous solutions of hydrochloric acid with subsequent processing into shenite]/T.V. Perekupko. *Khimichna promyslovist' Ukrayiny*. № 6. S. 3–7.
 14. Khatsevych, O.M. (2005). Polimineral'ni kaliyni rudy Prykarpattya. Nova tekhnolohiya pererobky [Polym mineral potassium ores of the Carpathian region]/O.M. Khatsevych, I.YU. Kostiv, M.V.Khaber. *Khimichna promyslovist' Ukrayiny*. № 4. S. 3–7.
 15. Yavors'kyy, V.T. (2002). Nova tekhnolohiya pererobky halito-lanhbeynitovoho zalyshku vyrobnytstv kaliynykh dobryv [New technology for processing halite-langbeinite residue from potash fertilizer production]/V.T. Yavors'kyy, T.V. Perekupko, L.M. Kropyvnyts'ka. *Khimichna promyslovist' Ukrayiny*. № 2. S. 3–8.
 16. Yaremchuk, B.M. (1995). Deyaki novi pidkhody do pererobky polimineral'nykh kaliynykh rud Prykarpattya [Some new approaches to processing polymineral potassium ores of the Carpathian region]/B.M. Yaremchuk, Z.V. Varyvoda [ta in.]. *Khimichna promyslovist' Ukrayiny*. № 2. S. 45–49.

MINERAL COMPOSITION OF ORE OF STEBNYTSKY KOTASSIUM SALT DEPOSIT, ENRICHMENT TECHNOLOGIES, WASTES, THEIR IMPACT ON THE ENVIRONMENT AND WAYS TO SOLUTION THE PROBLEM

**Zenon Khevpa¹, Vasyl Dyakiv², Ihor Kytsmur²,
Volodymyr Petryshyn^{2,3}**

¹ State Institution "The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine", Academician Palladin Ave., 34A, Kyiv, Ukraine, 02000
e-mail: zenonzxv@gmail.com

² Ivan Franko National University of Lviv, Hrushevsky Str., 4, Lviv, Ukraine, 79005
e-mail: dyakivw@yahoo.com

³ State Commission for Reserves of Ukraine, General Almazov Str., 18/7B, Kyiv, Ukraine, 01133
e-mail: geology1982@ukr.net

The geological structure, mineral composition of potash ores of the Stebnytsky deposit, solubility of the most common minerals, main specific features of salt rocks extracted from the bowels, applied enrichment technologies, chemical composition of the enrichment residue and prospects for its use are

described. It was established that the ores of the Stebnytsky deposit are characterized by heterogeneity of mineral composition, dominance of mainly kainite-langbeinite ores, relatively low content of potassium in polymineral ores (10–12% in terms of K_2O), limited (poor) solubility of one of the main potassium-containing minerals (langbeinite), and a fairly significant content of clay-silt-sand fraction. All these specific features significantly complicated the applied enrichment technologies.

It has been proven that the scheme implemented at the Stebnytsky Potash Plant for enrichment and processing of polymineral ores turned out to be imperfect and extremely inefficient in practice, namely, from 1 ton of potash ores, as a result of flotation enrichment, 700–800 kg of residue were formed, including almost half of potassium and magnesium. At the same time, not only an insoluble residue of clay-silt-sand composition, but also poorly dissolved langbeinite and polyhalite, as well as halite and brine with a high content of sodium chloride and potassium-magnesium salts, got into the residue. In fact, sodium chloride in the enrichment process got not only into the residue from enrichment, but in significant quantities got into the finished product “Kaliimag”, which contained an increased content of halite.

The long-term operation of this technology led to the formation of significant volumes of enrichment residue, which led to the accelerated overflow of the tailings pond, which indirectly caused the accident and regional ecological disaster, as a result of the breach of its dam on September 15, 1983 and the discharge of 4.5 million m^3 of highly concentrated brine into the Dniester River.

The Stebnytskyi factory “Polymineral” enterprise stores significant volumes of intermediate enrichment products, in which the potassium and magnesium content is half that of primary polymineral ores, as well as the liquid phase and solid enrichment residue, which, based on the characteristics of the enrichment methods used, can be used to produce anti-iron agents, low-grade potassium-magnesium fertilizers and other applications.

Key words: Stebnytskyi potash ore deposit, geological structure, mineral composition, kainite, langbeinite, halite, flotation, enrichment residue, tailings pond, environmental problems.

Дата надходження статті: 28.07.2025

Дата прийняття статті: 25.08.2025

Опубліковано: 29.10.2025