

Получение металлического магния на основе полиминеральных руд Калининградско-Гданьского солеродного бассейна

Александр Олегович ГАПЧИЧ^{1*}

Павел Сергеевич ЩЕРБАНЬ^{2**}

Ольга Николаевна ЛЕТУНОВСКАЯ^{3***}

Иван Сергеевич НОВИКОВ⁴

¹Институт проблем комплексного освоения недр РАН, Москва, Россия

²Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, Калининград, Россия

³Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

⁴Киргизский государственный технический университет им. И. Раззакова, Бишкек, Киргизская Республика

Аннотация

Цель работы. Рациональное недропользование предполагает наиболее полное и комплексное освоение запасов минерального сырья. В связи с этим целью исследования является определение возможности получения металлического магния из руд Калининградско-Гданьского солеродного бассейна наряду с планируемыми сульфатом калия и сульфатом магния.

Методы. В ходе исследования были отобраны пробы, проанализированы существующие технологии переработки полиминеральной (каинитовой, карналлитовой и кизеритовой) руд и разработан технологический процесс получения металлического магния из имеющегося сырья и побочных продуктов основного производства, организованы испытания по получению металлического магния электролитическим путем на основе карналлита Нивенского месторождения, произведена оценка качества полученного материала, проанализированы возможности создания производства на базе имеющегося в Калининградской области сырья.

Результаты. По итогу разработки технологии переработки сырья и проведения лабораторных испытаний установлена возможность получения металлического магния из полиминеральных (карналлитовых) руд Калининградско-Гданьского солеродного бассейна. При этом выявлено, что получение магния электролитическим способом осложнено наличием высокой концентрации сульфат-ионов в исходном перерабатываемом сырье, что требует включения в технологический процесс стадии десульфатизации.

Выводы. Природные карналлитовые руды Калининградско-Гданьского солеродного бассейна, как и получаемые побочные продукты, возникающие в ходе основного технологического процесса (производства сульфата калия), могут быть использованы для производства металлического магния высокого качества, соответствующего ГОСТ 804–93. Результаты исследования позволяют осваивать природные ресурсы полиминеральных руд Калининградско-Гданьского солеродного бассейна наиболее комплексно, получая широкий спектр конечных продуктов, включая металлический магний.

Ключевые слова: рациональное недропользование, полиминеральная руда, металлический магний, электролитический метод, обессульфачивание, управление качеством.

Введение

Магний является важным элементом в современной металлургии и промышленности. Этот прочный металл обладает высоким тепловыделением, хорошим демпфированием, активностью. Его свойства обеспечивают легкую свариваемость, ковкость, качество отливки и механической обработки. Магний можно сплавлять с другими металлами, получая сплавы с целым спектром полезных свойств. Чистый магний используется редко из-за высокой скорости окисления и агрессивности, однако применение данного вещества в качестве присадки в сплавах незаменимо при производстве деталей в аэрокосмической и автомобильной промышленности. Такие сплавы являются предпочтительным материалом, когда

требуется снизить вес без ущерба для общей прочности. Их способность гасить вибрации также полезна в тех случаях, когда необходимо уменьшить внутренние усилия высокоскоростных компонентов. Кроме того, магниевые сплавы могут использоваться в качестве замены ряду инженерных пластмасс из-за их более высокой жесткости, высокой способности к вторичной переработке и более низкой стоимости производства.

В целом необходимо отметить, что сфера применения металлического магния и его соединений крайне обширна (производство взрывчатки, электроники, конструктивных компонентов и т. д.), что обеспечивает постоянную потребность в данном веществе на рынке.

✉ gapchich.alexander@gmail.com

**Ursa-maior@yandex.ru

***ol.let@yandex.ru

Источниками сырья для производства магния в основном являются магнезит, карналлит, бишофит, доломит. Их добыча, как правило, приурочена либо к морским бассейнам, находящимся в аридных условиях – с высокой концентрацией солей, где извлечение полезных компонентов осуществляется путем выпаривания и последующей переработки (Индия, Пакистан, Чили, Австралия), либо к месторождениям полиминеральных руд (Россия, Канада, США, Германия). Необходимо отметить, что на территории Европы производство металлического магния в значительной мере сократилось (за исключением России) ввиду сокращения сырьевой базы и более строгих экологических норм. Однако использование данного компонента в промышленности продолжает расти. Кроме того, организация производства только магния с опорой на подземную добычу руды часто малорентабельна ввиду высоких капитальных затрат на строительство шахт и высоких текущих затрат, связанных с технологией переработки (затраты на электроэнергию) и утилизацией отходов (хлор). Однако в случае, если магний выступает в роли сопутствующего продукта, то подобные производства становятся экономически эффективными. Например, в России производство магния налажено на ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА», где сопутствует производству титана.

Для сырья Калининградско-Гданьского солеродного бассейна основным целевым продуктом является сульфат калия. Сырьевая база (карналлит, кизерит, каинит, полигалит), предлагаемая технология переработки (комбинированная флото-галургическая схема) и линейка конечных продуктов роднят данное полиминеральное сырье с

хартзальцами Германии, осваиваемыми компанией K+S. В результате металлический магний, который может быть получен в ходе процесса добычи и переработки полиминеральных руд Калининградско-Гданьского солеродного бассейна, станет одним из сопутствующих продуктов наряду с эпсомитом, технической солью и хлоридом кальция [1].

С учетом характеристик полиминеральных солей бассейна, а также технологических решений по их добыче и переработке было проведено исследование возможности получения металлического магния на имеющейся минерально-сырьевой базе.

Полиминеральные руды Калининградско-Гданьского солеродного бассейна, геологические особенности залегания и качество сырья. Калининградско-Гданьский солеродный бассейн находится в пределах южной части Польско-Литовской впадины. В пределах Калининградской области данный тупиковый бассейн занимает площадь около 9 тыс. км². У контура бассейна довольно сложная конфигурация [2]. Во внутренней и северо-западной его частях отмечаются небольшие окна, где соли практически отсутствуют. В периферических частях, особенно в северной и восточной, залежи солей образуют длинные узкие «заливы», которые, возможно, представляют собой серию линзо- и куполообразных изолированных или полуизолированных одна от другой залежей [3]. В северо-восточной части выделена изолированная изометричная залежь солей размером в поперечнике до 5 км.

Самым крупным и детально изученным месторождением минеральных солей в пределах Калининградско-Гданьского бассейна является Нивенское место-

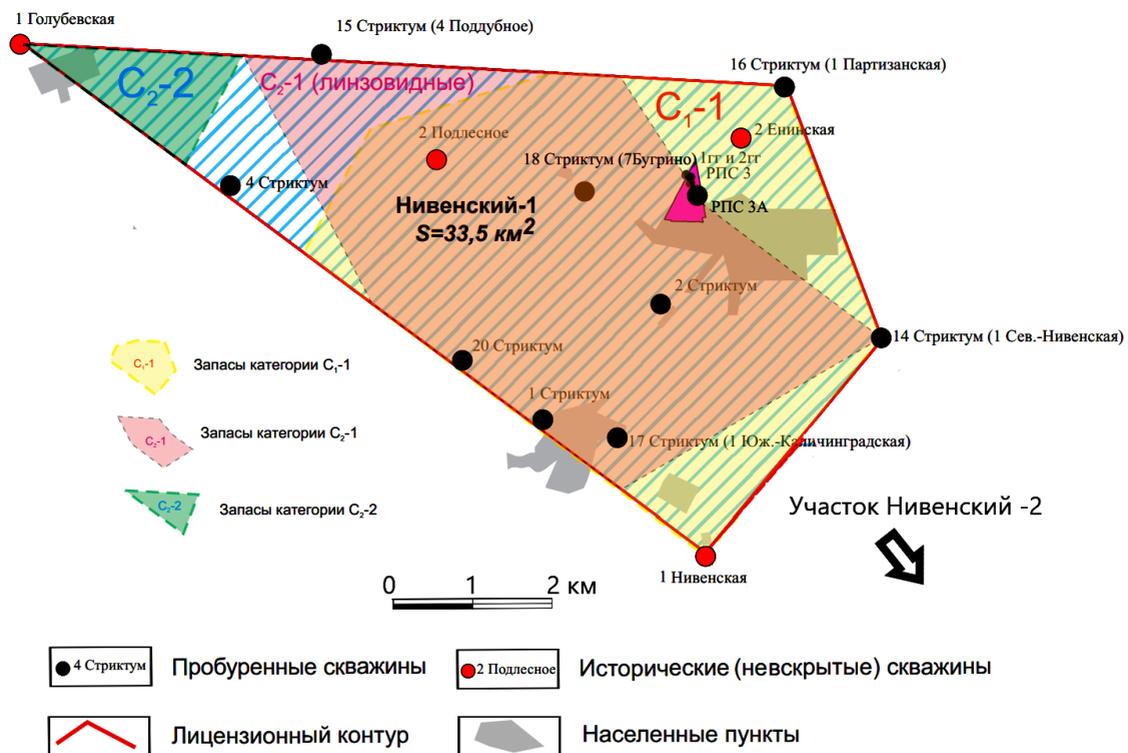


Рисунок 1. Схема участка Нивенский-1 Калининградско-Гданьского солеродного бассейна
Figure 1. Scheme of the Nivensky-1 site, Kaliningrad-Gdansk salt-bearing basin

рождение. Для удобства разведки и эксплуатации оно подразделяется на два смежных участка – Нивенский-1 и Нивенский-2 (рис. 1 и 2). Полимнеральные руды в данном месторождении залегают в виде пластов или прослоев различной мощности в толще каменной соли прегольской свиты, что соответствует завершающим стадиям галогенеза нижнего цехштейна.

Мощность соляной толщи прегольской свиты в верхнепермских впадинах 160–210 м, в региональном плане возрастает к юго-западу. Толща каменной соли делится на 5 пачек [4].

Пачка 1 в петрографическом отношении довольно однородна. Она сложена в основном каменной солью с примесью ангидрита и галопелита в виде прослоев и тончайших слоев. Калийно-магниевые соли отсутствуют. Слоистость пачки грубая, «раздерганная», слабоизвилистая. Ритмичности не отмечается. Мощность пачки до 10–20 м.

Пачка 2 продуктивна на калийно-магниевые соли и характеризуется наиболее сложным строением и минералогическим составом. Породообразующее значение в ней имеют галит, каинит, кизерит, сильвин, в качестве второстепенных компонентов присутствуют лангбейнит, полигалит, ангидрит, галопелитовое и глинистое вещество; спорадически отмечаются целестин и магнезит.

Пачка 3 – ритмично-слоистая каменная соль. Фиксируется четкая ритмичная слоистость с мощностью ритмов 15–20 см. Ритмика выражена чередованием мелкозерни-

стых участков со слоями галопелитов с более крупнозернистыми участками серой однородной галитовой породы. На площади участка недр Нивенское-2 в составе ритмов ниже пачки, обогащенной галопелитом, обычно фиксируется слой серой среднезернистой каменной соли мощностью 1–2 см. Таким образом, ритмика становится несимметричной.

Пачка 4 вскрывается поисково-оценочными скважинами не полностью. Сложена каменной солью. Характеризуется крупным размером кристаллов галита. Фиксируются кристаллы шпатового галита до 3 см, локализованные в виде включений в породе и «раздвигающие» слоистость. Кроме того, часто фиксируются монокристаллические слои шпатового галита мощностью 2–3 см в виде единого кристалла.

Пачка 5 завершает разрез соляной толщи и представлена в основном каменной солью. Поисково-оценочными скважинами на калийные соли она не вскрывается. Нижняя часть пачки сложена разнозернистой каменной солью, в которой полигалит образует тонкие (сотые доли миллиметра) прослои и равномерную примесь по всей массе породы. Средняя часть пачки представлена чередованием прослоев разнозернистой каменной соли и глинисто-полигалитовой породы при значительном объеме последней. Верхняя часть сложена светло-серой, серой и темно-серой каменной солью разнозернистой структуры, массивной или пятнистой текстуры. Цвет породы обу-

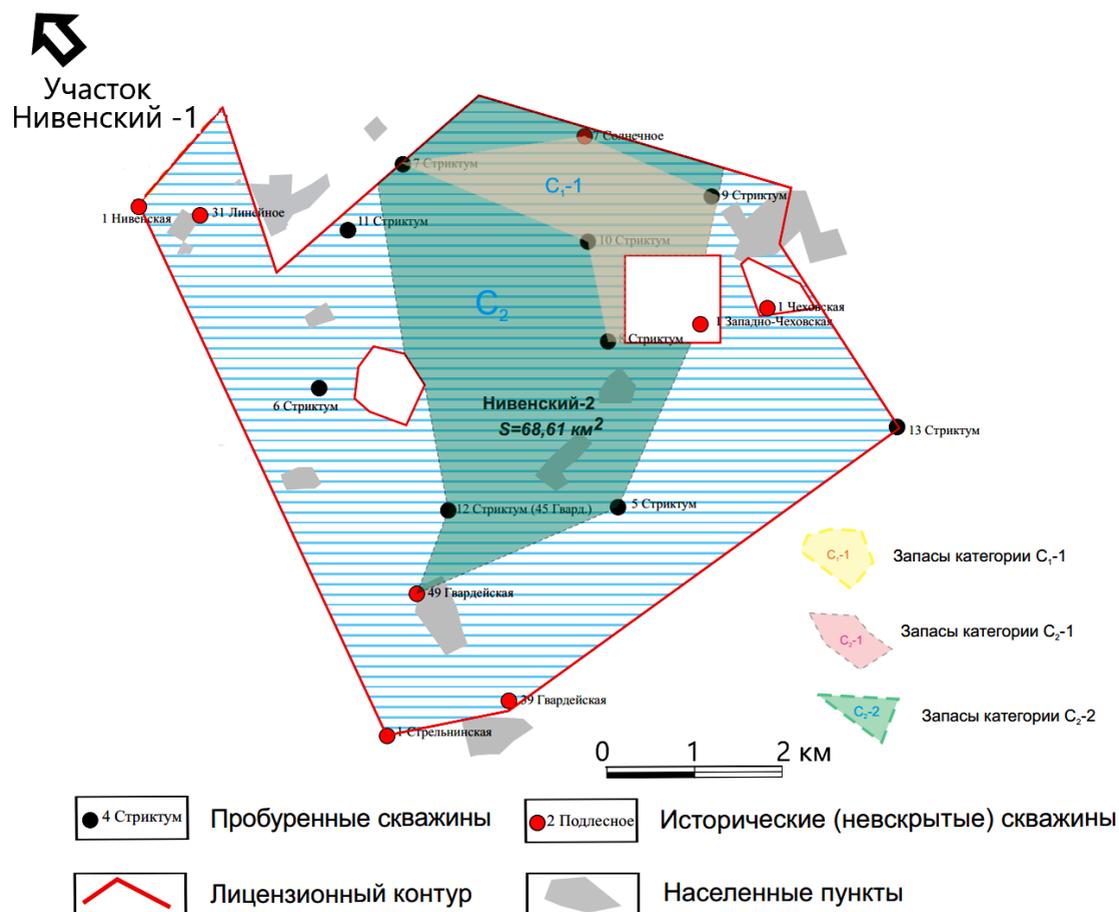


Рисунок 2. Схема участка Нивенский-2 Калининградско-Гданьского соленосного бассейна

Figure 2. Scheme of the Nivensky-2 site Kaliningrad-Gdansk salt-bearing basin

словлен различным содержанием глинистого материала. Калийно-магниевого минерала, за исключением полигалита, в пачке отсутствуют. Мощность ее 59 м.

На участке Нивенский-1 калийно-магниевого соли локализируются в средней и верхней частях толщи каменной соли в составе пачки, представленной чередованием преобладающей каменной соли и подчиненных, и более тонких прослоев калийных солей различного минерального состава [4]. Эта пачка прослеживается в разрезе соляной толщи по всем буровым скважинам, имея пологое падение к юго-западу. В целом залегание пачки калийно-магниевого солей согласно с соляной толщей. Вертикальная мощность меняется от 7–13 до 52–58 м, максимальная мощность фиксируется в центральной части площади развития калиеносной пачки (более 30–40 м по скважинам № 2 Бугринская, 1 Партизанская, 2 Енинская) и приблизительно совпадает с локальным раздувом толщи каменной соли (200–215 м).

На участке Нивенский-2 калийно-магниевого соли локализируются в средней и верхней частях толщи каменной соли в составе пачки, представленной чередованием преобладающей каменной соли и подчиненных, и более тонких прослоев калийных солей различного минерального состава.

Эта пачка прослеживается в разрезе соляной толщи по всем буровым скважинам, имея пологое падение к юго-западу. В целом залегание пачки калийно-магниевого солей согласно с соляной толщей. Вертикальная мощность меняется в пределах от 5 до 50 м, максимальная мощность фиксируется в южной и юго-западной частях площади участка калиеносной пачки [5].

Разрезы пачки переслаивания каменной и калийно-магниевого солей показывают существенные различия в составах последних. В разрезе по скв. 4 Поддубное среди калийно-магниевого солей преобладают каинитовые и галит-каинитовые породы (по классификации, принятой на Прикарпатских месторождениях), тогда как калийно-магниевого соли, вскрытые скв. 2 Подлесное, № 2, представлены существенно кизеритовыми разновидностями, близкими к хартзальцу Германии. Калийно-магниевого соли в разрезах скв. 7 Бугрино имеют промежуточный состав, каинит в них превалирует над кизеритом, постоянно присутствует сильвин. Характерны значительно более высокие концентрации карналлита.

Все рудные тела месторождения делятся на две группы. В первую группу входит одно тело – «основной пласт». Это тело имеет пластообразную форму и практически непрерывно прослежено по всей площади месторождения (исключением являются только окрестности скважины «Поддубное», где это тело отсутствует). Мощность тела 1,5–20 м. Тело внутренне неоднородно и имеет линзовидное строение, включая в себя подчиненное количество пустых прослоев, количество и положение которых меняется от скважины к скважине. Соответственно форме и изменчивости этого тела оно может быть околонушено с бурением с поверхности.

Во вторую группу входят маломощные линзовидные тела, располагающиеся, главным образом, выше (редко ниже) «основного пласта» на расстоянии до 50 м от него. Иногда они коррелируются между соседними скважинами, но чаще представляют собой линзы, не имеющие

аналогов в соседних скважинах. Эти тела не могут быть детально разведаны с поверхности без существенного нарушения водозащитной толщи солей.

Рудные тела калийно-магниевого солей имеют пластовую форму и соответствуют частям разреза пачки переслаивания, насыщенным прослоями хартзальца различного типа (кизеритового, каинитового, карналлитового и т. п.) или каинитовой породы. Их границы определяются бортовым содержанием K_2O и SO_4 в керновых пробах или соответствующим ему значением гамма-активности по каротажу (рис. 3).

Основные геологические запасы по участку Нивенский-1 составляют около 469 465 тыс. т сырых солей различного типа, содержащих значительные объемы калия и сульфатов, при этом сырья, содержащего магний (в основном карналлитовые и бишофитовые руды), фиксируется примерно 41 004 тыс. т (по MgO). Содержание же магния составляет около 8,15 % (по MgO).

Основные геологические запасы по участку Нивенский-2 составляют примерно 494 662 тыс. т сырых солей, при этом сырья, содержащего магний, 43 067 тыс. т (по MgO). Содержание же магния составляет около 8,65 % (по MgO).

Основным сырьем для получения металлического магния в условиях Калининградско-Гданьского солеродного бассейна предполагаются карналлитовые руды. Сам карналлит – минерал из группы двойных хлористых солей – назван по имени Р. Карналля, немецкого горного инженера. Состав карналлита $KCl \times MgCl_2 \times 6H_2O$: Mg – 8,7 %, K – 14,1 %, Cl – 38,3 %, вода (H_2O) – 38,9 %. Специфической особенностью карналлита является жгучий соленый вкус, он сильно гигроскопичен. Цвет красный (благодаря мелкочешуйчатым включениям гематита), желтый, белый, бесцветный. Блеск стеклянный. Прозрачность – мутный, просвечивающий, иногда прозрачный. Кристаллизуется в ромбической системе, но редко встречается в кристаллах, а чаще в сплошных массах. Особые оптические свойства – обладает очень сильным двойным преломлением. Перед паяльной трубкой легко плавится. В воде легко растворяется. На воздухе расплывается.

Еще одним минералом, использование которого также возможно в производстве магния, является бишофит. Бишофит представляет собой кристаллогидрат хлорида магния $MgCl_2 \times 6H_2O$. Является хемогенным веществом – осадочным образованием, получившимся в результате кристаллизации солей замкнутых водных бассейнов. Этот минерал был обнаружен в цехштейновых отложениях Германии, изучением его занимался немецкий химик и геолог Карл Густав Бишоф, в честь которого со временем этот минерал и назван. Минерал относится к классу галогенидов. В природе находится в составе отложений морской соли пермского периода. По составу это хлормagneвий комплекс с содержанием солей и микроэлементов: калия, кальция, натрия, меди, железа, кремния, титана, молибдена, лития, бора, брома, йода и др. В ископаемом состоянии бишофит встречается в виде соляной зернисто-кристаллической породы. В чистом виде кристаллы бишофита прозрачные, но могут иметь окраску от белого до бурого цвета в зависимости от примесей. Бишофит имеет горьковато-соленый острый жгучий вкус, твердость его 1,5; удельный вес 1,59–1,61 г/см³, электропрово-



Рисунок 3. Исходное сырье для получения металлического магния: а – карналлитовый керн Калининградско-Гданьского солеродного бассейна; б – проба карналлита; в – проба бишофита

Figure 3. Raw materials for the production of metallic magnesium: a – carnallite core of the Kaliningrad-Gdansk salt basin; b – carnallite sample; c – bischofite sample

дний, растворяется в поглощаемой из воздуха влаге. Растворимость: 1670 г/л в холодной воде, 3670 г/л в горячей воде. При температуре 116 °С бишофит разлагается.

Таким образом, существует вполне представительная сырьевая база для создания производства металлического магния. При этом необходимо отметить, что в пределах Калининградско-Гданьского солеродного бассейна помимо Нивенского месторождения полиминеральных солей существуют и другие выявленные перспективные соленосные структуры – Красноборская, Поддубная. Однако их разведка и изучение в настоящее время только начаты [6].

Отбор и исследование проб карналлита и бишофита. Технологические особенности получения металлического магния электролитическим способом. Говоря об использовании полиминеральных руд Калининградско-Гданьского солеродного бассейна и, в частности, Нивенского месторождения для получения металлического магния, следует рассмотреть технологические особенности данного процесса, а также характеристики исходных материалов, отобранных в рамках проекта геологоразведочных работ. Существуют два основных способа получения металлического магния – электролитический и термический. Для электролитического способа в качестве

сырья используется карналлит или бишофит, для термического – магнезит или магнезитодоломитовое сырье. При использовании электролитического способа магний выделяется из расплавленного и обезвоженного хлорида магния [7]. Обезвоживание в данном случае является важным условием, поскольку электролитическое получение магния из водного раствора невозможно ввиду более высокого потенциала выделения у водорода по сравнению с магнием. Термический способ включает в себя обжиг сырья, дробление обожженного доломита и магнезита, их ферросилицию, совместное измельчение и брикетирование. Затем проводят восстановление магния из брикетов в печи при температуре 1150–1200 °С в вакууме с конденсацией паров магния в твердом виде в холодной зоне.

В Российской Федерации на текущий момент основным способом получения металлического магния остается электролиз (производство основано на базе Верхнекамского полиминерального месторождения). Учитывая вещественный состав руд Нивенского месторождения, для получения металлического магния необходимо использовать электролитический способ [8].

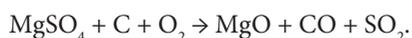
Безводный хлорид магния может быть получен из карналлита и бишофита Нивенского месторождения по-

лиминеральных солей. Карналлит непосредственно составляет солевую матрицу в минералогическом составе Нивенского месторождения. Бишофит может быть получен в ходе процесса обогащения полиминеральных руд как попутный компонент при получении сульфата калия.

Для исследования возможности получения металлического магния как из природного карналлита Нивенского месторождения полиминеральных солей, так и из бишофита, получаемого в процессе производства сульфата калия, был использован лабораторный комплекс Российского института титана и магния. Для этого был произведен отбор образцов карналлитовой руды (21 проба), образцов бишофита и бишофитового раствора (по 7 проб). При подготовке проб карналлитовой и бишофитовой руд проводилось их измельчение и квартование [9]. Правила хранения и транспортировки образцов (ввиду их высокой гигроскопичности) нарушены не были. Перед проведением химического анализа образцов бишофитового раствора производилось его перемешивание и усреднение.

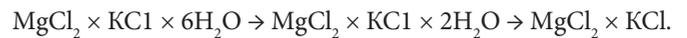
Далее осуществлялось химико-аналитическое определение образцов, в результате чего можно утверждать, что как полиминеральная руда Нивенского месторождения, так и бишофитовые растворы, образовавшиеся в ходе процесса обогащения, содержат высокую примесь сульфатов магния (2,75–3,10 %), что отрицательно сказывается на процессе электролиза и определяет необходимость десульфатизации. Тем не менее данное сырье можно непосредственно использовать для производства калимагнезии. С другой стороны, качество образцов карналлитовой руды позволяет рассматривать ее в качестве сырья для получения металлического магния. Так, по 21 пробе получены следующие химико-аналитические результаты (табл. 1).

В целом можно утверждать, что с учетом высокой концентрации хлорида магния (в среднем около 33,90 %), а также умеренной концентрации сульфатов (в среднем 0,7–0,88 %) карналлит Нивенского полиминерального месторождения может использоваться для получения металлического магния. При этом можно отметить, что на крупнейшем российском производстве металлического магния (на базе руд Верхнекамского месторождения полиминеральных солей) используется сырье с меньшим содержанием хлористого магния в руде (22–27 %), однако и концентрация сульфатов в данных рудах ниже (0,02–0,04 %). Приведенные сведения говорят о необходимости проведения операций по десульфатизации карналлита, для обеспечения качества электролитического процесса [10]. Разрушение сульфатов может быть достигнуто путем последовательного расплава, обезвоживания и добавления к карналлиту материалов, содержащих углерод:



После десульфатизации до проведения электролиза карналлит обезвоживают (рис. 4). Если карналлит подвергается нагреву до температуры выше 120 °С при нормальном давлении, происходит его расплавление в кристаллизационной воде. В связи с этим необходимо его нагревать медленно, ступенчато. Это позволит практически полностью удалить воду, связанную кристаллической

решеткой. В связи с этим обезвоживание часто проводят двухстадийно:



Нагрев можно проводить как в трубчатых вращающихся печах, так и в печах кипящего слоя (рис. 5). Однако первый способ не дает полного удаления кристаллизационной воды, при использовании такого технологического процесса степень обезвоживания составляет 85–90 %. По выходе из технологического процесса карналлит содержит 6–8 % H₂O.

Эффективное применение печей кипящего слоя – прокаливание материала – происходит за счет тепла от сжигания природного газа в специальных топках [11]. Структура печи представляет собой сложную цепь перегородочных камер, что позволяет обеспечить зигзагообразное движение прокаливаемой массы и предотвращает смешение менее обезвоженного и более обезвоженного карналлита [12]. Процесс проводится при 120–130 °С в голове печи и при 200–240 °С перед выгрузкой карналлита. Печи кипящего слоя более выгодны в экономическом плане. Следует отметить и более высокую степень обезвоживания карналлита. Так, в печах кипящего слоя в ряде случаев можно обеспечить проведение одностадийного процесса с понижением содержания влаги до 0,4–0,6 %.

В этом случае не требуется проводить вторичное обезвоживание карналлита в стационарных печах непрерывного действия. Однако если концентрация воды в массе руды превышает 1 %, то требуется проведение второй стадии обезвоживания, при которой процесс в печах ведется при 750–800 °С.

После стадии обезвоживания карналлит может быть направлен на электролиз. Исследование процесса электролиза из расплавленного карналлита впервые было выполнено П. П. Федотьевым и Н. Н. Ворониным в Петербургском политехническом институте в 1914–1916 гг. Сам металлический магний в России электролитическим способом был получен в 1915 г. в ходе лабораторных экспериментов в Петербургском электротехническом институте П. Ф. Антипиным и Н. А. Пушиным.

При переходе к самому процессу электролиза металлического магния следует учитывать ряд технологических моментов. Так, конструкция используемого электролизера должна иметь:

- а) высокую степень производительности при небольшом объеме и небольшой рабочей площади;
- б) удобство и безопасность в работе;
- в) возможность полного отвода хлора без значительного разбавления другими газами;
- г) низкий расход электроэнергии на единицу получаемого металла;
- д) высокую надежность оборудования в условиях воздействия тепла, электрического тока и расплавленных солей.

Расплавленный электролит, содержащий кроме MgCl₂ хлориды калия, натрия и иногда кальция, при температуре около 700 °С и посредством пропуска электрического тока разлагается на магний и хлор. Хлор выделяется в виде газа, а магний всплывает на поверхность электро-

Таблица 1. Химико-аналитические результаты проб образцов карналлита Нивенского месторождения полиминеральных солей
Table 1. Chemical-analytical results of carnallite samples from the Nivensky deposit of polymineral salts

Номер пробы	Содержание, мас. %							Расчетный состав, мас. %	
	H ₂ O	MgCl ₂	MgCl ₂ *	NaCl	KCl	SO ₄ ⁻²	Mg ₂ SO ₄	Карналлит	Каинит
1	0,02	35,00	34,01	0,68	29,00	1,00	1,25	96,80	2,50
2	0,20	34,90	34,09	1,20	28,60	0,82	1,03	96,80	2,00
3	0,04	34,20	32,52	1,00	27,90	1,70	2,13	94,60	4,40
4	0,04	34,40	33,86	2,50	28,10	0,54	0,68	96,20	1,30
5	0,03	34,60	34,20	1,60	28,00	0,40	0,50	97,50	1,00
6	0,01	34,60	34,45	1,50	27,60	0,15	0,19	98,10	0,40
7	0,04	35,10	34,69	0,33	27,60	0,41	0,51	98,70	1,00
8	0,04	34,90	34,19	0,66	27,70	0,72	0,90	97,60	1,80
9	0,18	35,00	32,62	0,76	28,50	2,40	3,01	93,10	6,10
10	0,02	35,10	34,68	0,42	28,50	0,42	0,53	98,50	1,10
11	0,01	34,90	34,61	0,43	27,70	0,29	0,36	98,80	0,70
12	0,05	34,90	34,56	0,66	28,00	0,34	0,43	98,50	0,90
13	0,01	34,20	33,65	2,80	26,50	0,55	0,69	95,80	1,40
14	0,02	34,30	33,74	2,20	26,20	0,57	0,71	96,30	1,50
15	0,01	34,70	34,29	1,20	26,60	0,41	0,51	97,70	1,10
16	0,03	34,10	33,45	2,90	26,00	0,66	0,83	95,40	1,70
17	0,02	34,80	34,44	0,86	26,60	0,36	0,45	98,70	0,90
18	0,02	34,00	33,46	2,20	26,30	0,54	0,68	96,40	1,40
19	0,03	34,40	33,78	1,90	26,60	0,63	0,79	96,50	1,60
20	0,02	34,10	33,01	3,10	26,00	1,10	1,38	94,00	2,90
21	0,10	34,40	33,70	1,50	26,40	0,71	0,89	96,60	1,90
Среднее	0,04	34,60	33,90	1,45	27,35	0,70	0,88	96,79	1,79

Примечание: звездочкой обозначена массовая доля хлорида магния, откорректированная с учетом массовой доли сульфата магния.

лита. В самом же электролите концентрация магния и хлора падает и растет концентрация примесей [13]. Выделяющийся на аноде хлор отсасывают в хлоропроводы и транспортируют и утилизируют, например, превращая в соляную кислоту. По мере расхода хлорида магния новые порции его периодически загружают в ванну, а накапливающийся на дне ванны шлам также периодически разгружают, таким образом, обеспечивают стабильность процесса электролиза [14].

Отметим, что температура плавления MgCl₂ составляет 718 °С, поэтому для ее снижения к электролиту в качестве флюсов добавляют KCl и NaCl. Обычно для электролиза используют смеси, содержащие 6–15 % MgCl₂, до 70 % KCl и до 20 % NaCl. К электролиту обязательно добавляется 1–2 % CaF₂. Это необходимо для ускорения слияния (на поверхности электролита) мелких капель образовавшегося металлического магния в крупные. Важную роль в получении магния электролизом хлоридов имеет соотношение плотностей магния и электролита. Необходимо поддерживать температуру и состав электролита такими, чтобы плотность магния была всегда меньше плотности электролита, иначе металл опустится на дно электролизера и будет потерян в шламе [15].

Полученный электролизом или термическими способами магниевый сырец содержит ряд примесей, отрицательно влияющих на его коррозионную стойкость и механические свойства. По ГОСТ 804–93 магний должен содержать 99,91 % Mg и не более 0,09–0,15 % суммы примесей (в зависимости от марки), в том числе: не более 0,04 % Fe; 0,03 % Si; 0,005 % Cl₂; 0,01 % Na; 0,005 % K; 0,01 % Cu и 0,001 % Ni. По тому же ГОСТу для марки МГ-2 общее количество примесей в магнии допускается не более 0,15 %. Рафинирование магния осуществляют или переплавкой его с флюсами или возгонкой. В качестве флюсов используют хлориды магния, калия и натрия, иногда также кальция и бария с обязательной добавкой фторида кальция. От теоретического описания технологического процесса обогащения и получения из карналлитового сырья металлического магния перейдем непосредственно к результатам испытаний электролитической обработки обезвоженного карналлита Нивенского месторождения полиминеральных солей.

Проведение лабораторных испытаний и результаты получения металлического магния из полиминеральных руд Нивенского месторождения электролитическим методом. В ходе проведения лабораторных

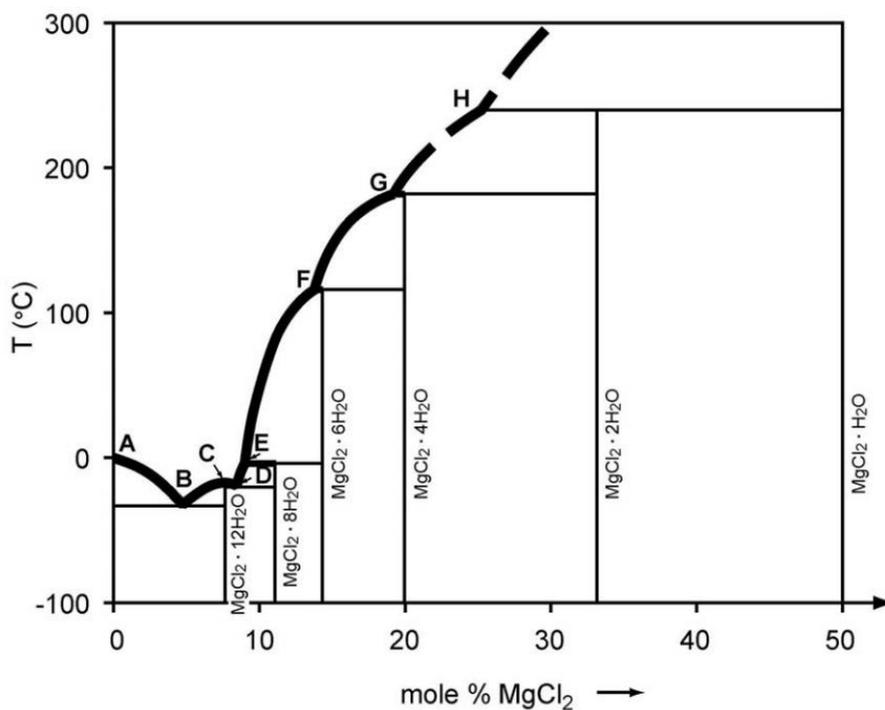


Рисунок 4. Фазовая диаграмма системы MgCl₂-H₂O (схематическая)
 Figure 4. Phase diagram of the system MgCl₂-H₂O (schematic)

Таблица 2. Содержание основных компонентов в образцах обезвоженного карналлита
 Table 2. The content of the main components in samples of dehydrated carnallite

Содержание, мас. %					
MgCl ₂	MgO	SO ₄ ⁻²	KCl	NaCl	C
54,0	0,09	< 0,03	47,7	1,4	< 0,1

исследований карналлита Нивенского месторождения, как было указано ранее, установлено, что процент содержания сульфатов в 17,5 раза превышает установленные технологические нормы для последующего электролиза. В результате чего при подготовке материала для электролитического процесса проведено его успешное обессульфачивание, в ходе которого на 2-й стадии обезвоживания карналлит Нивенского месторождения стал показывать содержание сульфатов на уровне менее 0,04 % по массе.

Далее была смонтирована лабораторная установка для проведения процесса электролиза; выбраны оптимальный состав электролита и параметры режима электролиза; получен образец магния из карналлита Нивенского месторождения и выполнен его химический анализ.

С учетом технологического опыта получения металлического магния в ОАО «РИТМ» был подобран оптимальный состав электролита, обеспечивающий наиболее высокие технико-экономические показатели электролиза карналлита. Для характеристик исследуемого сырья электролит, дающий наилучшие результаты, имеет состав:

– MgCl₂ – от 12–15 % после заливки сырья до 4–6 % в отработанном электролите, откачиваемом для удаления

накопившихся балластных солей, введенных с карналлитом;

- NaCl – 18–22 %;
- KCl – 72–76 %;
- F – 0,19–0,22 %.

Добавки фтор-иона в электролит в виде фторида кальция обеспечивают хорошее смачивание рабочей поверхности катодов выделяющимся на них магнием и обеспечивают слияние капель металла [16]. Содержание фтор-иона в рабочем расплаве электролизера, меньшее оптимального интервала, не позволяет достичь этих целей: в ходе опытов возрастала степень дисперсности магния и увеличивались его потери. Превышение оптимального содержания фтор-иона приводило к «оголению» накапливаемого металла, его воспламенению, к стеканию магния с катода [17]. В электролизерах при завышенных добавках фторосолей усиливалось взаимодействие магния с огнеупорными материалами футеровки, вредные примеси переходили в электролит и оседали на поверхности катодов, снижая выход по току. Все перечисленные факторы были учтены при подготовке электролита для проведения электролитического процесса в лабораторных условиях.

При температуре плавления магния, равной 651 °С, на промышленных электролизерах, работающих по карналлитовой схеме питания, выдерживается оптимальный интервал температуры электролита от 685 до 700 °С. Для предотвращения образования гарниссажа на стенках лабораторной ячейки такие же пределы установлены для лабораторной ячейки [18].

Выбор оптимальной катодной плотности тока для экспериментов основывался на результатах ранее проведенных исследований – работающих промышленных электролизеров и проектирования новых конструкций.

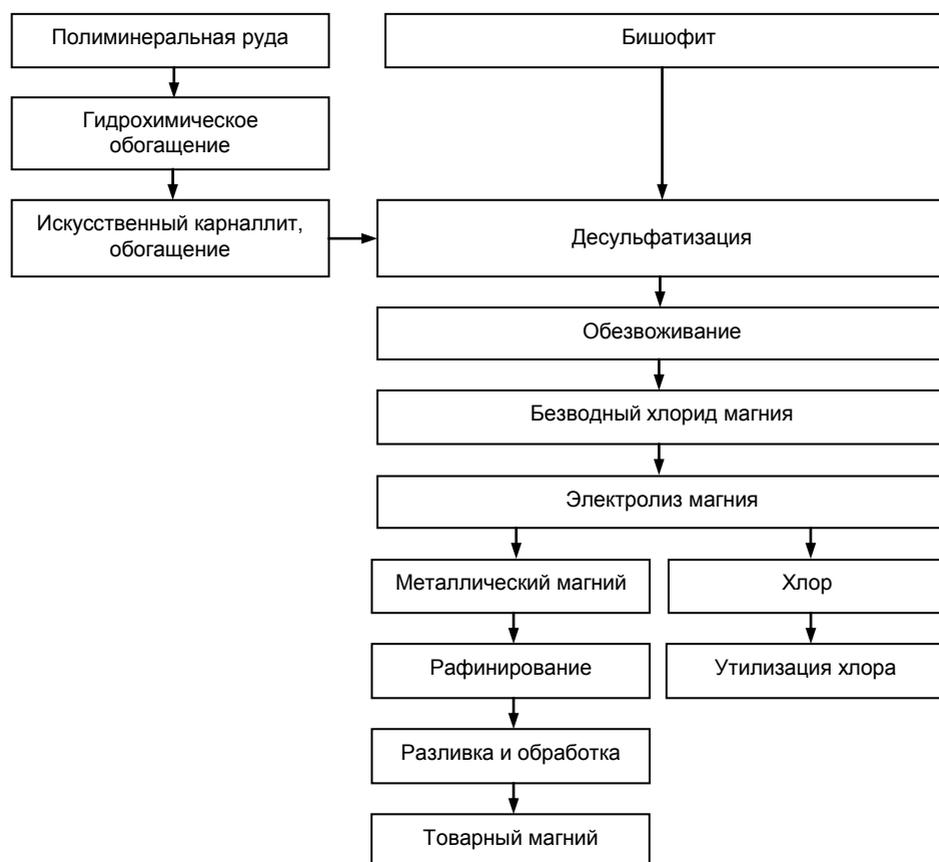


Рисунок 5. Электролитический способ получения металлического магния на основе карналлита и бишофита
Figure 5. Electrolytic method for obtaining metallic magnesium based on carnallite and bischofite

Опытным путем было определено, что максимальной производительности электролизера можно достичь путем уменьшения высоты катодов и повышения катодной плотности тока до $0,430,5 \text{ A/cm}^2$.

С целью визуальной оценки катодного процесса во время проводимого эксперимента и ускорения использования накопленного обезвоженного карналлита Нивенского месторождения рабочую поверхность изготовили размером $50 \times 100 \text{ мм}$. Перед опытом ее обработали наждачной бумагой и отшлифовали до блеска, тем самым удалили все оксидные примеси. Для электроизоляции электродных (анодного и катодного) вводов при погружении в расплав их изолировали фарфоровыми трубками [19].

В ходе электролитических опытов применялся переплавленный реактив хлорида калия (ХЧ) по ГОСТ 4234–77. При этом крупность частиц дробленого расплава составляла не более 20 мм . Также использовался природный флюорит (плавиковый шпат) по ГОСТ 4421–73 в виде порошка. Был использован аргон газообразный «чистый, марки А» по ГОСТ 10157–79 с объемной долей аргона не менее $99,993 \%$. Осушку аргона осуществляли по общепринятой методике барботажем через склянку с концентрированной серной кислотой и последующей фильтрацией через колонки с хлористым кальцием и перхлоратом магния [20]. Хлористый магний определялся титриметрическим методом с использованием динатриевой соли

этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) по ГОСТ 16109–70.

Качественные показатели металлического магния определяли по методике атомно-эмиссионным методом. Определение выполнялось по примесям, указанным в ГОСТ 851.1–ГОСТ 851.13.

Использованная для опыта электролитическая ячейка представляла собой кварцевый сосуд цилиндрической формы диаметром 90 мм и высотой 300 мм (рис. 6) с крышкой из шамота 4. Графитовый анод 3 и стальной катод 2 закреплены в крышке при помощи фарфоровых трубок 5. Рабочая поверхность каждого прямоугольного электрода 6 ($50 \times 100 \text{ мм}$) составляет 50 см . Расстояние между электродами – 50 мм . К крышке ячейки прикреплена кварцевая гильза для термопары 1.

Установка включает блок питания, состоящий из выпрямителя со стабилизатором тока, вольтметра и амперметра. Для проведения опыта в сосуд ячейки было загружено $241,1 \text{ г}$ обезвоженного карналлита, $647,8 \text{ г}$ хлорида калия и $191,9 \text{ г}$ хлорида натрия. Емкость с навесками была помещена в шахтную печь, где была создана инертная атмосфера путем подачи аргона и далее постепенно была повышена температура от 20 до $750 \text{ }^\circ\text{C}$. По окончании разогрева и плавления компонентов расплав был размешан, и в него была добавлена навеска из $4,23 \text{ г}$ фторида кальция. Расплав был выдержан в течение 15 мин при температуре $750 \text{ }^\circ\text{C}$, при этом его

периодически помешивали. Далее он был охлажден до 700 °С, после чего был проведен отбор пробы для химико-аналитического определения массовой доли хлорида магния.

Далее в сосуд с приготовленным расплавом были опущены предварительно разогретые до 300 °С электроды. После подключения электропитания был начат процесс электролиза с плотностью тока на уровне 0,5 А/см. Остывший металл хранился в эксикаторе. Хлор в ходе процесса выделялся через отверстие в крышке и многократно разбавленный воздухом удалялся на обезвреживание. В течение всего опыта ток в цепи электродов поддерживался стабилизатором на уровне 25 А.

После первых трех часов электролиза во время приостановки с поверхности расплава было собрано 14,55 г металлического магния. Далее была произведена догрузка 108,2 г карналлита и 12,48 г хлорида натрия. За первые три часа электролитического процесса без дополнительных подгрузок солевых материалов содержание хлорида магния в электролите снизилось с 11,71 до 5,09 %.

Всего в ходе опыта на электролиз израсходовано хлорида магния, г:

$$m_1 = 1085 (11,71 - 5,09) / 100 = 71,83,$$

где m_1 – израсходованная масса хлорида магния.

Из него теоретически должно было быть получено магния, г:

$$m_2 = 71,83 \times 24,31 / 95,22 = 18,34,$$

где 24,31 – атомная масса магния; 95,22 – молярная масса хлорида магния.

Металлической ложкой с поверхности расплава за этот же период извлечено 14,55 г металлического магния-сырца. В результате выход готовой продукции (Π_T) составил, %:

$$\Pi_T = 14,55 \times 100 / 18,34 = 79,33.$$

Полученный показатель находится на уровне выхода по току на промышленных электролизерах, работающих при питании безводным карналлитом, заливаемым из хлораторов, что в целом говорит о высоком качестве карналлитового сырья для создания производства металлического магния.

Всего в ходе опыта в электролитическую ячейку было загружено 457,5 г карналлита, что в пересчете на хлорид магния составило $457,5 \times 0,54 = 247,05$ г $MgCl_2$. По окончании электролиза в отработанном электролите, по данным химического анализа, осталось 48,09 г $MgCl_2$. Израсходовано в процессе электролиза 198,96 г $MgCl_2$. Теоретический выход магния должен был составлять $198,96 \times 24,31 / 95,21 = 50,79$ г Mg. В процессе электролиза фактически извлечено магния-сырца 40,15 г. Механические потери с отработанным электролитом и остатком магния на катоде составили $50,79 - 40,15 = 10,64$ г.

Далее по окончании опыта отдельные собранные капли металлического магния расплавили и вместе с металлом, извлеченным с поверхности, слили в графитовую форму, по остывании металла в которой был получен небольшой слиток нерафинированного металлического магния (рис. 7).

Полученные показатели качества лабораторного образца магния удовлетворяют требованиям ГОСТ 804–93,

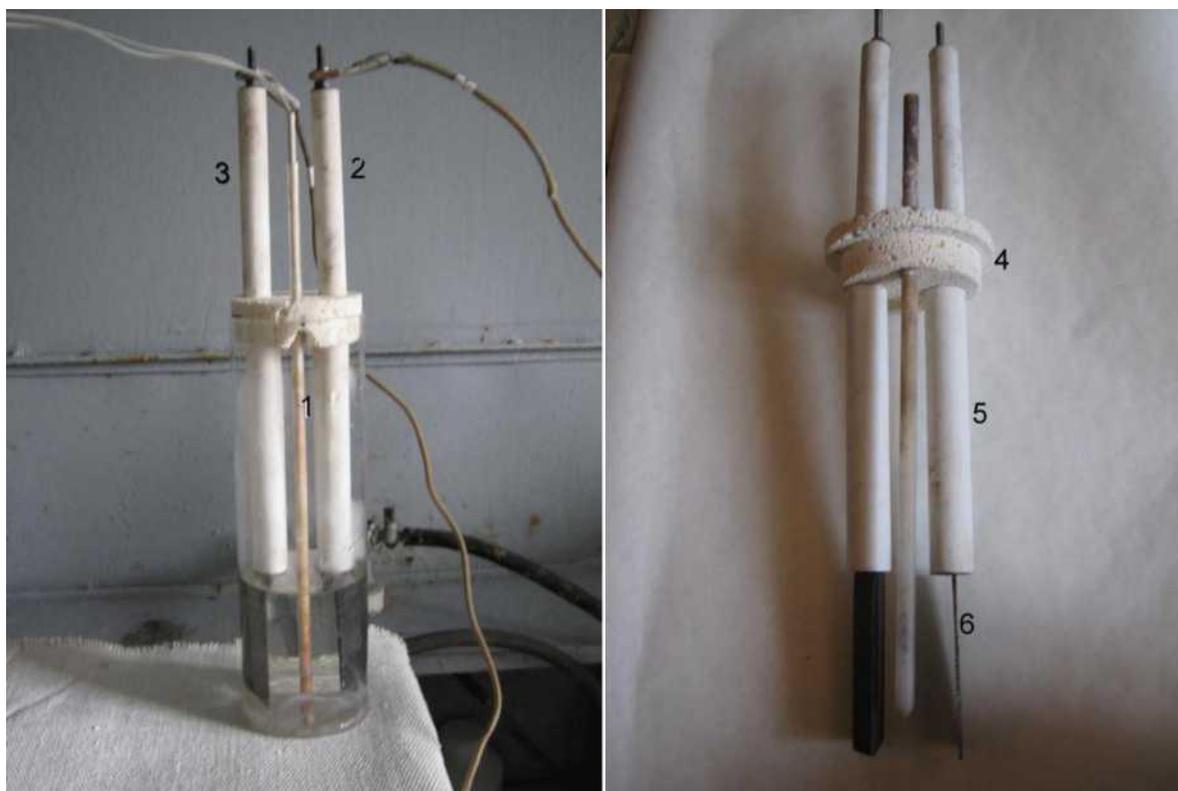


Рисунок 6. Электролитическая ячейка для получения металлического магния из обезвоженного карналлита Нивенского месторождения

Figure 6. Electrolytic cell for obtaining metallic magnesium from dehydrated carnallite of the Nivenskoye deposit



Рисунок 7. Полученный в ходе опыта металлический магний из карналлита Нивенского месторождения полиминеральных солей: а – капли металлического магния из расплава; б – отливка металлического магния в форме; в – слиток металлического магния
Figure 7. Metallic magnesium obtained during the experiment from the carnallite of the Nivensky deposit of polymineral salts: a – drops of metallic magnesium from the melt; b – casting of metallic magnesium in the form; c – an ingot of metallic magnesium

за исключением зафиксированных массовых долей кремния и хлора. Повышенное содержание кремния в опытном образце магния объясняется тем, что электролитическая ячейка и сосуд для переплавки магния были изготовлены из кварца, соответственно длительный контакт магния с диоксидом кремния обусловил повышенное содержание кремния в полученном образце магния.

Повышенное содержание хлора в магнии объясняется малым размером слитка, который при переплавке закристаллизовался очень быстро и процесс сепарации магния от эмульгированных в нем хлоридов рабочего расплава не завершился. Кроме того, полученный образец магния не подвергался рафинированию. В промышленных условиях рафинирование магния-сырца является обязательной регламентной операцией перед разливкой в тигли. Следует ожидать, что при получении магния на промышленных электролизерах из карналлита Нивенского месторождения показатели качества магния будут соответствовать ГОСТ 804–93.

Заключение

По результатам исследования 21 пробы карналлита и 7 проб бишофита, полученных в ходе разведочных работ на Нивенском месторождении полиминеральных солей Калининградско-Гданьского солевого бассейна, установлена возможность получения металлического магния в лабораторных условиях. Комплекс руд, формирующих полиминеральное месторождение, создает условия для его

использования как крупного нового источника сульфата калия. В связи с этим в разрабатываемом технологическом процессе переработки полиминеральных солей в качестве побочных продуктов будут образовываться карналлит и бишофит – непосредственное сырье для производства магния. Вместе с тем в ходе опытов установлено, что в карналлите и бишофите Калининградско-Гданьского солевого бассейна присутствует высокое содержание сульфат-иона. Для получения металлического магния электролитическим способом данные компоненты нуждаются в предварительной десульфатизации. В качестве исходного сырья для производства магния предпочтителен карналлит – ввиду меньших примесей сульфат-ионов.

Проведенный комплекс геологоразведочных работ, лабораторных экспериментов и предварительных технологических разработок показывает перспективность расширения сырьевой базы месторождений полиминеральных солей Калининградско-Гданьского солевого бассейна с целью получения металлического магния. С учетом высокой значимости для региона освоения данных ресурсов, дефицита сульфата калия, эпсомита, калимагнезии и металлического магния на внутреннем и европейском рынке, а также существующих государственных требований по рациональному недропользованию целесообразным представляется формирование максимально комплексной технологии разработки с получением наиболее широкой линейки конечных продуктов, включающей и металлический магний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Разумович С. В. Анализ экономических перспектив разработки месторождений полиминеральных солей в Калининградской области // Экономика и бизнес: теория и практика. 2018. № 10-2. С. 64–69. <https://doi.org/10.24411/2411-0450-2018-10089>
2. Barancev A., Kerusov I., Boyarkin R., Obolenskaya A., Kalinina E., Akulenko A., Gubachev O. Complicated Salt Strata Influence on the Seismo-Geological Model of Subsalt Structures in the Kaliningrad Region // Saint Petersburg 2020 (Saint Petersburg, Russia, 16–19 November 2020). European Association of Geoscientists & Engineers. 2020. Т. 2020. № 1. Р. 1–5. <https://doi.org/10.3997/2214-4609.202053069>
3. Тибилов Д. П., Домахина Ю. А. Развитие потенциала добычи калийных руд, производства сульфатных удобрений на территории Калининградской области и реализации сульфата калия на мировом рынке // Экономика промышленности. 2020. Т. 13. № 2. С. 225–232. <https://doi.org/10.17073/2072-1633-2020-2-225-232>
4. Барях А. А., Смирнов Э. В., Квиткин С. Ю., Тенисон Л. О. Калийная промышленность России: проблемы рационального и безопасного недропользования // Горная промышленность. 2022. № 1. С. 41–50. <https://doi.org/10.30686/1609-9192-2022-1-41-50>

5. Ermolin E., Brisyuk A., Pakhunov A., Romanov V. Gravity Exploration for K-Mg Salts in Kaliningrad Region // Engineering and Mining Geophysics 2020 (Perm, Russia, 11–14 September 2020). European Association of Geoscientists & Engineers. 2020. T. 2020. № 1. С. 1–7. <https://doi.org/10.3997/2214-4609.202051033>
6. Zhamoïda V., Sivkov V., Nesterova E. Mineral Resources of the Kaliningrad Region / V. A. Gritsenko, V. V. Sivkov, A. V. Yurov, A. G. Kostianoy (eds) // Terrestrial and Inland Water Environment of the Kaliningrad Region: The Handbook of Environmental Chemistry. Cham: Springer, 2017. Vol. 65. P. 13–32. https://doi.org/10.1007/698_2017_115
7. Немчинова Н. В., Яковлева А. А. Кинетическая оценка возможности восстановления алюминия и магния из водных растворов их солей как альтернатива электролизу расплавов // Известия вузов. Цветная металлургия. 2019. № 5. С. 14–22. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2019-5-14-22>
8. Шевчук В. В., Поткина Т. Н., Войтенко А. И., Сметанина О. В. Синтез карналлита из растворов хлорида магния и калия // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. 2021. Т. 57. № 1. С. 87–93. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-1-87-93>
9. Wan Z., Zhou H. Process integration and energy analysis of bischofite producing metal magnesium // Chinese Journal of Process Engineering. 2020. Vol. 20. Issue 5. P. 609–618. <https://doi.org/10.12034/j.issn.1009-606X.219259>
10. Shevchuk V. V., Potkina T. N., Voitenko A. I., Smetanina O. V. Obtaining artificial carnallites from magnesium chloride brines // Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical Series. 2020. Vol. 56. No. 2. P. 229–234. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-229-234>
11. Дихтиевская Л. В., Шломина Л. Ф., Осипова Е. О., Шевчук В. В., Можейко Ф. Ф. Флотационное обогащение калийных руд // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. 2019. Т. 55. № 3. С. 277–287. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-277-287>
12. Lalia B. S., Khalil A., Hashaikeh R. Selective electrochemical separation and recovery of calcium and magnesium from brine // Separation and Purification Technology. 2021. Vol. 264. Article number 118416. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118416>
13. Qin J.-T., Wang J.-W., Wang H.-F., Zhao P.-Yu., Lu F.-H. Equilibrium distribution of Mg in manganese electrolysis system // Materials Research Express. 2019. Vol. 6. No. 9. Article number 0965d4. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab34ac>
14. Sun Z., Liu C., Lu G., Song X., Yu G. Effects of operational and structural parameters on cell voltage of industrial magnesium electrolysis cells // Frontiers of Chemical Science and Engineering. 2015. Vol. 9. No. 4. P. 522–531. <https://doi.org/10.1007/s11705-015-1539-x>
15. Chesnokov A. S., Denisov D. E., Zhenisov B. Zh. The stability of refractory materials for use in magnesium electrolysis cells // Refractories and Industrial Ceramics. 2005. Vol. 46. No. 4. P. 233–234. <https://doi.org/10.1007/s11148-006-0014-0>
16. Fuelling K. M., Dale O. R., Choi S., Simpson M. F. Effect of Temperature on the Solubility of Metallic Magnesium in Molten MgCl₂–KCl–NaCl // JOM. 2023. Vol. 75. P. 987–993. <https://doi.org/10.1007/s11837-022-05537-0>
17. Lee T.-H., Okabe T. H., Lee J.-Y., Kim Y. M., Kang J. Molten Salt Electrolysis of Magnesium Oxide Using a Liquid-Metal Cathode for the Production of Magnesium Metal // Metallurgical and Materials Transactions B. 2020. Vol. 51. P. 2993–3006. <https://doi.org/10.1007/s11663-020-01976-9>
18. Tan J., Ramakrishna S. Applications of magnesium and its alloys: a review // Applied Sciences. 2021. Vol. 11. No. 15. Article number 6861. <https://doi.org/10.3390/app11156861>
19. Xi X.-I., Feng M., Zhang L.-w., Nie Z.-r. Applications of molten salt and progress of molten salt electrolysis in secondary metal resource recovery // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. 2020. Vol. 27. P. 1599–1617. <https://doi.org/10.1007/s12613-020-2175-0>
20. Rutherford M., Telgerafchi A. E., Espinosa G., Powell A., Dussault D. Low-Cost Magnesium Primary Production Using Gravity-Driven Multiple Effect Thermal System (G-METS) Distillation / V. M. Miller, P. Maier, J. B. Jordon, N. R. Neelameggham (eds) // Magnesium Technology 2021. The Minerals, Metals & Materials Series. Cham: Springer, 2021. P. 139–144. https://doi.org/10.1007/978-3-030-65528-0_21

Статья поступила в редакцию 09 января 2023 года

Production of metallic magnesium based on polymineral ores of the Kaliningrad-Gdansk salt basin

Aleksandr Olegovich GAPCHICH^{1*}
Pavel Sergeevich SHCHERBAN^{2**}
Ol'GA Nikolaevna LETUNOVSKAYA^{3***}
Ivan Sergeevich NOVIKOV⁴

¹Research Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources, Moscow, Russia

²Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, Russia

³Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia

⁴Kyrgyz State Technical University named after I. Razzakov, Bishkek, Kyrgyz Republic

Abstract

Purpose of the work. Rational subsurface use implies the most complete and comprehensive development of mineral reserves. In this regard, the aim of the study is to determine the possibility of obtaining metallic magnesium from the ores of the Kaliningrad-Gdansk salt basin, along with planned potassium sulfate and magnesium sulfate production.

Methods. In the course of the study, ore samples were selected, the existing technologies of polymineral (kainite, carnallite and kizerite) ore processing are analyzed, a technological process for obtaining metallic magnesium from the available ore raw materials and by-products of the main production was developed, tests were organized to obtain metallic magnesium by electrolytic means based on the Nivenskoye deposit ore, the quality of the obtained material was evaluated, the possibilities of creating production in Kaliningrad region based on the available raw materials were analyzed.

Results. As a result of the development of raw material processing technology and laboratory tests, the possibility of obtaining metallic magnesium from polymineral (carnallite) ores of the Kaliningrad-Gdansk salt basin has been established. At the same time, it was revealed that the production of magnesium by the electrolytic method is complicated by the presence of a high concentration of sulfate ions in the initial processed raw materials, which requires the inclusion of the desulfatization stage in the technological process.

Conclusions. Natural carnallite ores of the Kaliningrad-Gdansk salt basin, as well as the obtained by-products arising during the main technological process (production of potassium sulfate), can be used for the production of high-quality metallic magnesium according to GOST 804–93 quality level. The results of the study make it possible to develop the natural resources of the polymineral ores of the Kaliningrad-Gdansk salt basin in the most comprehensive way, obtaining a wide range of products, including metallic magnesium.

Keywords: rational subsurface use, polymineral ore, metallic magnesium, electrolytic method, desulfurization, quality management, quality of raw materials.

REFERENCES

1. Razumovich S. V. 2018, Analysis of economic prospects for the development of deposits of polymineral salts in the Kaliningrad region. *Economika i biznes: teoriya i praktika* [Economics and business: theory and practice], no. 10-2, pp. 64–69. (In Russ.) <https://doi.org/10.24411/2411-0450-2018-10089>
2. Barancev A., Kerusov I., Boyarkin R., Obolenskaya A., Kalinina E., Akulenko A., Gubachev O. 2020, Complicated Salt Strata Influence on the Seismo-Geological Model of Subsalt Structures in the Kaliningrad Region. Saint Petersburg 2020 (Saint Petersburg, Russia, 16–19 November 2020). European Association of Geoscientists & Engineers, vol. 2020, no. 1. P. 1–5. <https://doi.org/10.3997/2214-4609.202053069>
3. Tibilov D. P., Domakhina Yu. A. 2020, Development of potash mining potential, production of sulfate fertilizers on the territory of the Kaliningrad region and the sale of potassium sulfate on the world market. *Ekonomika promyshlennosti* [Economics of Industry], vol. 13, no. 2, pp. 225–232. (In Russ.) <https://doi.org/10.17073/2072-1633-2020-2-225-232>
4. Baryakh A. A., Smirnov E. V., Kvitkin S. Yu., Tenison L. O. 2022, Potash industry in Russia: problems of rational and safe subsoil use. *Gornaya promyshlennost'* [Mining industry], no. 1, pp. 41–50. (In Russ.) <https://doi.org/10.30686/1609-9192-2022-1-41-50>
5. Ermolin E., Brisyuk A., Pakhunov A., Romanov V. 2020, Gravity Exploration for K-Mg Salts in Kaliningrad Region. Engineering and Mining Geophysics 2020 (Perm, Russia, 11–14 September 2020). European Association of Geoscientists & Engineers, vol. 2020, no. 1, pp. 1-7. <https://doi.org/10.3997/2214-4609.202051033>
6. Zhamoida V., Sivkov V., Nesterova, E. 2017, Mineral Resources of the Kaliningrad Region. V. A. Gritsenko, V. V. Sivkov, A. V. Yurov, A. G. Kostianoy (eds). Terrestrial and Inland Water Environment of the Kaliningrad Region: The Handbook of Environmental Chemistry. Cham: Springer, vol. 65, pp. 13–32. https://doi.org/10.1007/698_2017_115
7. Nemchinova N. V., Yakovleva A. A. 2019, Kinetic assessment of the possibility of reducing aluminum and magnesium from aqueous solutions of their salts as an alternative to the electrolysis of melts. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya* [Non-ferrous metallurgy], no. 5, pp. 14–22. (In Russ.) <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2019-5-14-22>

✉gapchich.alexander@gmail.com

**Ursa-maior@yandex.ru

***ol.let@yandex.ru

8. Shevchuk V. V., Potkina T. N., Voytenko A. I., Smetanina O. V. 2021, Synthesis of carnallite from solutions of magnesium and potassium chloride. *Izvestiya Natsional'noy akademii nauk Belarusi. Seriya khimicheskikh nauk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Sciences Series], vol. 57, no. 1, pp. 87–93. (In Russ.) <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-1-87-93>
9. Wan Z., Zhou H. 2020, Process integration and energy analysis of bischofite producing metal magnesium. *Chinese Journal of Process Engineering*, vol. 20, no. 5, pp. 609–618. <https://doi.org/10.12034/j.issn.1009-606X.219259>
10. Shevchuk V. V., Potkina T. N., Voitenko A. I., Smetanina O. V. 2020, Obtaining artificial carnallites from magnesium chloride brines. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical Series*, vol. 56, no. 2, pp. 229–234. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-229-234>
11. Dikhtievskaya L. V., Shlolina L. F., Osipova E. O., Shevchuk V. V., Mozheiko F. F. 2019, Flotation enrichment of potash ores. *Izvestiya Natsional'noy akademii nauk Belarusi. Seriya khimicheskikh nauk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Sciences Series], vol. 55, no. 3, pp. 277–287. (In Russ.) <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-277-287>
12. Lalia B. S., Khalil A., Hashaikh R. 2021, Selective electrochemical separation and recovery of calcium and magnesium from brine. *Separation and Purification Technology*, vol. 264, article number 118416. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118416>
13. Qin J.-T., Wang J.-W., Wang H.-F., Zhao P.-Yu., Lu F.-H. 2019, Equilibrium distribution of Mg in manganese electrolysis system. *Materials Research Express*, vol. 6, no. 9, article number 0965d4. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab34ac>
14. Sun Z., Liu C., Lu G., Song X., Yu G. 2015, Effects of operational and structural parameters on cell voltage of industrial magnesium electrolysis cells. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, vol. 9, no. 4, pp. 522–531. <https://doi.org/10.1007/s11705-015-1539-x>
15. Chesnokov A. S., Denisov D. E., Zhenisov B. Zh. 2005, The stability of refractory materials for use in magnesium electrolysis cells *Refractories and Industrial Ceramics*, vol. 46, no. 4, pp. 233–234. <https://doi.org/10.1007/s11148-006-0014-0>
16. Fuelling K. M., Dale O. R., Choi S., Simpson M. F. 2023, Effect of Temperature on the Solubility of Metallic Magnesium in Molten $MgCl_2$ -KCl-NaCl. *JOM*, vol. 75, pp. 987–993. <https://doi.org/10.1007/s11837-022-05537-0>
17. Lee T.-H., Okabe T. H., Lee J.-Y., Kim Y. M., Kang J. 2020, Molten Salt Electrolysis of Magnesium Oxide Using a Liquid-Metal Cathode for the Production of Magnesium Metal. *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 51, pp. 2993–3006. <https://doi.org/10.1007/s11663-020-01976-9>
18. Tan J., Ramakrishna S. 2021, Applications of magnesium and its alloys: a review. *Applied Sciences*, vol. 11, no. 15, article number 6861. <https://doi.org/10.3390/app11156861>
19. Xi X.-L., Feng M., Zhang L.-w., Nie Z.-r. 2020, Applications of molten salt and progress of molten salt electrolysis in secondary metal resource recovery. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, vol. 27, pp. 1599–1617. <https://doi.org/10.1007/s12613-020-2175-0>
20. Rutherford M., Telgerafchi A. E., Espinosa G., Powell A., Dussault D. 2021, Low-Cost Magnesium Primary Production Using Gravity-Driven Multiple Effect Thermal System (G-METS) Distillation. V. M. Miller, P. Maier, J. B. Jordon, N. R. Neelameggham (eds). *Magnesium Technology 2021. The Minerals, Metals & Materials Series*. Cham: Springer, pp. 139–144. https://doi.org/10.1007/978-3-030-65528-0_21

The article was received on January 09, 2023