

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТЕФАНІКА»

На правах рукопису

Самборська Марія Ігорівна

УДК 661.832

**ОДЕРЖАННЯ БЕЗХЛОРИДНОГО КАЛІЙНОГО ДОБРИВА
СУЛЬФАТНОЮ КОНВЕРСІЄЮ КАЛІЙНО-МАГНІЄВИХ РУД**

05.17.01 - технологія неорганічних речовин

ДИСЕРТАЦІЯ

на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Науковий керівник

Костів Іван Юрійович

кандидат технічних наук

Івано-Франківськ – 2016

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1	
АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	11
1.1. Стан, перспективи виробництва і споживання калійних добрив	11
1.2. Коротка характеристика полімінеральних калійних руд Прикарпаття	15
1.3. Теорія розчинення і кристалізації солей та мінералів	19
1.4. Загальна характеристика існуючих технологій перероблення полімінеральних руд хлоридно-сульфатного типу	25
1.5. Кристалізація шеніту і калію сульфату	27
1.6. Основні проблеми перероблення полімінеральних калійних руд на сульфатні калійно-магнієві добрива, визначення мети і завдань досліджень	30
РОЗДІЛ 2	
МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ І АНАЛІЗІВ	35
2.1. Характеристика вихідних матеріалів, методик проведення експериментів і аналізів	35
2.2. Опис лабораторної установки	41
РОЗДІЛ 3	
ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ ХЛОРИДНИХ КАЛІЙНИХ І КАЛІЙНО-МАГНІЄВИХ МІНЕРАЛІВ ІЗ НАТРІЮ СУЛЬФАТОМ ..	43
3.1. Дослідження термодинамічної ймовірності реакцій конверсії хлоридних калійних і калійно-магнієвих мінералів із натрію сульфатом	43
3.2. Дослідження взаємодії мірабіліту з мономінеральними зразками, що входять до складу полімінеральної руди	49
3.3. Дослідження процесу конверсії полімінеральної руди із натрію сульфатом з використанням рентгенофазового аналізу	52

3.4. Дослідження конверсії натрію сульфату, калію і магнію хлоридів в середовищі шенітового розчину	63
---	----

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ КОНВЕРСІЇ ПРИРОДНОГО ЛАНГБЕЙНІТУ З НАТРІЮ СУЛЬФАТОМ І КАЛІЮ ХЛОРИДОМ У ШЕНІТ	74
4.1. Вплив температури і часу на ступінь конверсії лангбейніту	74
4.2. Визначення кінетичних параметрів реакції конверсії природнього лангбейніту з натрію сульфатом і калію хлоридом у шеніт	77
4.3. Вплив розміру частинок лангбейніту, глинистих домішок та калію хлориду на процес конверсії	89
4.4. Дослідження впливу натрію сульфату на процес гідратації лангбейніту	90
4.5. Дослідження реакції гідратації кізериту з додаванням натрію сульфату і калію хлориду	94

РОЗДІЛ 5

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ РОЗЧИНЕННЯ КОНВЕРТОВАНОЇ РУДИ В ОБОРОТНОМУ ШЕНІТОВОМУ РОЗЧИНІ	98
5.1. Дослідження впливу співвідношення фаз Т:Р та температури на процес розчинення конвертованої руди	98
5.2. Графо-аналітичні дослідження процесів конверсії в системі $K^+, Mg^{2+}, Na^+ Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ за участю натрію сульфату	105

РОЗДІЛ 6

ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА І ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНІ РОЗРАХУНКИ	118
6.1. Технологічна схема перероблення полімінеральної калійної руди з конверсією мінералів із натрію сульфатом	118
6.2. Техніко-економічні розрахунки технології одержання безхлоридного калійного добрива сульфатною конверсією	

калійно-магнієвих руд	126
ВИСНОВКИ	130
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	132
ДОДАТКИ	152

ВСТУП

Актуальність теми. За останні десятиліття в сільському господарстві України різко зменшився обсяг застосування калійних добрив. Потребу у них покривають, в основному, за рахунок імпорту калію хлориду із сусідніх держав. Водночас на Прикарпатті існують потужні поклади полімінеральних калійних руд хлоридно-сульфатного типу, перероблення яких може не тільки повністю забезпечити сільське господарство України калійно-магнієвими добривами, зокрема їх цінними сульфатними формами, але й частину з них експортувати. Існуючі технології перероблення цих руд через наявність у них легко- і важкорозчинних мінералів виявились малоефективними, енерговитратними, складними в апаратурному оформленні та не забезпечували високого ступеня вилучення Калію і Магнію в добрива і високої якості сульфатних калійних і калійно-магнієвих добрив. Досліджували процеси конверсії і розчинення лангбейніту в різних середовищах Д. Ленгауер, А.Б. Здановський, Г.А. Аксельруд, В.Т. Яворський, Т.В. Перекупко, Д.В. Гребенюк, К.І. Блажівський, О.М. Хацевич та ін. У розроблених ними процесах одержання калімагнезії утворювались надлишкові хлоридмагнієві розчини, які потрібно випарювати.

Головною причиною низької ефективності існуючих технологій є непостійність і багатоманітність складу руд, які містять одночасно важко- і легкорозчинні мінерали та до 24 % глинистих домішок. За відомими технологіями із руд вилучали тільки хлоридні, хлоридно-сульфатні мінерали й частково лангбейніт, а важкорозчинні сульфатні мінерали (кізерит, полігаліт і більша частина лангбейніту) переходили у багатотоннажні відходи. Одержані виробничі розчини були недостатньо насичені за сульфатними солями, тому із них важко було одержати безхлоридне добриво. Крім того, в розчині після кристалізації збільшувалась концентрація магнію хлориду, тому частину його виводили з процесу на перероблення багатостадійним випарюванням, що призводило до ускладнення технології і

збільшення енерговитрат. Запропоновано низку удосконалень існуючої технології, однак вони дають змогу лише частково підвищити витяг корисних компонентів руди в добриво й не виключають багатостадійні та енерговитратні стадії випарювання та необхідність використання спеціального обладнання. Тому дослідження, спрямовані на пошук та розроблення високоефективних і енергоощадних способів перероблення полімінеральних калійних руд Прикарпаття, є безперечно актуальними і мають велике народногосподарське значення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконували згідно науково-дослідної теми Міністерства освіти і науки України «Технологія безхлоридного калійно-магнієвого добрива з конверсією лангбейніту і хлоридних мінералів із натрій сульфатом у шеніт» (номер державної реєстрації 0113U006444), планами робіт Державного підприємства «Науково-дослідний інститут галургії», а також щорічними планами науково-дослідних робіт кафедри органічної та аналітичної хімії ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», де дисертант була виконавцем.

Мета і завдання досліджень. Метою дисертаційної роботи є розроблення нової ефективної технології перероблення полімінеральних калійно-магнієвих руд на сульфатне калійно-магнієве добриво без утворення надлишкових магнійхлоридних розчинів.

Для досягнення зазначеної мети необхідно було виконати такі завдання:

- вивчити вплив основних факторів (температури, часу, розміру частинок, складу розчину та послідовності введення компонентів) на конверсію важкорозчинних лангбейніту і кізериту та калію хлориду натрію сульфатом у шеніт і кристалізацію шеніту з розчинів після розчинення конвертованої руди;
- дослідити процес розчинення попередньо конвертованої полімінеральної руди;

- розробити технологію перероблення руди на безхлоридне калійне добриво і визначити технологічний режим окремих стадій та процесу в цілому, виконати технологічні розрахунки;

- виконати техніко-економічну оцінку розробленої технології перероблення полімінеральних калійних руд Прикарпаття.

Об'єкт дослідження – процеси конверсії калійно-магнієвих мінералів полімінеральної руди натрію сульфатом, розчинення конвертованої руди і кристалізації шеніту з отриманих розчинів у технології безхлоридного калійного добрива.

Предмет дослідження – закономірності процесів конверсії калійно-магнієвих мінералів натрію сульфатом, розчинення конвертованої руди і кристалізації шеніту, термодинамічна ймовірність перебігу реакцій конверсії і нова технологія перероблення полімінеральної калійної руди.

Методи дослідження. У роботі використано комплекс сучасних методів теоретичних та експериментальних досліджень. Теоретичні розрахунки та оброблення експериментальних даних здійснювали з застосуванням комп'ютерних програм Mathcad, Microsoft Excel. Рентгенофазовий аналіз твердих фаз здійснювали за допомогою аналізатора ДРОН-3. Розрахунки матеріальних балансів і мінерального складу твердих фаз виконували за допомогою спеціальних комп'ютерних програм. Концентрацію іонів визначали за стандартними методами хімічного аналізу, зокрема K^+ – ваговим тетрафенілборатним, Mg^{2+} і Ca^{2+} – комплексонометричним, Cl^- – меркуриметричним, SO_4^{2-} – гравіметричним методами. Концентрацію Na^+ визначали за різницею еквівалентів аніонів і катіонів.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що вперше одержані закономірності перебігу реакцій конверсії важкорозчинних лангбейніту і кізериту, а також хлоридних калійних і калійно-магнієвих мінералів полімінеральної калійної руди натрію сульфатом у сульфатні і процесу перероблення конвертованої руди на безхлоридне калійно-магнієве

добриво, які склали теоретичну основу для створення нової технології перероблення полімінеральної калійної руди на безхлоридне калійно-магнієве добриво, в якій не утворюються відходи магнійхлоридних розчинів, а саме:

- вперше встановлено, що конверсія зволоженого лангбейніту, натрію сульфату і калію хлориду відбувається у міжкристалічній рідкій фазі, в дифузійній близькій до перехідної області, в результаті якої утворюється шеніт і натрію хлорид; порядок реакції перебуває у межах 0,18 – 0,22, що підтверджує її складний характер і наближеність до реакцій нульового порядку;

- встановлено, що зволожені легкорозчинні мінерали (сильвін і каїнт) під дією натрію сульфату конвертують у шеніт і натрію хлорид, без утворення магнію хлориду;

- вперше встановлено, що найвищий ступінь конверсії зволоженого лангбейніту із натрію сульфатом і калію хлоридом досягається за температури 313 – 323 К; для частинок лангбейніту розміром 3 – 5 мм конверсія завершується протягом 5 – 10 діб. У цих умовах досягається ступінь конверсії кізериту 70 %.

- встановлено, що розчинення конвертованої калійно-магнієвої руди в оборотному шенітовому розчині доцільно здійснювати протягом 30-45 хв за температури близько 343 К і співвідношення (1,8 – 2,0):1.

Практичне значення одержаних результатів полягає в тому, що:

- запропоновано новий технологічний процес перероблення полімінеральної калійної руди конверсією калійно-магнієвих мінералів натрію сульфатом у шеніт і натрію хлорид. Після розчинення конвертованої руди та кристалізації із насиченого розчину шеніту не утворюються надлишкові магнійхлоридні розчини, внаслідок чого відпадає потреба багатостадійного випарювання розчинів, значно спрощується і здешевлюється процес, зменшується енергоємність виробництва. Розроблена технологія є екологічною, оскільки тверді відходи виробництва – галітовий

залишок і глинистий мул – передбачено подавати на заповнення вироблених шахтних пустот;

- отриманий за розробленою технологією продукт – калімагнезія – повністю відповідає вимогам чинних технічних умов;

- виконана узагальнена техніко-економічна оцінка розробленої технології переконливо свідчить про її економічну ефективність і доцільність промислової реалізації. Вона може бути основою для створення на базі вітчизняної сировини потужного виробництва безхлоридного калійно-магнієвого добрива в Україні;

- нова технологія безхлоридного калійного добрива конверсією калійно-магнієвих мінералів натрію сульфатом буде використана під час розроблення ТЕО відновлення виробництва калійних добрив на Стебницькому гірничо-хімічному підприємстві «Полімінерал» (додаток Д).

Особистий внесок здобувача полягає у плануванні, підготовці і виконанні лабораторних досліджень, хімічних аналізів, термодинамічних розрахунків ймовірності перебігу реакцій конверсії, обробленні результатів експериментів; формулюванні основних положень і висновків, розробленні технологічної схеми, оформленні статей [178–183, 185, 190, 191], дві з яких в наукометричних журналах [183, 191]. Постановку завдання, обговорення результатів досліджень, їх інтерпретацію, узагальнення і формулювання висновків виконували разом з науковим керівником, к.т.н. І.Ю. Костівим. Основні результати автор доповідала на наукових конференціях [186-189, 192]. За матеріалами дисертації здобувачем у співавторстві з науковим керівником отриманий патент України на винахід [184].

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати дисертаційної роботи були розглянуті та обговорені на XVII International Salt Symposium «Quo Vadis Sal» (Krakow–Wieliczka, 2012p.), XIV International Conference «Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems» (Івано-Франківськ, 2013p.), VI Міжнародній науково-технічній конференції «Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних

проблем» (м. Одеса, 2013р.), V Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2014р.), VII Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпропетровськ, 2015 р.) та на наукових семінарах кафедри органічної та аналітичної хімії ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» та кафедри хімії і технології неорганічних речовин Національного університету «Львівська політехніка».

Публікації. За результатами досліджень дисертаційної роботи опубліковано 15 наукових праць, з них 7 – у фахових наукових виданнях, рекомендованих ВАК України, 2 – у виданні, що входить до наукометричних баз даних і 5 у тезах доповідей та одержано патент України на винахід.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел. Загальний обсяг роботи становить 175 сторінок, з них основного тексту – 132 сторінки. Робота містить 28 таблиць й 45 рисунків.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Стан, перспективи виробництва і споживання калійних добрив

Забезпечення населення продуктами харчування – одне з пріоритетних завдань у світі. Це зумовлено щорічним приростом чисельності населення Землі і зменшенням площ сільськогосподарських угідь [1]. За період 1990-2010 р. приріст виробництва зерна в світі забезпечувався, в основному, за рахунок підвищення урожайності [1]. За оцінками Продовольчої і сільськогосподарської організації ООН світовий попит на продукти харчування до 2050 р. збільшиться вдвоє, а приріст об'ємів виробництва продовольства на 80 % буде забезпечений нарощуванням валового збору зернових культур [1]. Світовий зерновий ринок є одним із найважливіших стратегічних інтересів держав. Тому завдання збільшення в Україні урожайності сільськогосподарських культур, зокрема пшениці, є актуальним, а рівень розвитку зовнішньої торгівлі зерном є одним із показників забезпечення рівня життя громадян.

Одним із факторів зростання урожайності є використання мінеральних добрив. Сьогодні щорічне зростання споживання добрив становить 2,5-3,0 %.

У структурі світового споживання мінеральних добрив найбільша частка 60 – 70 % – припадає на нітратні. У 2014 р. світові поставки нітратних добрив становили 205,1 млн.т, калійних - 61,1 млн.т, а фосфатних – 64,6 млн.т [2]. В Україні на Нітроген в останні роки припадає до 93 % від загального обсягу поживних речовин мінеральних добрив [3]. У 2005 р. на виробництво мінеральних добрив було витрачено 7,4 млрд. м³ природного газу із 8,8 млрд. м³, які споживає хімічний комплекс України [4].

Отже внутрішній ринок України – країни з великим аграрним потенціалом – залишається перспективним. Калійні добрива із власної сировини в Україні за останні роки не виробляють, виробляють тільки калію

сульфат конверсійним методом і складні NPK – добрива з імпортного калію хлориду.

Сьогодні в світі створюються і модернізуються на різних стадіях близько 65 нових калійних проектів більше як у 20 країнах світу (Білорусь, Російська Федерація, Канада, Китай, Індія, Бразилія, Аргентина, Тайланд, Конго, Ефіопія) [5]. Це вплине на попит і ціни на калійну продукцію. У цій ситуації поза конкуренцією будуть сульфатні калійні добрива, яких в світі випускають менше 10 % від загального обсягу калійних добрив.

Вичерпування запасів енергетичних ресурсів сприяє зростанню споживання біологічного палива: біоетанолу і біодизельного палива, а також біометану. Від 2000 до 2010 року світове виробництво етанолу з біопаливної сировини збільшилось із 22,7 млн. м³ до 113,6 млн. м³ [6]. До 2019 року прогнозується випуск біоетанолу і біодизельного палива відповідно 158,8 і 41,2 млн. м³ [6]. Усього в світі частка етанолу в витраті палива на транспорт в 2007 – 2009 роках становила 4,6 %, до 2019 року прогнозується її збільшення до 9,0 % [6]. Лідером серед країн у споживанні етанолу як автомобільного палива є Бразилія, частка якого в 2007-2009 роках становила 46,1 % і до 2019 року прогнозується 70,2 %, в США ці показники становлять відповідно 4,3 і 8,4 %, в країнах-членах ЄС – 1,8 і 8,5 % [6].

Із аграрної сировини виробляють біопластики. В 2010 році світове їх виробництво становило 700 тисяч тонн, а до 2015 року прогнозується зростання їх випуску до 1,7 млн. тонн [6].

Індустрія біопалива стимулює попит на низку сільськогосподарських культур: кукурудзи, соняшнику, ріпаку, бобових. Ці культури потребують високих норм внесення поживних речовин, що викликає зростання попиту на них. У 2008-2009 роках було використано під культури для виробництва біопалива, тисяч тонн: 99,3 Нітрогену, 34,2 Фосфору і 23,2 Калію [6].

Виробництво біологічного палива потребує сьогодні близько 5 % світового виробництва зернових і олійних культур. Глобальний прогноз стосовно біопалива оптимістичний: виробництво біоетанолу буде постійно

зростати. Разом із тим площі сільськогосподарських угідь постійно скорочуються. Отже, стає очевидною необхідність збільшення випуску продуктів харчування, особливо якісних, палива і енергоносіїв, що залежить від виробництва і якості мінеральних добрив. Сьогодні біопаливо є фактором, який не можна не враховувати в прогнозах світового попиту на сільськогосподарські культури і добрива.

До основних поживних елементів для рослин належать Калій, Нітроген і Фосфор, а також Кальцій, Магній, Сульфур і низка мікроелементів. Калій серед них є найважливішим елементом для живих організмів і водночас – найбільш дефіцитним у ґрунті. Калій сприяє перетворенню Нітрогену рослинами в білок, збільшенню вмісту цукру в цукрових буряках, цитрусових і баштанних культурах, томатах, білків у зернових, покращенню споживчих якостей всієї сільськогосподарської продукції. Недостатнє забезпечення рослин Калієм призводить до того, що нітратні добрива не переводяться в білок і залишаються у вигляді нітратів, отруйних для живого організму [7].

Калій блокує надходження в рослини радіоактивних ізотопів Цезію, які попали в ґрунти внаслідок аварій на АЕС. Засвоєння радіоактивного Цезію-137 затримується внаслідок внесення в ґрунт Калію і рослини практично не заражаються радіонуклідами. Аналогічно очищується сільгосппродукція від радіоактивного Стронцію-90 за допомогою подібного до нього елемента – Магнію, який є в калійно-магнієвих добривах. Калій збільшує морозостійкість рослин [8]. Крім того, Калій підвищує стійкість рослин до посухи [10], хвороб, що є важливо, оскільки в останні роки деякі культури вже не можна виростити без застосування пестицидів. У регіонах із помірним кліматом рекомендується регулярне внесення калію в нормах 58 – 125 кг/га, незалежно від його вмісту в ґрунті [9]. Калій збільшує міцність стебел і запобігає вилягання зернових [10]. За недостачі Калію гірше засвоюється CO_2 і для синтезу вуглеводів рослині не вистачає вуглецевої

сировини, окиснюється цукор кліткового соку і запаси вуглеводів у рослинах, не забезпечених K^+ , не поновлюються, а витрачаються [10].

За недостатчі Калію сповільнюється перетворення простих вуглеводів у складні оліго- і полісахариди [11]. Калію сульфат застосовується для підживлення культур, які негативно реагують на хлориди. Це цитрусові, виноград, томати, перець, зернові, картопля. Крім того, калію сульфат містить 18,4 % Сульфуру, який за значимістю наближається до Фосфору. Досліди з пшеницею і житом, проведені в низці європейських країн, показали, що максимальне засвоєння комплексних добрив відбувається за співвідношення $N : K_2O = 1 : 1,7$ [12].

Сульфатні форми калійно-магнієвих добрив краще впливають на урожайність різних культур [13]. Зменшення кількості внесення органічних добрив та простого суперфосфату призвело до виникнення дефіциту Сульфуру в переважній більшості ґрунтів України [14].

Серед елементів живлення рослин проміжне значення між макро- і мікроелементами займають Кальцій, Магній і Сульфур. Ca^{2+} і Mg^{2+} регулюють кислотність ґрунту, водний режим рослин, впливають на азотний обмін і фотосинтез, на життєво важливі фізіолого-біохімічні процеси в рослинах в умовах посухи, склад поглинених катіонів, іонний склад ґрунтового розчину [15, 16].

Отже, сульфатні форми калійних добрив є безбаластними, містять Калій і Сульфур, їх можна вносити під усі культури на противагу до хлоридних які малоефективні для низки культур, що негативно реагують на Хлор. Для живлення рослин використовують калімагnezію, калію сульфат, природний лангбейніт [17]. Для їх добування використовують як сировину калійні руди [18], алуніти, слюди [19]. Сировиною для їх виробництва є потужні поклади полімінеральних калійних руд Прикарпаття.

1.2. Коротка характеристика полімінеральних калійних руд Прикарпаття

Особливий інтерес серед природних сполук калію займають калійні руди сульфатного типу. Такі руди мало поширені в природі, на них припадає менше 10 % відомих світових запасів калійної сировини [20]. В Україні залягають поклади хлоридно-сульфатних руд у Прикарпатському соленосному басейні, який розташований у Східному прогині Карпат і простягається смугою протяжністю 300 км і шириною 25 – 60 км. У Південно-Східному напрямку прогин продовжується в Румунії, а в Північно-Західному переходить на територію Польщі [21, 22]. Калійні площі представлені групою розрізнених лінз потужністю 100-150 м, які простягаються на відстань 3 – 6 км [22 – 24]. Запаси калійної сировини в Прикарпатті оцінюють у 7,2 млрд. т [25]. До найбільших родовищ відноситься Бориславське (1013,7 млн. т), Стебницьке (1207,0 млн. т), Марково-Розсільнянське (1040,3 млн. т), Велика Белина (384,0 млн. т), Уличнянське (304,7 млн. т), Калуш-Голинське (591,7 млн. т) та ін. [25].

Калійні руди Прикарпаття характеризуються неоднорідністю та багатоманітністю мінерального складу, подібного не зустрічається в жодному з відомих родовищ світу [23]. До складу полімінеральних калійних руд входить близько 16 мінералів.

Основними мінералами полімінеральних калійних руд є каїніт, лангбейніт і галіт [21, 26-29], які утворюють калієносні породи. Найпоширенішою породою є каїнітова [26, 28], яка містить 35 – 60 % каїніту, 20 – 40 % галіту та інші мінерали [26]. Наступною за поширеністю є лангбейніто-каїнітова порода [26, 28], яка містить 10-20 % лангбейніту, 20 – 30 % каїніту, 30 – 40 % галіту. Ця порода відома лише в прикарпатському родовищі [28]. Широко поширеною є також лангбейнітова порода, що містить 30 – 50 % лангбейніту, біля 30 % галіту [26, 28]. Вона зустрічається в

багатьох родовищах світу, але лише в Прикарпатті та в США утворює промислові запаси [23, 28-30].

Полімінеральні калійні руди Прикарпаття містять 15-30 % глинистих домішок [21, 29].

У калійних породах присутній у вигляді тонких прошарків та включень також полігаліт, вміст якого досягає 10 % [28].

Основними цінними компонентами, які представляють інтерес для виробництва добрив, є Калій і Магній, вміст яких у полімінеральних калійних рудах досягає відповідно 15 і 5 % [24]. Для галургійної промисловості важливо знати мінеральний склад руди, який характеризує розчинність її компонентів у процесі перероблення. Літературні джерела наводять лише усереднений мінеральний склад калійних руд та вміст основного цінного компонента – Калію.

Калійні мінерали, які входять до складу полімінеральних руд, відрізняються між собою швидкістю розчинення і розчинністю. Одночасна присутність у руді важко- і легкорозчинних калійних мінералів, а також присутність легкорозчинного галіту зумовлює значні труднощі під час перероблення полімінеральної калійної сировини. Так, під час її розчинення в обмеженій кількості води чи сольових розчинів у рідку фазу переходять легкорозчинні калійні мінерали – сильвін, каїніт, шеніт та ін., а також частково галіт. У нерозчиненому залишку міститься основна кількість лангбейніту, кізериту, галіту і весь полігаліт. Такий залишок необхідно додатково переробляти з метою повнішого вилучення сульфатних калійних та магнієвих солей.

Вищенаведений короткий аналіз полімінеральної сировини Прикарпаття показує, що через надзвичайну складність їх мінерального складу та високий вміст глинистих домішок, враховуючи змінність мінерального складу, різну розчинність та швидкість розчинення окремих мінералів у водних розчинах, у технологічному аспекті ці руди є дуже складними. Однак важливе значення прикарпатських калійних руд як сировини для виробництва сульфатних

калійних добрив зумовлює неослабний науковий інтерес до проблеми їх перероблення.

Теоретичною основою різних методів перероблення складних сольових розчинів та руд є діаграми розчинності відповідних водно-сольових систем. Ці діаграми відображають їх рівноважний стан. Але для хлоридно-сульфатних систем існують метастабільні рівноваги, які характерні для промислових технологічних процесів. Так галіт може існувати майже з усіма солями, що кристалізуються в системі K^+ , Mg^{2+} , $Na^+|| Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ за винятком арканіту (K_2SO_4) і сакіїту ($MgSO_4 \cdot 6H_2O$) [31]. Кристалізація кізериту спостерігається лише після перемішування суспензії епсоміту протягом 5 діб. Тому в технологічних процесах розділення солей методами кристалізації кізерит не встигає утворюватись [31].

Основні калійні та калійно-магнієві мінерали відрізняються за своїми фізичними, фізико-хімічними [32] та енергетичними властивостями [33-37]. Енергія кристалічної ґратки тим менша, чим більше молекул води містить відповідний кристалогідрат, а найбільша вона для безводної солі [38]. Під час їх розчинення в рідку фазу переходять іони, які відрізняються активністю, координаційними числами [39, 40], коефіцієнтами активності [40] і ентальпією гідратації [41]. Сульфатні солі в розчині зменшують активність молекул води в гідратній оболонці і відрізняються низьким ступенем дисоціації [42]. Числа гідратації та стан води в гідратних сферах розчинів магнію сульфату і хлориду різні [43].

Лангбейніт – це один із найпоширеніших мінералів соляних покладів Прикарпаття. Він входить до складу лангбейнітових і лангбейніто-каїнітових порід. Лангбейніто-каїнітова порода в основному складена кристалічно-зернистою сумішшю галіту (30 – 40 %), каїніту (20 – 30 %), лангбейніту (10 – 20 %), сильвіну (5 – 10 %), кізериту (5 – 10 %) і глинистого матеріалу (до 20 %).

Лангбейніт синтезується під час взаємодії розчину KCl із матеріалом, що містить $MgSO_4$, за співвідношення $K_2O : MgSO_4$ від 1:1 до 1:4, температури

90 – 115 °C і тривалості біля 30 хв [44]. Лангбейніт з домішками вантгоффіту кристалізується також під час випарювання полікомпонентного розчину за температури кипіння [45, 46]. За підвищеної температури висолюючу дію на сульфати спричиняє KCl, а за низької – сульфати на хлориди. Цю властивість використовують для виділення в тверду фазу сульфатних калійно-магнієвих солей [47].

Конверсія лангбейніту в каїніт є тривалим процесом, який супроводжується утворенням дрібнокристалічної сульфатної фази [48]. Краще розчиняються калійно-магнієві солі із осаду, отриманого випарюванням розчину за температури 75 – 80 °C [49]. Площа поля кристалізації каїніту в системі $K^+, Mg^{2+}, Na^+ \parallel Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ з підвищенням температури від 55 до 75 °C зменшується [50]. За температури 70 °C в тверду фазу кристалізується суміш каїніту з домішками NaCl, яку легко переробляти на шеніт [51]. Через відмінність розмірів кристалів суспензію каїніту очищують від NaCl на гідроциклонах [52]. Каїніт відділяють, змішують із шенітовим розчином і добавляють у розчин після випарювання і відділення NaCl [53].

Епсоміт утворює призматичні, голчасті і волокнисті кристали, а також суцільні землисті маси. У сухих умовах епсоміт повільно втрачає воду і переходить у гексагідрат. Епсоміт разом із шенітом утворює дрібнозернисті маси на породах, до складу яких входять каїніт, лангбейніт і карналіт. Це – вторинний мінерал, що утворюється за рахунок вивітрювання каїніту, лангбейніту, кізериту, шеніту.

Карналіт утворює суцільні зернисті маси. Добре розчиняється у воді, дуже гігроскопічний, на повітрі швидко зволожується і розпадається на KCl і розчин $MgCl_2$. Супутниками карналіту є гіпс, ангідрит, галіт, полігаліт, кізерит, епсоміт, каїніт, сильвін.

Кізерит зустрічається у вигляді суцільних зернистих мас. У воді розчиняється дуже повільно. Це гігроскопічний мінерал, на вологому повітрі значно збільшується в об'ємі і поступово переходить у білий порошковатий епсоміт. Кізерит кристалізується із складних водних розчинів за температури

вище 18 °С в останні стадії кристалізації за недостачі води. За інших умов кристалізується гексагідрит або епсоміт, які за вищої температури переходять у кізерит. Супутниками його є гіпс, ангідрит, галіт, полігаліт, епсоміт та ін. Кізерит зустрічається в соленосних відкладах Прикарпаття у вигляді незначної домішки в каїніто-лангбейнітовій, рідше каїнітовій породах. Кізерит з галітом утворює прошарки в соляній породі. Кізерит в кількості до 7 % зустрічається в галіті, полігаліті та ангідриті. На деяких ділянках він асоціює з сильвіном, галітом і лангбейнітом. У парагенезі з кізеритом відмічаються полігаліт, ангідрит, левеїт, карналіт. У Стебницькому родовищі кізерит найчастіше зустрічається в каїнітових породах.

Каїніт утворює зернисті кристали. Він виділяється також у вигляді волокнистих утворень, які виповнюють тріщинки у вміщуючих породах. Каїніт часто знаходиться в галіті у вигляді включень правильних кристалів, що вказує на одночасне утворення цих двох мінералів. Відмічаються поєднання каїніту з галітом, сильвіном, лангбейнітом, полігалітом, з якими каїніт утворює кристалічно-зернисті маси.

Сильвін найчастіше зустрічається в суцільних зернистих скупченнях разом із іншими мінералами соляних покладів. Зустрічаються паралельні зростання сильвіну з галітом і гематитом. Сильвін виникає здебільшого шляхом осадження з водних розчинів. У соляних відкладах він знаходиться разом із галітом, карналітом та ін. [54].

Для добування з полімінеральної калійної сировини корисних речовин, серед яких найбільший інтерес представляє Калій у вигляді сульфатної форми, розроблені різні методи та технології. Огляд описаних у літературі та застосовуваних на практиці методів перероблення руд наведений нижче.

1.3. Теорія розчинення і кристалізації солей та мінералів

Основною стадією під час перероблення полімінеральних калійних руд є стадія розчинення, від якої залежить ступінь вилучення цінних компонентів у

розчин і насиченість його сульфатними калійними солями. Розчинення твердих речовин є фізико-хімічним процесом, який супроводжується контактуванням твердої фази з розчинником протягом усього процесу і завершується зникненням розчинної її частини. Концентрація розчину зростає і наближається до концентрації насичення. Інтенсивність масопередачі між двома фазами залежить, в основному, від фізичних властивостей системи, розподілу концентрацій, величини міжфазової поверхні та гідродинамічних умов перебігу процесу. Причому суцільною фазою є розчинник, а дисперсною – розчинювана речовина [55]. Якщо у процесі розчинення лімітуючою стадією є взаємодія розчинника з твердою фазою, а швидкість підведення розчинника до поверхні реакції достатньо велика, то інтенсивність розчинення виражається як швидкість хімічної реакції за концентрацією розчинника C_p [56]:

$$- dM_i / d\tau = k F C_p^n \quad (1.1)$$

де M_i – маса i -го компонента у твердій фазі; n – порядок реакції; k – константа швидкості реакції.

Для дифузійного розчинення швидкість процесу визначається швидкістю відносного руху твердих частинок і рідини. Швидкість розчинення i -го компонента суміші в розчині, що містить інші компоненти, концентрація яких змінюється в часі, визначається рівнянням Щукарєва

$$- dM_i / d\tau = K_i F_i (C_{si} - C_i) \quad (1.2)$$

де K_i – коефіцієнт масовіддачі для i -го компонента; F_i – поверхня розчинення; C_{si} – концентрація насичення i -го компонента в розчині; C_i – поточна концентрація i -го компонента в розчині.

Рівняння Щукарєва можна використовувати для пояснення кінетики розчинення подвійних солей у чистому розчиннику або у розчині, в якому масове співвідношення компонентів таке, як і в подвійній солі. У цьому випадку розчин розглядають як такий, що містить одну подвійну сіль [57]. Але на практиці розчинення індивідуальної подвійної солі зустрічається рідко. Часто в галургійній практиці відбувається розчинення в

концентрованому розчині з утворенням нової твердої фази на поверхні розчинення або в об'ємі розчину. Особливості фазового переходу в гетерогенних системах пов'язані із впливом поверхні твердих тіл на процес утворення зародків нових кристалів. Зазвичай присутність домішки твердої фази прискорює появу зародків, причому вплив їх тим більший, чим ближча домішка за своєю природою, будовою кристалічної ґратки до речовини, що кристалізується [58]. Швидкість росту кристалів залежить від пересичення розчину, температури, гідродинамічної обстановки в системі, присутності домішок [58]. Характер впливу розчинних у воді солей і температури виражається головним чином у зміні в'язкості розчину [56], а також хімічної активності води [59].

Технологічні процеси з перероблення природних солей визначаються не тільки кінцевим рівноважним станом взаємодіючих фаз, але також і кінетичними факторами: природою і складом твердих речовин, складом та температурою розчинників, розміром і формою кристалів, апаратурних умов розчинення [60].

Дифузійні процеси розчинення характеризуються залежністю швидкості розчинення від швидкості і напрямку руху розчинника, залежністю коефіцієнтів швидкості розчинення від коефіцієнтів дифузії та в'язкості розчину в пограничному шарі, в якому нагромаджується розчинена речовина, а також порівняно невисокими температурними коефіцієнтами [60]. Коефіцієнти дифузії неорганічних солей у водних розчинах залежать від їх природи. Так, наприклад, магнію сульфат за температури 283 К і концентрації 0,4 моль/дм³ має коефіцієнт дифузії $0,39 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, а KCl і NaCl відповідно за 291 К і 0,4 моль/дм³ – $1,46 \cdot 10^{-5}$ і $1,17 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ [61].

Розчинення твердої речовини в рідині супроводжується тепловим ефектом, величина і знак якого залежить від природи речовини і розчинника, температури розчинення і концентрації. Теплота розчинення складається із q_1 - теплоти руйнування кристалічної ґратки ($q_1 < 0$) і q_2 – теплоти сольватації ($q_2 > 0$). Частіше $|q_1| > |q_2|$ і загальна теплота розчинення від'ємна. Тому деякі

солі, які утворюють кристалогідрати, можуть мати теплоту сольватації, більшу за теплоту руйнування кристалічної ґратки і тоді теплота розчинення $q > 0$, тобто під час розчинення виділяється теплота [56]. Утворення кристалогідратів може відбуватися з поглинанням теплоти.

Залежність між складом, станом та властивостями рівноважних фізико-хімічних систем вивчається фізико-хімічним аналізом, основою якого є діаграми фазових рівноваг. Для п'ятикомпонентної системи $K^+, Mg^{2+}, Na^+ \parallel Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ дані з розчинності солей наведені в [62 – 72]. Для цієї системи за температур 90, 120 і 140 °C і насиченні Магнію хлоридом та сульфатом дані з розчинності наведені в [73].

Трудність вивчення гетерогенних процесів розчинення полімінеральних калійних руд, які відбуваються в п'ятикомпонентній системі, полягає в існуванні метастабільних рівноваг [74], значній відмінності термодинамічних властивостей катіонів і аніонів [75], їх розчинів [76,77], властивостей основних калійних та калійно-магнієвих мінералів, зокрема розчинності, швидкості розчинення, значення енергії активації процесу та ін. Чим більша розчинність солі, тим менше граничне пересичення розчину, а відносно граничне пересичення розчинів тим більше, чим вищий ступінь гідратації солей, а для солей, що утворюють кристалогідрати - чим більше молекул кристалізаційної води [76]. Пересичені розчини кристалогідратів стійкіші, ніж пересичені розчини солей, що не утворюють кристалогідратів [76]. Так, наприклад, навіть для одного мінералу енергія активації гетерогенного процесу змінюється зі зростанням ступеня перетворення через наявність лімітуючої стадії.

Так, дифузійні процеси можуть відбуватися в об'ємі і на межах зерен, які мають різну енергію. Під час реакції їх вклад змінюється і призводить до зміни енергії активації [77]. Теплоти розчинення солей у розчинах багатокомпонентних сольових систем залежать від типу і кількості солей, складу розчину і температури [78]. Через існування метастабільних рівноваг

кристалізація хлоридних солей може відбуватися в полі кристалізації епсоміту чи леоніту [79].

У багатокомпонентних системах сторонні іони можуть зменшувати чи збільшувати розчинність сульфатних і хлоридних солей [80]. Зменшення розчинності під дією однойменного іону призводить до збільшення рушійної сили кристалізації і до збільшення швидкості кристалізації [81]. Процеси розчинення, які протікають у дифузійній області під час перероблення руд, мають енергію активації 8 – 20 кДж/моль, а в кінетичній – 40 – 300 кДж/моль [82]. В умовах гідратації встановлюється рівновага гідрат-насичений розчин і кінетика процесу описується рівнянням Аврамі-Єрофєєва та лімітується поверхневими явищами [83, 84].

$$[-\lg (1-\alpha)^{1/n}] = k\tau \quad (1.3)$$

де α – ступінь перетворення, τ – час, n – параметр, який залежить від механізму реакції, швидкості утворення зародків кристалів та геометрії зародків.

На гідратацію важкорозчинних калійно-магнієвих мінералів впливають розчинені солі [85] і температура [86]. На розмір кристалів впливає інтенсивність перемішування [87], ступінь пересичення розчину і густина суспензії [88]. Під час масової кристалізації із розчинів швидкість росту кристалів залежить від їх розміру [89]. На швидкість утворення зародків кристалів впливає спосіб перемішування. Так, під час перемішування барботуванням повітрям швидкість утворення зародків значно менша, ніж механічного перемішування [90], що важливо для отримання укрупнених кристалів.

Недостатня вивченість питань гідродинаміки та масообміну фізико-хімічних процесів в умовах ущільненої взаємодії фаз в апаратах для розчинення, кристалізації чи конверсії стримують розроблення технологій та обладнання, які забезпечують можливість отримання крупнокристалічних продуктів із високими показниками якості [91].

Кінетика розчинення основних мінералів полімінеральних калійних руд Прикарпаття описана в [32, 59]. Сильвін, каїніт, шеніт та ін. є легкорозчинними мінералами і швидко розчиняються у виробничих розчинах. Швидкість розчинення у воді і водних розчинах сульфатних мінералів лангбейніту та кізериту дуже низька [92], що зумовлено міцністю будови їх кристалічної ґратки. На швидкість розчинення солей і мінералів впливають розчинені солі, які знижують активність води [93, 94]. Швидкість розчинення мінералів у солях зменшується [95] через зміну рухливості молекул розчинника під дією іонів солей. Так коефіцієнт самодифузії води для розчинів NaCl і CaCl₂ менший ніж для чистої води, тому швидкість розчинення мінералів у цих розчинах зменшується. Активність води в розчинах KCl і NaCl зменшується з ростом концентрації солі [94]. Присутність MgSO₄ в розчині змінює структуру води і з ростом його концентрації будова розчину якісно відрізняється від будови розбавленого розчину [96]. MgSO₄ впливає на структуру розчинів значно сильніше, ніж NaCl і KCl [98]. Для запобігання пересичення MgSO₄ в розчині регулюють співвідношення між концентрацією MgCl₂ і MgSO₄. З цією метою циркулюють частину розчину MgCl₂ [99], карналіту [100], або виводять частину розчину MgSO₄ із процесу [101]. MgCl₂ спричиняє висолюючу дію на NaCl і KCl [102]. Концентрація MgCl₂ в розчиняючому розчині повинна становити 5,5-5,7 мас. % [103]. Тому у виробництві калімагнезії виводять на випарювання 62,3-76,0 т шенітового розчину на 100 т руди, калімагнезії і сульфату калію – 92 – 136 т [103]. З метою підвищення ступеня розчинення калійних мінералів руди її розчиняють в декілька послідовних ступенів.

Розчинність солей і мінералів в системі $K^+, Mg^{2+}, Na^+ \parallel Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ залежить від складу розчину і температури. Наприклад, з підвищенням температури від 40 до 55 °C збільшується поле кристалізації каїніту і лангбейніту [104]. На розчинність солей впливають домішки однойменних іонів [105].

1.4. Загальна характеристика існуючих технологій перероблення полімінеральних руд хлоридно-сульфатного типу

Полімінеральні калійно-магнієві руди переробляли методами неповного та повного розчинення. За неповного розчинення у промислових умовах ступінь розчинення лангбейніту не перевищує 22 – 23 % [106], кізериту ще менший, а полігаліт практично не розчиняється. Тому залишок після гарячого розчинення додатково переробляли з метою виділення нерозчиненого лангбейніту і повернення його у виробництво калійних добрив [107]. Метод повного розчинення полягає у відділенні нерозчиненого лангбейніту і розчиненні його водою за температури 95 – 100 °C протягом 2,0 – 2,5 год з отриманням лангбейнітового розчину [108].

В роботі [109] легкорозчинні мінерали руди вилуговують в оборотних розчинах натрію сульфату чи шеніту з отриманням хлоридно-сульфатного розчину, який випарюють з виділенням кухонної солі, калійного добрива і магнію хлориду. Натрію сульфат кристалізується в тверду фазу. Осад промивають і сульфатний розчин повертають на розчинення руди. Глинистий мул з нерозчиненим лангбейніто-полігалітовим залишком фільтрують і сушать з отриманням безхлоридного добрива. Недоліком цього способу є необхідність фільтрування залишку з великою кількістю глинистого мулу.

Через низький ступінь розчинення калійних мінералів і високу насиченість хлоридами розчинів після розчинення руди запропоновано ці розчини випарювати до концентрації магнію 3,7 – 3,9 % для відділення частини NaCl [110]. Для збільшення концентрації основних солей в отриманому розчині до нього перед кристалізацією шеніту додають штучний каїніт та карналіт із стадії випарювання шенітового розчину [111].

Спосіб [112] передбачає додавання до розчину перед кристалізацією шеніту з метою зниження в ньому концентрації NaCl розчину після розкладу шеніту на калію сульфат, і штучного каїніту – до розчину після випарювання і виділення солі з подальшим охолодженням з метою кристалізації

шеніту [113]. Шеніт із вмістом менше 5 % Cl^- кристалізується з розчинів, у яких відношення масових концентрацій $\text{MgSO}_4 : (\text{MgSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4)$ не менше 0,40, а $\text{MgCl}_2 : (\text{MgCl}_2 + \text{MgSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4)$ не більше 0,30 [114].

Відомо [115], що лангбейніт у середовищі магнію хлориду конвертує в каїніт. Це дає змогу перевести важкорозчинні мінерали в легкорозчинні і збільшити ступінь виділення цінних компонентів руди в добриво [115, 116]. З метою уникнення утворення надлишкових розчинів магнію хлориду калію хлорид і каїніт полімінеральної руди переробляють на каїніт [115, 116]. У роботах [118-122] легкорозчинні мінерали, включаючи галіт, розчиняють повністю, нерозчинений лангбейніто-полігалітовий залишок відділяють, висушують і реалізують як готовий продукт, а розчин після розчинення випарюють для кристалізації NaCl . Випарений розчин змішують із каїнітом із стадії випарювання, нагрівають до температури 95 – 100 °C для розчинення KCl і конверсії каїніту в лангбейніт, відділяють гідросепарацією NaCl і охолоджують лангбейнітову суспензію для кристалізації шеніту з рідкої фази і конверсії лангбейніту в шеніт. Полімінеральні калійно-магнієві руди переробляють із попередньою гідратацією важкорозчинного лангбейніту в легкорозчинний шеніт [123 – 126]. Це дає змогу збільшити до 82 % ступінь розчинення Калію, однак гідратація лангбейніту супроводжується твердінням руди, що потребує періодичного її перемішування і значних складських площ.

Лангбейніт переробляють на шеніт і калію сульфат методом конверсії з розчином KCl за температури 45 – 55 °C [127]. Через низьку швидкість розчинення лангбейніту спосіб [128] передбачає отримання сульфатного калійно-магнієвого добрива конверсією розчину лангбейніту і кристалічного KCl . Багатокомпонентні розчини переробляють у декілька ступенів з отриманням на першому NaCl , на другому – шеніту і пізніше епсоміту [129].

Відомий спосіб [130] перероблення полімінеральної калійної руди з конверсією в каїніт галіто-лангбейнітового залишку із карналітом та

карналітовим розчином. Під дією магнію хлориду лангбейніт конвертує в каїніт, який легко розчиняється в оборотному розчині.

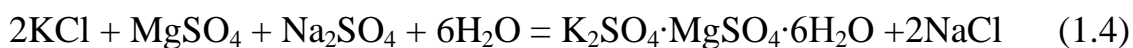
1.5. Кристалізація шеніту і калію сульфату

Насичений розчин, отриманий внаслідок розчинення мінералів полімінеральної калійної руди, переробляють шляхом політермічної кристалізації на сульфатне калійно-магнієве добриво. Під час перероблення руди, в якій масове відношення сильвіну до каїніту дорівнює нулю, як готовий продукт можна отримати тільки калімагнезію. Якщо в розчинній частині руди присутній і сильвін в еквівалентному співвідношенні з каїнітом, то відношення $KCl : (KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O) = 74,56 : 248,92 = 0,3$ і як готовий продукт буде тільки K_2SO_4 [9]. За наявності в полімінеральній руді значної кількості лангбейніту, епсоміту, шеніту, кізериту асортимент добрива визначається відношенням $mKCl : mMgSO_4$, які знаходяться у всіх розчинних мінералах. У таких умовах отримання лише калій сульфату досягається за співвідношення $2 \cdot 74,56 : 120,30 = 1,24$ [131].

Калію сульфат отримують із карналіту і магнію сульфату в двостадійному процесі конверсії без утворення проміжного шеніту за рахунок регулювання концентрації $MgCl_2$ на першій стадії 280-310 г/дм³ і на другій – 70-90 г/дм³ [131]. Із калію хлориду і магнію сульфату в одностадійному процесі отримують шеніт [132], який розкладають до калію сульфату [133]. Отже, під час утворення шеніту відбувається зв'язування і переведення у тверду фазу сульфат-іонів розчину, а в розчині підвищується концентрація магнію хлориду. Для повнішого зв'язування іонів Магнію в шеніт у рідкій фазі сульфат-іонів не вистачає.

Для вирівнювання співвідношення у рідкій фазі між іонами Магнію і сульфатів як джерело іонів SO_4^{2-} для отримання сульфатних калійних добрив можна використовувати природні мінерали натрію сульфату.

Шеніт під час додавання натрію сульфату утворюється згідно реакції



Отже, для отримання шеніту із каїніту і сильвіну кількість мірабіліту потрібно брати стехіометрично до калію хлориду. Якщо в розчинній частині руди кількість еквівалентів магнію сульфату переважає калію хлорид, то можна добавляти в процес конверсії сильвінітову руду або калію хлорид до стехіометричної рівності з магнію сульфатом та стехіометричну кількість мірабіліту. У випадку отримання в розчині після конверсії надлишку магнію сульфату відносно калію сульфату є доцільним виділення з розчину в тверду фазу шеніту з домішками магнію сульфату. Полімінеральну калійну руду розчиняють насиченим за Na_2SO_4 розчином за температури 35 – 45 °С у кількості для еквівалентного обміну між Cl^- і SO_4^{2-} і відділяють сульфатні мінерали, а з хлоридного розчину викристалізують NaCl і каїніт [134].

Із каїнітового розчину після розчинення руди спочатку кристалізується KCl і NaCl [135]. За підвищеного вмісту KCl в полімінеральній калійній руді із отриманого насиченого розчину під час охолодження спочатку відділяють суміш $\text{NaCl} + \text{KCl}$ за температури 30 °С і потім за температури 20 °С шеніт із чистотою 97 – 98 % [136]. Значний вміст хлоридів у шеніті спостерігається за концентрації MgCl_2 більше 10 %, що відповідає співвідношенню MgCl_2 : $(\text{MgCl}_2 + \text{MgSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4)$ 0,4 [137]. Із збільшенням температури від 75 до 105 °С зростає розчинність KCl і зменшується K_2SO_4 [138], що дає змогу висолювати сульфатні солі хлоридами [139].

З гарячим розчином після розчинення руди змішують KCl і Na_2SO_4 в кількості 2 – 6 % від маси розчину, а KCl – у стехіометричній кількості до шеніту, суміш охолоджують, відділяють шеніт, а розчин повертають на розчинення руди [140].

Розчиняють руду з добавленням Na_2SO_4 [141]. При цьому хлоридні мінерали розчиняються, нерозчинені сульфатні відділяють і розчиняють водою, одержаний розчин направляють на розчинення руди. Залишок, що утворився – це добриво пролонгованої дії. Випарюванням і охолодженням хлоридного розчину отримують NaCl і шеніт або K_2SO_4 . Схема перероблення

руди подібна до схеми «повного розчинення». З метою підвищення витягу магнію і сульфатів в шеніт розчин після відділення шеніту і NaCl піддають виморожуванню за температури -5 ± -10 °C [142].

Ступінь конверсії KCl в шеніт збільшується на 12 % за концентрації в розчині 20 % карбаміду. Це відбувається за рахунок зв'язування продукту реакції конверсії – $MgCl_2$ в карбамідний комплекс [143]. Розчинність калію сульфату в складній системі зменшується під дією аміаку, що дає змогу проведення процесу конверсії сульфатних солей із калію хлоридом [144 – 146].

Натрію сульфат, який можна використовувати для процесів конверсії, зустрічається в природі в складі багатьох мінералів: тенардиту Na_2SO_4 , мірабіліту $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, астраханіту $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$, глаубериту $Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$, глазериту $Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$, вантгоффіту $3Na_2SO_4 \cdot MgSO_4$, наонасульфату $9Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 3NaCl$, подвійних солей із карбонатами та ін. Натрію сульфат є супутнім продуктом багатьох хімічних процесів [147, 148].

Природний тенардит застосовують для отримання глазериту і калію сульфату [149].

Із водних розчинів за температури від 32,384 до 233 °C кристалізується безводний натрію сульфат. Нижче 32,384 °C кристалізуються прозорі кристали $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ [150].

Мірабіліт легко розчиняється у воді. Це поширений мінерал гіпсово-глинистої шапки, яка супроводжує поклади калійних солей. Під гіпсовою шапкою мірабіліт утворює лінзи потужністю до декількох метрів. Такі лінзи приурочені в основному до місць розвитку каїніто-лангбейнітових солей.

Натрію хлорид часто буває природною домішкою мірабіліту [151]. Якщо для чистого кристалогідрату температура дегідратації становить 32,384 °C, то у присутності натрію хлориду вона зменшується до 17,9 °C за його концентрації в розчині 22,3 %. З підвищенням температури поле кристалізації Na_2SO_4 розширюється і ступінь його висолювання зростає.

Отже, добавлення до розчину натрію сульфату NaCl призводить до кристалізації Na_2SO_4 і дає змогу виділити в безводному стані значну його частину.

Сьогодні в світі із природної сировини виробляють близько 4 млн. тонн Na_2SO_4 за рік і з урахуванням синтетичного – 7 млн. тонн [152]. Природний натрію сульфату у значних обсягах використовують у процесі варіння скла, для добування ультрамарину. Найбільше його використовують у целюлозно-паперовій промисловості, наприклад у США витрачають близько 70 % від загального споживання. Натрію сульфат використовують для виробництва миючих засобів, у кольоровій металургії, текстильній, шкіряній та ін. галузях промисловості, а також у медицині та ветеринарії [153].

Натрію сульфат використовують для отримання калію сульфату через глазерит конверсією з калію хлоридом [154,155], через шеніт конверсією з калію хлоридом і магнію хлоридом [156], магнію сульфатом [157, 158]. Із насиченого за температури 65 °C розчину глазериту під час охолодження кристалізується осад K_2SO_4 із чистотою 93 % [159].

У хімічній промисловості натрію сульфат використовують у виробництві натрію сульфіту, натрію сульфідіду, натрію силікату, ультрамарину, у виробництві синтетичних миючих засобів (47 %), паперу (35 %), скла (18 %) [160]. У Західній Європі 80 % натрію сульфату використовують для виробництва миючих засобів [152].

1.6. Основні проблеми перероблення полімінеральних калійних руд на сульфатні калійно-магнієві добрива, визначення мети і завдань досліджень

Вище було показано, що в калійних родовищах Прикарпаття залягають великі запаси полімінеральних руд сульфатного типу, придатних для промислового використання. На їх базі можлива організація потужних виробництв високоякісних безхлоридних калійних добрив, які можна

використовувати у сільському господарстві України, а також експортувати за кордон. Тому пошук та розроблення ефективних методів перероблення полімінеральних руд на безбаластні безхлоридні добрива має велике народногосподарське значення.

Існуючі до останнього часу технології перероблення полімінеральних калійних руд давали змогу отримувати лише низькоякісну калімагнезію та в невеликій кількості калію сульфат. Невисока якість отримуваних продуктів, а також низький ступінь витягу цінних компонентів із полімінеральних калійних руд зумовлює гостру необхідність пошуку нових, ефективніших методів вилучення цінних компонентів із руди в добрива. Тому основною проблемою технології перероблення полімінеральних калійних руд Прикарпаття є розроблення раціонального методу перероблення сировини з наступним комплексним використанням вилучених у розчин цінних компонентів.

Із літературних джерел випливає, що основними факторами, які впливають на ступінь вилучення цінних компонентів із руд є температура, інтенсивність перемішування, склад розчинника, співвідношення взаємодіючих рідких та твердих фаз.

Нагрівання розчинів у процесі розчинення руд збільшує швидкість розчинення та розчинність більшості солей та мінералів. Однак під час розчинення полімінеральних руд Прикарпаття підвищення температури понад 70 – 80 °C призводить до зменшення ступеня розчинення калійних мінералів руди за рахунок утворення і кристалізації важкорозчинних вторинних калійно-магнієвих мінералів, які разом із нерозчиненим залишком руди і глинистим мулом у вигляді відходів виводять із процесу. Тому підвищення температури не може розв'язати проблему підвищення ступеня вилучення калію з полімінеральних калійних руд.

Огляд літературних даних і досвід роботи діючих у минулому підприємств показує, що інтенсифікація гідродинамічного режиму лише частково підвищує швидкість розчинення окремих мінералів і не розв'язує

проблеми підвищення ступеня витягу калію із руди в добриво в цілому. Обширні дослідження свідчать, що навіть для легкорозчинних калійних руд практично повне вилучення цінних компонентів у розчин за їх одноступінчастого розчинення в оборотному розчині досягається лише за значного розбавлення суспензій. Для важкорозчинних полімінеральних руд розбавлення суспензій під час розчинення недостатньо збільшує ступінь вилучення цінних компонентів руди. Наявні в руді лангбейніт і кізерит повільно розчиняються в зворотніх сольових розчинах навіть за значних розбавлень суспензій. Тому збільшенням витрати розчинника не вдається досягнути високого ступеня витягу калію, магнію та сульфатів із полімінеральних руд, що містять важкорозчинні калійні мінерали.

Отже, для інтенсифікації процесу розчинення полімінеральних калійних руд та збільшення ступеня витягу з них цінних компонентів актуальним є пошук можливості переведення важкорозчинних мінералів у легкорозчинні на стадії підготовки сировини. Крім того, з метою одержання з хлоридної калійномагнієвої сировини сульфатних солей та уникнення утворення надлишкових хлоридмагнієвих розчинів під час розчинення мінералів руди та кристалізації шеніту доцільне введення в процес джерела сульфат-іонів у вигляді сполуки, яка не містить іонів Калію і Магнію. Такою сполукою є натрію сульфат. Додавання його в систему дає змогу регулювати співвідношення між солями в процесі розчинення і кристалізації, за якого досягається високий витяг цінних компонентів із руди в розчин і під час кристалізації не утворюється надлишковий магнію хлорид. Це призводить до того, що весь шенітовий розчин після кристалізації та відділення шеніту повертають на стадію розчинення руди і стадія випарювання надлишкових шенітових розчинів стає зайвою.

З огляду літературних джерел, патентної інформації щодо перероблення калійних руд та важкорозчинних мінералів у калійні добрива можна зробити такі висновки:

- Україна, володіючи потужним Прикарпатським родовищем полімінеральних калійних руд, розвідані запаси яких становлять 7,2 млрд. тонн, не виробляє власних калійних добрив із вітчизняної сировини, перетворившись у їх імпортера;

- відомі технології перероблення полімінеральних калійних руд є неефективними через неоднорідність і різноманітність їх мінерального складу, високий вміст важкорозчинних у воді мінералів та глинистих домішок, що зумовлює дуже низький витяг корисних елементів, невисоку якість одержаних добрив, утворення величезних обсягів відходів;

- недосконалість існуючих технологій зумовлена тим, що у них не враховані в повній мірі особливості прикарпатських калійних руд, наслідком чого є недостатній витяг корисних елементів, низька якість одержаних продуктів, багатостадійність і надзвичайно висока енерговитратність виробництва.

Перспективним напрямком перероблення полімінеральних калійних руд, який дає змогу уникнути зазначених недоліків, є введення на стадію підготовки руди натрію сульфату. За потрібного його дозування магнію хлорид не утворюється, а викристалізований натрію хлорид разом із нерозчиненим залишком руди відділяють від розчину і виводять із процесу як відхід виробництва. За такого процесу надлишковий шенітовий розчин не утворюється, отже його випарювання стає зайвим. Така технологія перероблення полімінеральної калійно-магнієвої руди хлоридно-сульфатного типу з конверсією мінералів із мірабілітом у шеніт дає змогу отримати безхлоридну калімагнезію зі ступенем вилучення Калію з руди у добриво 84,6 % без утворення надлишкових шенітових розчинів, необхідності їх випарювання і використання дорогих вакуум-випарних апаратів та енергоносіїв. Виробництво калімагнезії стає високорентабельним і характеризується високими техніко-економічними показниками.

На підставі вищесказаного, основною метою цієї роботи було дослідження та розроблення ефективної технології перероблення

полімінеральних калійних руд Прикарпаття в сульфатне калійно-магнієве добриво без утворення магнійхлоридних розчинів. Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі основні завдання:

1) вивчити вплив основних факторів (температури, часу, розміру частинок, складу розчину та послідовність введення компонентів) на конверсію важкорозчинних лангбейніту і кізериту, калію хлориду натрію сульфатом у шеніт і кристалізацію шеніту з розчинів після розчинення конвертованої руди;

2) дослідити процес розчинення попередньо конвертованої полімінеральної руди;

3) розробити технологію перероблення руди на безхлоридне калійне добриво і визначити технологічні режими окремих стадій та процесу в цілому розрахувати матеріальні баланси;

4) виконати техніко-економічну оцінку розробленої технології перероблення полімінеральних калійних руд Прикарпаття.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ І АНАЛІЗІВ

На підставі виконаного огляду джерел інформації прийшли до висновку, що перероблення руд доцільно здійснювати конверсійними методами, зокрема взаємодією з натрію сульфатом, що дасть змогу перевести хлоридні калійні (сильвін) і калійно-магнієві мінерали (каїніт, карналіт), а також важкорозчинні сульфатні мінерали (лангбейніт, кізерит) у шеніт і натрію хлорид.

Розроблення зазначеного технологічного процесу потребує детального вивчення процесів гідратації природного лангбейніту в присутності натрію сульфату і калію хлориду, конверсії хлоридних мінералів руди у шеніт, встановлення співвідношення реагуючих речовин, температурного режиму і тривалості процесів.

Нижче наведені характеристика досліджуваних матеріалів, методика виконання досліджень і аналізів, схема лабораторної установки.

2.1. Характеристика вихідних матеріалів, методик проведення експериментів і аналізів

Для досліджень використовували шенітовий розчин після розчинення полімінеральної калійної руди і кристалізації шеніту складу, (мас. %): K^+ – 3,06; Mg^{2+} – 3,58; Ca^{2+} – 0,18; Na^+ – 3,71; Cl^- – 15,01; SO_4^{2-} – 5,78; H_2O – 68,68.

KCl і NaCl використовували «технічний», натрію сульфат – реактив марки «ч», бішофітовий розчин складу (мас. %): K^+ – 0,03; Mg^{2+} – 6,66; Ca^{2+} – 0,20; Na^+ – 0,47; Cl^- – 19,79; SO_4^{2-} – 1,03; H_2O – 71,82 із Полтавського родовища.

Натрію сульфат для дослідження процесу конверсії лангбейніту використовували у вигляді десятиводного кристалогідрату кваліфікації «Х.Ч.».

Для досліджень конверсії полімінеральної руди з кристалогідратом натрію сульфату використовували полімінеральну каїніто-лангбейнітову руду рудника №1 Стебницького гірничо-хімічного підприємства «Полімінерал». Руду подрібнювали на лабораторній щоковій дробарці до розміру частинок менших 5 мм і аналізували її. Подрібнена руда мала склад (мас. %): K^+ – 7,64; Mg^{2+} – 5,70; Ca^{2+} – 1,18; Na^+ – 12,90; Cl^- – 23,35; SO_4^{2-} – 30,03; H_2O – 10,00; н.з – 9,20. У перерахунку на мінеральний склад руда містила (мас. %): полігаліт ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$) – 9,02; лангбейніт ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$) – 17,53; каїніт ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$) – 29,53; галіт ($NaCl$) – 31,44.

Для дослідження реакції конверсії лангбейніту із натрію сульфатом використовували зразки природного лангбейніту, відібрані з Домбровського кар'єру Калуш-Голинського родовища. Зразки подрібнювали до розміру 5 мм, відсіювали на дротяних ситах фракцію 3-5 мм, промивали від домішок холодною водопровідною водою, залишкову поверхневу вологу видаляли спочатку 50 %-ним, потім 98 %-ним спиртом і висушували за температури 323 К. Хімічний склад промитого і висушеного мінералу, мас. %: K^+ – 18,31, Mg^{2+} – 11,35, Ca^{2+} – 0,11, Na^+ – 0,49, Cl^- – 0,66, SO_4^{2-} – 67,74, H_2O – 1,35. У перерахунку на мінеральний склад він містить (мас. %): лангбейніту 97,79; галіту 1,17; полігаліту 1,13.

Для досліджень процесу конверсії полімінеральної калійної руди використовували мірабіліт, який викристалізувався на зовнішніх бортах хвостосховища № 2 ДП «Калійний завод» ВАТ «Оріана» складу (мас. %): Na^+ – 14,10, SO_4^{2-} – 29,45, H_2O – 56,45. У перерахунку на мінеральний склад природний мірабіліт містив, мас. %: мірабіліт – 98,81; H_2O – 1,19.

Кізеритову породу брали із зразків кернового матеріалу, отриманого в результаті розвідувального буріння на площах залягання цехштейнових порід. Керновий матеріал подрібнювали до розміру менше 5 мм і відмивали від домішок легкорозчинних мінералів обмеженою кількістю холодної води, залишкову вологу видаляли спочатку 50 %-ним, потім 98 %-ним етиловим

спиртом. Хімічний склад промитого і висушеного зразку (мас. %): K^+ – 4,37, Mg^{2+} – 6,08, Na^+ – 21,45, Cl^- – 39,49, SO_4^{2-} – 20,86, H_2O – 7,70. У перерахунку на мінеральний склад ця суміш містила (мас. %): кізериту – 30,09; галіту – 54,71; карналіту – 9,32; сильвіну – 5,89.

Дослідження конверсії натрію сульфату з хлоридно-сульфатним розчином виконували за такою методикою. У термостатований реактор наливали $0,5 \text{ дм}^3$ шенітового розчину з густиною $1,283 \text{ г/см}^3$, і за температури досліду та неперервного перемішування додавали розраховану кількість натрію сульфату. Періодично здійснювали відбір проб рідких і твердих фаз. Відтак до суспензії додавали 52,2 г кристалічного калію хлориду і також відбирали проби рідких та твердих фаз через 10, 20 та 30 хв. Після відбору останньої проби у реактор додавали $0,1 \text{ дм}^3$ бішофітового розчину і перемішували ще 10 хв, після чого відбирали проби рідких і твердих фаз та аналізували їх на вміст іонів. K^+ – ваговим тетрафенілборатним, Mg^{2+} і Ca^{2+} – комплексометричним, Cl^- – меркуриметричним і SO_4^{2-} – гравіметричним методами, Na^+ – за різницею між сумою еквівалентів аніонів і катіонів [161].

Провели серію експериментів, у яких змінювали масове співвідношення компонентів, температуру, за якої відбувалась реакція конверсії, та послідовність внесення компонентів.

Наступні досліди провели аналогічно до попередніх, збільшивши масу натрію сульфату і калію хлориду в 2 рази. Відтак досліди проводили без зміни маси реагентів та порядку їх внесення, змінювали лиш температуру реакції.

Дослідження проводили за температур 323, 333, 343, 353 К. Брали по $0,5 \text{ дм}^3$ шенітового розчину і по $0,2 \text{ дм}^3$ бішофітового розчину з густиною 1269 кг/м^3 заливали в термостатований реактор та при перемішуванні доводили до температури досліду. Після досягнення потрібної температури у реактор вносили 100 г натрію сульфату і через 10, 20 та 30 хв від початку досліду відбирали проби рідких та твердих фаз. Після цього у реактор

додавали 105 г кристалічного калію хлориду і далі проводили перемішування з періодичним відбором проб через кожних 10 хв.

Проводили візуальні дослідження взаємодії мономінеральних зразків мінералів із десятиводним натрію сульфатом. Кожний мономінеральний зразок поміщали на шар натрію сульфату на предметному склі і ставили в повітряний термостат за температури $293 \pm 0,5$ К і $273 \pm 0,5$ К. Через 20 діб зразки виймали, спостерігали зміни в структурі зразків і фотографували їх.

Для досліджень конверсії полімінеральної руди з кристалогідратом натрію сульфату готували два зразки подрібненої полімінеральної руди: у першому 1800 г руди зволожували 180 мл води, у другому 1800 г руди змішували з 164 г мірабіліту (90 г води) і 90 г води. Зразки засипали в окремі ексикатори і поміщали в повітряний термостат з температурою 293 К. Через 20 діб досліджували процес їх розчинення. У термостатований реактор заливали $0,5 \text{ дм}^3$ розчиняючого розчину, склад якого відповідав технологічному регламенту і наведений вище. У перерахунку на сольовий склад розчин містив, мас. %: MgSO_4 – 6,93; MgCl_2 – 6,75; KCl – 6,65; NaCl – 12,21. Співвідношення між молярними концентраціями MgSO_4 і MgCl_2 становило 0,814. Розчин нагрівали до температури 343 К і засипали в нього 255 г руди, що відповідало співвідношенню мас розчину і руди 2,5.

В ізотермічних умовах за температури 343 К суспензію перемішували протягом 30 хв. Після цього перемішування припиняли, в суспензію приливали 10 мл 0,25 %-ного розчину поліакриламід у для флокуляції глинистих домішок і відстоювали. Освітлену рідку фазу декантували, нерозчинений залишок фільтрували і зважували. Фільтрат і осад аналізували. За результатами аналізу проб рідких та твердих фаз за допомогою спеціальної програми на ПК розраховували мінеральний склад твердих фаз.

Для дослідження мінерального складу продуктів конверсії полімінеральної руди з натрію сульфатом застосовували рентгенофазавий метод аналізу. Рентгенофазовий аналіз виконували за допомогою дифрактометра АДП-2.0. Умови знімання: $I=16 \text{ mA}$, $U=34 \text{ kV}$, Fe –анткатод

і Mn-фільтр. Швидкість руху лічильника становила 2 градуси за хвилину. Для розшифрування рентгенограм використовували картотеку ASTM, дифрактограми порошкових препаратів, електронний варіант дифрактограм у форматі jpg(tif). Математичну обробку результатів рентгенофазового аналізу здійснювали у програмі Origin.

Досліджуючи конверсію полімінеральної калійної руди з кристалогідратом натрію сульфату (мірабілітом) рентгенофазовим аналізом, можна переконатись в утворенні полімінеральної суміші, яка містить легкорозчинні сульфатні калійні і магнієві мінерали і яку доцільно в простому технологічному процесі переробляти галургійним методом розчинення-кристалізації на шеніт і галіто-полігалітовий твердий залишок без утворення відхідних магнійхлоридних розчинів.

Досліджували процес конверсії важкорозчинного лангбейніту в шеніт у широкому температурному діапазоні, а також розчинення гідратованої руди з метою вибору оптимальної температури, співвідношення мас рідкої і твердої фаз, і тривалості процесу. Результати досліджень дадуть змогу вибрати оптимальні значення технологічних параметрів.

Для дослідження процесу конверсії природного кізериту брали відповідно (за рівнянням реакції 3.8) 360,4 г промитого зразка природного кізериту, 287,9 г калію хлориду, 369,9 г натрію сульфату і 257,8 г води. Кількість води брали 100 % від стехіометрії.

Дослідження процесу гідратації лангбейніту проводили за температури 273, 293, 303, 313, 323 і 333 К. Вихідний лангбейніт в герметичній упаковці та посуд перед експериментом зберігали в повітряному термостаті за температури досліду. Для досліджень реакції конверсії брали 1020,4 г лангбейніту з розміром частинок 3 – 5 мм, 352,2 г десятиводного натрію сульфату, 369,7 г калію хлориду і 267,8 см³ дистильованої води. Масу води для експерименту взяли 50 % від стехіометрії для утримування її в об'ємі, збереження сипучості суміші, а також зручності проведення експерименту. Суміш ретельно змішували, засипали в поліетиленовий мішечок, поміщали

його в ексікатор і разом із ним у повітряний термостат, встановлений на задану температуру. Зразу після змішування компонентів відбирали 100 г суміші і проводили холостий дослід шляхом розчинення відібраної проби в 400 мл води. Проби відбирали через 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15 і 20 діб. Для цього з ексікатора виймали мішечки, вміст ретельно перемішували, відбирали 100 г реагуючої суміші і переносили її у термостатований реактор з мішалкою, в який попередньо заливали 400 см³ дистильованої води. Розчинення здійснювали за температури $293 \pm 0,5$ К. Відбирали проби розчину через 10 і 15 хв, фільтрували їх під розрідженням на лійці Бюхнера, встановлений на колбі Бунзена, в попередньо зважену на аналітичних вагах пробірку і аналізували на вміст катіонів та аніонів за описаною вище методикою. Із отриманих результатів визначали середнє значення.

За результатами хімічного аналізу рідких фаз розраховували ступінь конверсії (α) лангбейніту в шеніт за рівнянням:

$$\alpha = \frac{(m_{\text{р-ну}} \cdot C_{\text{Mg}^{2+}}) - (m_{\text{р-ну(хол)}} \cdot C_{\text{Mg}^{2+}(\text{хол})})}{m_{\text{La}} \cdot C_{\text{Mg}^{2+}}} \cdot 100\% \quad (2.1)$$

де, $m_{\text{р-ну}}$ – маса рідкої фази після розчинення проби, г;

$m_{\text{р-ну(хол)}}$ – маса рідкої фази після розчинення проби холостого дослід, г;

$C_{\text{Mg}^{2+}}$ – концентрація іонів Mg^{2+} у пробі розчину, мас. %;

$C_{\text{Mg}^{2+}(\text{хол})}$ – концентрація іонів Mg^{2+} у пробі холостого дослід, мас. %;

m_{La} – маса лангбейніту в 100 г суміші, відібраної для розчинення, г;

$C_{\text{Mg}^{2+}}$ – вміст Mg^{2+} в зразку природного лангбейніту, мас. %.

Масу рідкої фази після розчинення ($m_{\text{р-ну}}$) визначали за формулою:

$$m_{\text{р-ну}} = \frac{400 + m_{\text{H}_2\text{O в сум.}}}{C_{\text{H}_2\text{O в пробі}}} \quad (2.2)$$

де, $m_{\text{H}_2\text{O в сум.}}$ – маса води в 100 г суміші, відібраної для розчинення, г;

$C_{\text{H}_2\text{O в пробі}}$ – концентрація води у відібраній пробі розчину.

2.2. Опис лабораторної установки

Дослідження процесу розчинення проводили в ізотермічних умовах за температури $(293 - 353) \pm 0,5$ К на лабораторній термостатованій установці, яка показана на рис. 2.1.

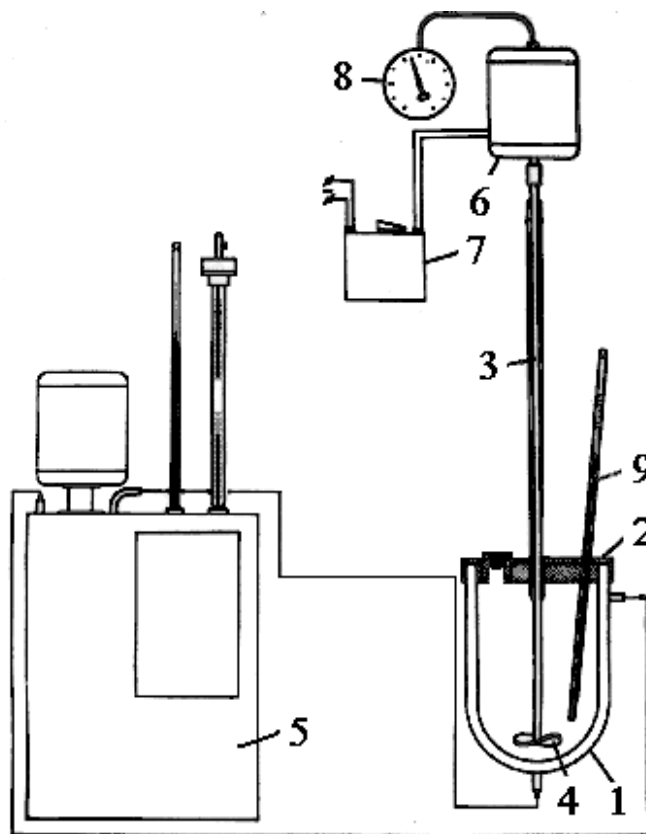


Рис. 2.1. Лабораторна установка для дослідження процесу розчинення:
1 – скляний реактор; 2 – гумова кришка; 3 – вал мішалки; 4 – мішалка;
5 – водяний термостат; 6 – електродвигун МУН-2; 7 – лабораторний
автотрансформатор; 8 – вимірювач швидкості; 9 – термометр

Установка для розчинення складалася з термостатованого реактора з кришкою і мішалкою, водяного термостату, термометра. Реактор представляє собою двостінну скляну посудину (1) об'ємом 1,2 л. Постійну температуру в реакторі заміряли термометром (9) і підтримували за рахунок перекачування води між стінками реактора від термостату (5). Термостат працював в

діапазоні температур 273 – 353 К з точністю $\pm 0,5$ К. Реактор закривали гумовою кришкою (2), у центрі якої знаходився отвір для валу пропелерної скляної мішалки (4). Мішалка оберталася від електродвигуна МУН-2 (6). Швидкість обертання регулювали лабораторним автотрансформатором (7) і заміряли вимірювачем швидкості (8).

Опис загальної методики та основних методів досліджень, використаних у дисертаційній роботі, наведено в опублікованих працях [178 – 189].

Одержані результати досліджень та їх обговорення наведено в подальших розділах цієї роботи.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ ХЛОРИДНИХ КАЛІЙНИХ І КАЛІЙНО-МАГНІЄВИХ МІНЕРАЛІВ ІЗ НАТРІЮ СУЛЬФАТОМ

3.1. Дослідження термодинамічної ймовірності реакцій конверсії хлоридних калійних і калійно-магнієвих мінералів із натрію сульфатом

Перероблення полімінеральних калійних руд на шеніт ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$) і безхлоридну калімагнезію за відомими технологіями супроводжується реакціями конверсії з утворенням магнію хлориду, який у вигляді надлишкового шенітового розчину для зменшення втрат цінних компонентів подають на багатостадійне випарювання [162]. Це спричинює значні додаткові капітальні та енергетичні витрати і зниження економічної ефективності виробництва. Уникнути утворення магнію хлориду можна взаємодією вихідної сировини, що містить хлоридні калійні (сильвін KCl) і калійно-магнієві (каїніт $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$, карналіт $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) мінерали, з натрію сульфатом або його мінералами (мірабіліт $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, тенардит Na_2SO_4 , вантгоффіт $3Na_2SO_4 \cdot MgSO_4$). В результаті перебігу реакцій конверсії утворюються сульфатні калійні і калійно-магнієві солі та натрію хлорид.

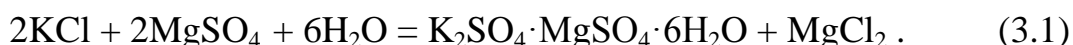
Підставу для очікування такого напрямку перебігу реакції дає той факт, що в покладах полімінеральних калійних руд калію хлорид і мінерали, які його містять, одночасно з мінералами натрію сульфату не виявлені [163]. Крім того, у довідниковій літературі [164,165] поля кристалізації цих мінералів на діаграмах розчинності не мають спільної межі і спільних фігуративних точок, а в твердих фазах не спостерігається їх одночасна присутність.

Конвертовану із натрію сульфатом вихідну сировину доцільно переробляти в такій послідовності: змішувати її з нагрітим зворотнім шенітовим розчином, одержані внаслідок конверсії легкорозчинні калійно-

магнієві мінерали розчиняти, насичений розчин відділяти від нерозчинених мінералів і глинистих домішок і охолоджувати для кристалізації продукційного шеніту. Останній фільтрувати і висушувати з одержанням калімагнезії, а розчин, у якому концентрація магнію хлориду залишається постійною, повертати на розчинення вихідної конвертованої із натрію сульфатом сировини. В результаті цього надлишковий шенітовий розчин не утворюється, відпадає необхідність його випарювання і значно спрощується технологія перероблення полімінеральної сировини.

Метою цих досліджень було вивчення термодинамічної ймовірності перебігу реакцій конверсії мінералів полімінеральної калійної сировини з натрію сульфатом. Розглянемо ймовірні реакції конверсії хлоридних калійних і калійно-магнієвих мінералів із натрію сульфатом.

Сильвін у середовищі насиченого розчину, фігуративна точка якого перебуває у полі кристалізації шеніту, конвертує в шеніт за реакцією:



У присутності натрію сульфату реакція конверсії протікає без утворення магнію хлориду.

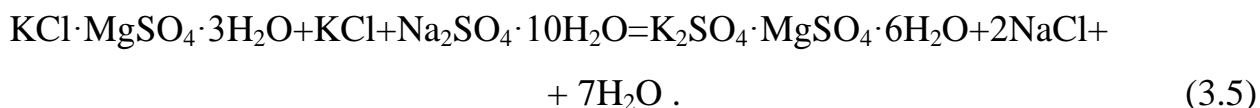
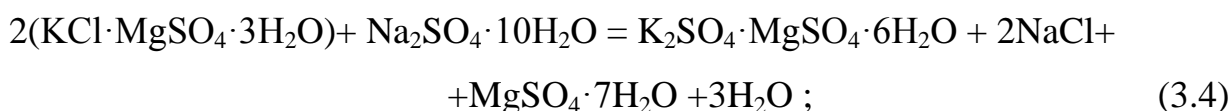


За надлишку натрію сульфату і нормальної температури може утворюватись астраханіт ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), а в нагрітому вище 343 К розчині – вантгоффіт ($3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$).

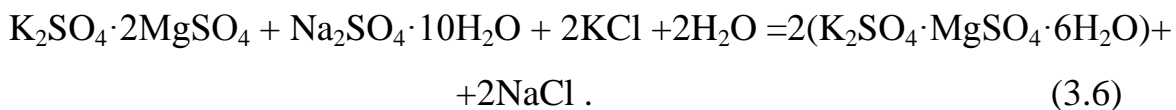
Каїніт у середовищі шенітового розчину конвертує в шеніт за рівнянням реакції:



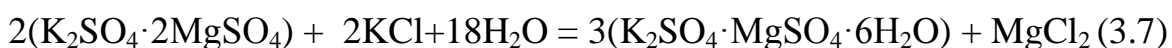
У присутності натрію сульфату конверсія каїніту з утворенням шеніту протікає без утворення магнію хлориду.



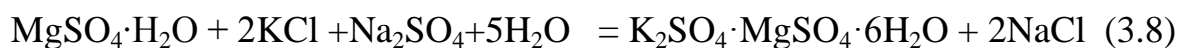
Гідратація важкорозчинного лангбейніту в присутності калію хлориду і натрію сульфату протікає за рівнянням реакції:



Із наведеного рівняння реакції видно, що кристалізаційна вода натрію сульфату бере участь у конверсії лангбейніту в шеніт. Без натрію сульфату гідратація лангбейніту в присутності калію хлориду протікає за рівнянням реакції:



Гідратація кізериту в присутності калію хлориду і натрію сульфату протікає за рівнянням реакції:



Критерієм оцінки напряму перебігу реакції є ізобарно-ізотермічний потенціал (енергія Гіббса). Самовільно, без затрат роботи, протікають реакції у яких $\Delta G_{p,T} < 0$.

Чим менше значення ΔG тим більша імовірність перебігу реакцій.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.9)$$

де, ΔG – зміна енергії Гіббса, кДж/моль;

ΔH – зміна ентальпії, кДж/моль;

T – абсолютна температура, К;

ΔS – зміна ентропії, кДж/моль.

Для визначення термодинамічної ймовірності перебігу реакцій конверсії хлоридних мінералів із натрію сульфатом у шеніт важливо встановити тепловий ефект реакцій. Відомо [166], що реакції самовільно протікають тоді, коли в їх результаті виділяється теплота.

За ентальпіями утворення мінералів розрахований тепловий ефект реакцій згідно закону Гесса [167]:

$$\Delta H_{p-цїї} = \sum \Delta H_{np,p-цїї} - \sum \Delta H_{вих,p-n} \quad (3.10)$$

де $\sum \Delta H_{np,p-цїї}$ – сума ентальпій утворення продуктів реакції,

$\sum \Delta H_{вих,p-n}$ – сума ентальпій утворення вихідних речовин.

До чисто хімічних реакцій можна віднести і процес розпаду іонних кристалів на газоподібні іони $K^+_{(r)}$ та $A^-_{(r)}$

$$\Delta H_k = K^+_{(r)} + A^-_{(r)} + (-\Delta H^0_{298}) \quad (3.11)$$

де ΔH_k – ентальпія утворення іонного кристалу;

ΔH^0_{298} – тепловий ефект реакції.

Тепловий ефект таких процесів називається енергією кристалічної ґратки, яка дорівнює теплоті розчинення цієї речовини з протилежним знаком « $-\Delta H_p$ ».

$$\Delta H_k = K^+_{(r)} + A^-_{(r)} + \Delta H_p \quad (3.12)$$

де ΔH_p – теплота розчинення.

Розраховували зміни ентальпії для реакції (3.4) і (3.5) конверсії каїніту з натрію сульфатом та калію хлоридом в шеніт.

Ентальпії утворення мінералів, які беруть участь у реакції (3.5), становлять:

$$\Delta H_{kShe} = 2K^+_{(r)} + SO_4^{2-}_{(r)} + Mg^{2+}_{(r)} + SO_4^{2-}_{(r)} + 6H^+_{(r)} + 6OH^-_{(r)} + \Delta H_{pShe};$$

$$\Delta H_{kKa} = K^+_{(r)} + Cl^-_{(r)} + Mg^{2+}_{(r)} + SO_4^{2-}_{(r)} + 3H^+_{(r)} + 3OH^-_{(r)} + \Delta H_{pKa};$$

$$\Delta H_{kMir} = 2Na^+_{(r)} + SO_4^{2-}_{(r)} + 10H^+_{(r)} + 10OH^-_{(r)} + \Delta H_{pMir};$$

$$\Delta H_{kEp} = Mg^{2+}_{(r)} + SO_4^{2-}_{(r)} + 7H^+_{(r)} + 7OH^-_{(r)} + \Delta H_{pEp};$$

$$\Delta H_{kLa} = 2K^+ + SO_4^{2-} + 2Mg^{2+} + 2SO_4^{2-} + \Delta H_{pLa};$$

$$\Delta H_{kNaCl} = Na^+_{(r)} + Cl^-_{(r)} + \Delta H^0_{298NaCl};$$

$$\Delta H_{kKCl} = K^+_{(r)} + Cl^-_{(r)} + \Delta H^0_{298KCl};$$

де She – шеніт; Ka – каїніт; Mir – мірабіліт; Ep – епсоміт; La – лангбейніт.

Теплоти розчинення мінералів наведені у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Теплоти розчинення мінералів, які входять до складу полімінеральних калійних руд Прикарпаття

Мінерал	Формула	ΔH_p , кДж/моль	Література
Епсоміт	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	-15,71	168
Шеніт	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$	-42,61	170

Продовження табл. 3.1.

Каїніт	$\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	6,21	170
Мірабіліт	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	78,5	170
Лангбейніт	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	86,88	170
		ΔH_{298}^0 , кДж/моль	
Сильвін	KCl	18,67	169
Галіт	NaCl	5,13	169
Магнію хлорид	MgCl_2	-12,31	168

Зміна ентальпії реакції (3.5) дорівнює:

$$\Delta H_{p-iii} = [(2\text{K}^+_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + \text{Mg}^{2+}_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + 6\text{H}^+_{(r)} + 6\text{OH}^-_{(r)} + \Delta H_{p\text{She}}) + 2(\text{Na}^+_{(r)} + \text{Cl}^-_{(r)} + \Delta H^0_{298\text{NaCl}}) + 7(\text{H}^+_{(r)} + \text{OH}^-_{(r)})] - [(\text{K}^+_{(r)} + \text{Cl}^-_{(r)} + \text{Mg}^{2+}_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + 3\text{H}^+_{(r)} + 3\text{OH}^-_{(r)} + \Delta H_{p\text{Ka}}) + (\text{K}^+_{(r)} + \text{Cl}^-_{(r)} + \Delta H^0_{298\text{KCl}}) + (2\text{Na}^+_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + 10\text{H}^+_{(r)} + 10\text{OH}^-_{(r)} + \Delta H_{p\text{Mir}})].$$

Після скорочення однакових доданків одержуємо

$$\Delta H_{p-iii} = \Delta H_{p\text{She}} + 2\Delta H^0_{298\text{NaCl}} - (\Delta H_{p\text{Ka}} + \Delta H^0_{298\text{KCl}} + \Delta H_{p\text{Mir}}) = -42,61 + 2 \cdot 5,13 - (6,21 + 18,67 + 78,5) = -135,73 \text{ кДж.}$$

Під час взаємодії каїніту з натрію сульфатом з утворенням шеніту зміну ентальпії реакції (3.4) на одну молекулу каїніту розраховують аналогічно.

$$\Delta H_{p-iii} = [(2\text{K}^+_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + \text{Mg}^{2+}_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + 6\text{H}^+_{(r)} + 6\text{OH}^-_{(r)} + \Delta H_{p\text{She}}) + (\text{Na}^+_{(r)} + \text{Cl}^-_{(r)} + \Delta H^0_{298\text{NaCl}}) + (\text{Mg}^{2+}_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + 7\text{H}^+_{(r)} + 7\text{OH}^-_{(r)} + \Delta H_{p\text{Ep}}) + 3(\text{H}^+_{(r)} + \text{OH}^-_{(r)})] - [2(\text{K}^+_{(r)} + \text{Cl}^-_{(r)} + \text{Mg}^{2+}_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + 3\text{H}^+_{(r)} + 3\text{OH}^-_{(r)} + \Delta H_{p\text{Ka}}) + (2\text{Na}^+_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + 10\text{H}^+_{(r)} + 10\text{OH}^-_{(r)} + \Delta H_{p\text{Mir}})].$$

Після скорочення подібних доданків одержуємо

$$\Delta H_{p-iii} = \Delta H_{p\text{She}} + \Delta H^0_{298\text{NaCl}} + \Delta H_{p\text{Ep}} - (2\Delta H_{p\text{Ka}} + \Delta H_{p\text{Mir}}) = -42,61 + 5,13 - 15,71 - (2 \cdot 6,21 + 78,5) = -144,11 \text{ кДж.}$$

На одну молекулу каїніту ентальпія реакції дорівнює -72,055 кДж/моль

Результати розрахунку показують, що теплота розчинення – величина від’ємна, це вказує на екзотермічність процесу конверсії та термодинамічну ймовірність самовільного її протікання.

Для реакції (3.6) зміна ентальпії дорівнює:

$$\Delta H_{p-iii} = [2(2K^+_{(r)} + SO_4^{2-}_{(r)} + Mg^{2+}_{(r)} + SO_4^{2-}_{(r)} + 6H^+_{(r)} + 6OH^-_{(r)} + \Delta H_{pShe}) + 2(Na^+_{(r)} + Cl^-_{(r)} + \Delta H^0_{298NaCl})] - [(2K^+_{(r)} + SO_4^{2-}_{(r)} + 2Mg^{2+}_{(r)} + 2SO_4^{2-}_{(r)} + \Delta H_{pLa}) + (2Na^+_{(r)} + SO_4^{2-}_{(r)} + 10H^+_{(r)} + 10OH^-_{(r)} + \Delta H_{pMir}) + 2(K^+_{(r)} + Cl^-_{(r)} + \Delta H^0_{298KCl}) + 2(H^+_{(r)} + OH^-_{(r)})].$$

Після скорочення подібних доданків одержуємо

$$\Delta H_{p-iii} = 2\Delta H_{pShe} + 2\Delta H^0_{298NaCl} - (\Delta H_{pLa} + \Delta H_{pMir} + 2\Delta H^0_{298KCl}) = -2 \cdot 42,61 + 2 \cdot 5,13 - (86,88 + 78,5 + 2 \cdot 18,67) = -277,68 \text{ кДж}.$$

Зміна ентальпії реакції (3.7) дорівнює:

$$\Delta H_{p-iii} = [3(2K^+_{(r)} + SO_4^{2-}_{(r)} + Mg^{2+}_{(r)} + SO_4^{2-}_{(r)} + 6H^+_{(r)} + 6OH^-_{(r)} + \Delta H_{pShe}) + (Mg^{2+}_{(r)} + 2Cl^-_{(r)} + \Delta H^0_{298MgCl_2})] - [2(2K^+_{(r)} + SO_4^{2-}_{(r)} + 2Mg^{2+}_{(r)} + 2SO_4^{2-}_{(r)} + \Delta H_{pLa}) + 2(K^+_{(r)} + Cl^-_{(r)} + \Delta H^0_{298KCl}) + 18(H^+_{(r)} + OH^-_{(r)})].$$

Після спрощення подібних доданків одержуємо

$$\Delta H_{p-iii} = 3\Delta H_{pShe} + \Delta H^0_{298MgCl_2} - (2\Delta H_{pLa} + 2\Delta H^0_{298KCl}) = -3 \cdot 42,61 - 12,31 - 2 \cdot (86,88 + 18,67) = -351,24 \text{ кДж}.$$

За реакцією (3.6) зміна ентальпії дорівнює -277,68 кДж. На одну молекулу лангбейніту в реакції (3.7) зміна ентальпії дорівнює -175,62 кДж/моль.

Реакція конверсії лангбейніту в шеніт з KCl і натрію сульфатом протікає з виділенням більшої кількості тепла на одну молекулу лангбейніту, ніж без нього. Це дає підставу очікувати, що кристалогідрат натрію сульфату сприятиме перебігу реакції конверсії лангбейніту в шеніт. Кристалізаційна вода натрію сульфату переходить у кристалогідрат шеніту. У присутності кристалогідрату натрію сульфату протікає реакція конверсії каїніту в шеніт.

Отже наведені результати теоретичних розрахунків [178] підтверджують можливість переведення мінералів руди - важкорозчинного лангбейніту, а також хлоридного мінералу каїніту - в шеніт і натрію хлорид, що дасть змогу

переробляти полімінеральну калійну сировину без утворення надлишкових магнійхлоридних розчинів.

3.2. Дослідження взаємодії мірабіліту з мономінеральними зразками, що входять до складу полімінеральної руди

Для підтвердження результатів розрахунків термодинамічної ймовірності перебігу реакції конверсії мінералів полімінеральної руди з кристалічним натрію сульфатом провели візуальними методами досліди з мономінеральними зразками природних мінералів полімінеральної руди: сильвіну (KCl), лангбейніту ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$), каїніту ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), полігаліту ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) з мірабілітом ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Мономінеральні зразки ставили на шар натрію сульфату десятиводного на чашках Петрі в ексикатор та поміщали в повітряний термостат. Початкові зразки і зразки після певного часу контактування фотографували для наступного порівняння. Термостатували за температури 273, 283 та 293 K, і через кожні 5, 10, 20 днів здійснювали порівняння (рис. 3.1 – 3.4).

У результаті контактування сильвіну та сильвіну і каїніту з кристалогідратом натрію сульфату суміш зволожується і поступово розпливається. Це є результатом вивільнення кристалізаційної води мірабіліту і утворення кристалогідратів із меншим числом кристалізаційної води. Візуально спостерігається утворення нових кристалів, якими, ймовірно, є шеніт. У полімінеральній суміші вивільнена вода після реакції конверсії сильвіну і каїніту з натрію сульфатом вступає в реакцію гідратації лангбейніту з утворенням шеніту.

Як видно з наведених знімків (рис.3.1) зразок полігаліту не змінився, отже він у реакцію конверсії з мірабілітом не вступає.

На рисунку 3.2 б спостерігаємо утворення нових кристалів на поверхні лангбейніту, ймовірно шеніту і епсоміту.

Із рис. 3.3. б видно зміну форми зразка сильвіну і появу на ньому нових кристалів, ймовірно арканіту (K_2SO_4) і натрію хлориду.



а)



б)

Рис. 3.1. Фотографії зразків полігаліту на шарі мірабіліту:

а) початковий зразок; б) зразок через 20 діб



а)



б)

Рис. 3.2. Фотографії зразків сильвіну, лангбейніту на шарі мірабіліту:

а) початковий зразок; б) зразок через 20 діб



а)



б)

Рис. 3.3. Фотографії зразків сільвіну на шарі мірабіліту:

а) початковий зразок; б) зразок через 20 діб



а)



б)

Рис. 3.4. Фотографії зразків каїніту, сільвіну на шарі мірабіліту:

а) початковий зразок; б) зразок через 20 діб

Із рисунка 3.4. б також видно результат взаємодії мінералів. Провівши візуальні дослідження з мономінеральними зразками можна стверджувати, що мінерали сильвін, каїніт, лангбейніт взаємодіють із натрію сульфатом і для визначення кількісних показників реакції потрібні додаткові дослідження.

За надлишку натрію сульфату і нормальної температури у результаті реакції конверсії мінералів полімінеральної суміші з натрію сульфатом можливе утворення подвійних із натрію сульфатом сульфатних мінералів: астраханіту, глазериту, вантгоффіту, що призведе до перевитрати натрію сульфату і зниження ступеня конверсії хлоридних калійних та калійно-магнієвих мінералів у шеніт. Це може відбуватись внаслідок того, що під час змішування полімінеральної руди з натрію сульфатом можлива неоднорідність суміші і утворення подвійних сульфатних солей. Тому необхідно було вивчити зміну речовинного складу полімінеральної руди під час її конверсії з різною кількістю натрію сульфату. Для ідентифікування мінерального складу полімінеральної руди внаслідок її конверсії з мірабілітом провели дослідження методом рентгенофазового аналізу. Результати інструментального дослідження продуктів конверсії наведені в наступному розділі.

3.3. Дослідження процесу конверсії полімінеральної руди із натрію сульфатом з використанням рентгенофазового аналізу

Як було показано в попередніх розділах, у результаті конверсії сильвіну і каїніту з кристалогідратом натрію сульфату суміш зволожується і поступово розпливається. Це є результатом вивільнення кристалізаційної води мірабіліту і утворення кристалогідратів із меншим числом кристалізаційної води. Вивільнена вода вступає в реакцію гідратації лангбейніту з утворенням шеніту і епсоміту. Тому полімінеральна суміш після конверсії залишається

майже сухою. Кристалізаційної води мірабіліту для повної гідратації лангбейніту не достатньо.

Процес конверсії хлоридних мінералів із натрію сульфатом можна поєднати з процесом гідратації важкорозчинного лангбейніту з відомого способу перероблення полімінеральної калійної руди [86]. У цьому способі подрібнену руду змішують із водою або соляним розчином і витримують у териконах протягом 20 – 30 діб, періодично перекидаючи для запобігання затвердіння суміші і дренажу розчину. На стадії змішування руди з водою чи розчином доцільно додати розрахункову кількість мірабіліту у стехіометричному співвідношенні до калію хлориду, що міститься у силвіні і каїніті початкової руди. Необхідно було також встановити, чи не будуть утворюватись подвійні сульфатні калійні солі з натрію сульфатом за різної стехіометричної кількості натрію сульфату. Це потрібно для того, що під час змішування полімінеральної руди з натрію сульфатом можлива неоднорідність суміші з локальними відхиленнями від стехіометричного співвідношення реагуючих речовин.

У процесі змішування полімінеральної руди з сольовим розчином і мірабілітом доцільно здійснити очищення вихідної руди від більшої частини глинистих домішок. Це потрібно також для концентрування мінералів суміші та покращення умов для рентенофазового аналізу. Для очищення можна використати нагромаджені у хвостосховищах, кар'єрі і ліквідованих шахтах концентровані сольові розчини, які перебувають у рівновазі з мінералами полімінеральних покладів. Очищення здійснити змішуванням подрібненої руди з насиченим розчином і подальшим декантуванням дрібнодисперсної глинисто-сольової суспензії. Контактуювання подрібненої руди з концентрованим розчином Домбровського кар'єру дасть змогу перевести в завішений стан глинисті частинки, які перебувають на поверхні частинок руди. Отриману суспензію направляти на попереднє місце для відстоювання. Таким чином можна поступово замулювати гірничі виробки калійних шахт Прикарпаття, які зараз заповнені концентрованими розсолами.

Для досліджень брали подрібнену полімінеральну руду, склад якої наведений раніше. Її змішували у масовому співвідношенні 1:2,5 із концентрованим розчином Домбровського кар'єру, відібраним з глибинних шарів. Відстоювали 10 – 15 с і декантували глинисто-сольову суспензію. Твердий залишок змішували з розрахунковою кількістю кристалогідрату натрію сульфату, вологу суміш засипали в подвійний поліетиленовий мішечок, ставили його в ексикатор і поміщали в повітряний термостат, у якому була встановлена температура 293 К. Періодично через 5 – 7 днів суміш у мішечках розпушували для запобігання затвердіння. Були приготовлені таким чином чотири зразки (рис. 3.8 – 3.11) суміші очищеної руди з різною кількістю натрію сульфату, зразок зволоженої очищеної руди без натрію сульфату (рис. 3.7). Проаналізували також зразок очищеної від глинистих домішок руди шляхом змішування її з концентрованим розчином Домбровського кар'єру, наступного декантування, фільтрування осаду на фільтрувальному папері «біла стрічка», промивання осаду від міжкристального розчину спочатку соняшниковою олією, потім ацетоном і висушування в повітряному термостаті за температури 323 К (рис. 3.6). Для оцінки впливу глинистих домішок на результати аналізу виконали також аналіз полімінеральної калійної руди без будь-якої обробки (рис. 3.5).

Як показали результати досліджень, очищена від глинистих домішок вихідна руда (рис. 3.6) містила галіт, лангбейніт, сильвін, каїніт і кізерит. У невеликій кількості виявлені домішки триводного кристалогідрату магнію сульфату, полігаліту і шеніту. Ці мінерали виявлені також у неочищеній від глинистих домішок руді (рис. 3.5) за винятком полігаліту, якого у зразку 1 виявлено більше, що дає підставу вважати, що глинисті домішки не перешкоджають рентгенофазовому аналізу і що частина полігаліту під час мокрого очищення руди відділяється разом із глинистими домішками.

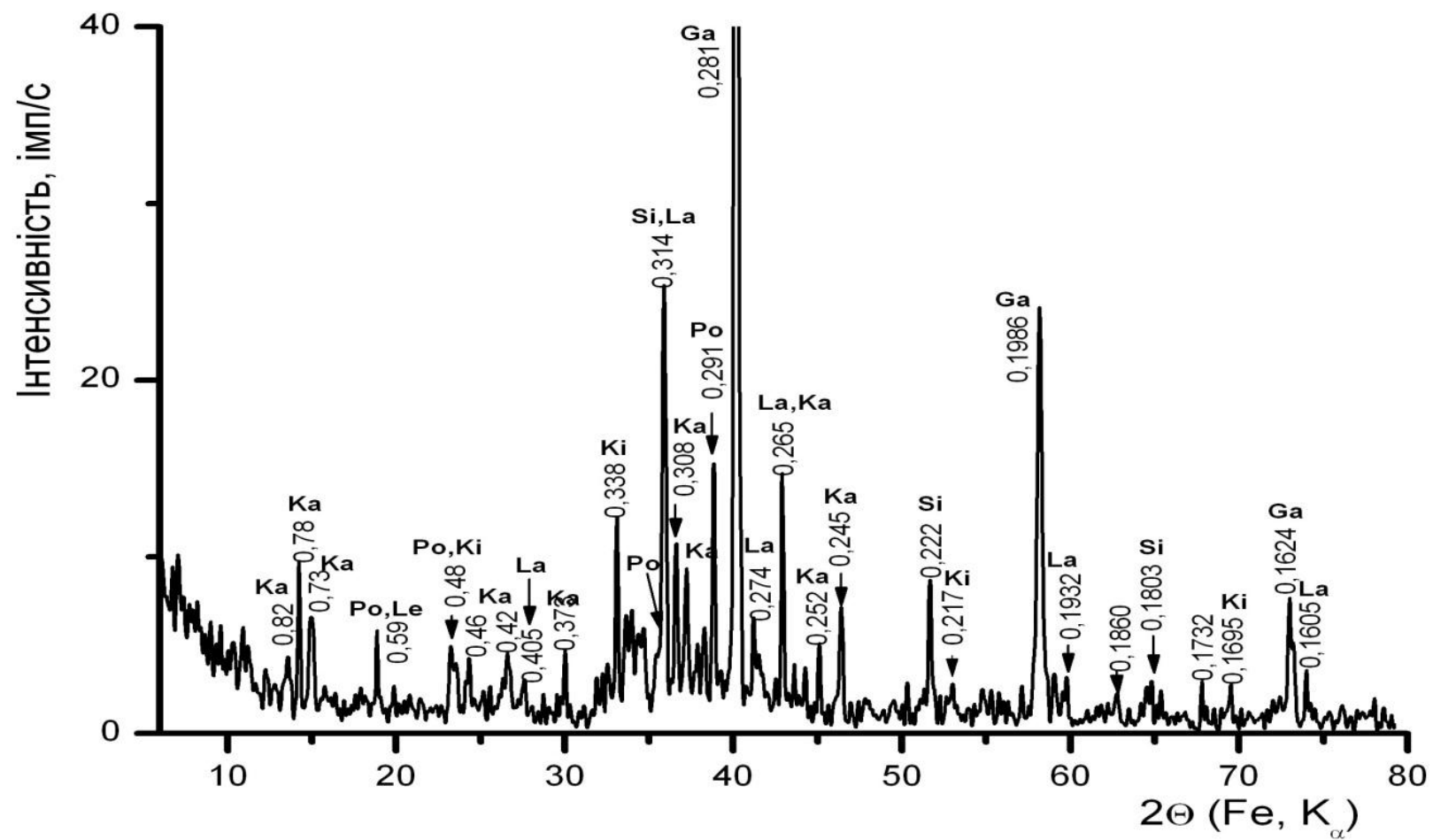


Рис. 3.5. Рентгенограма вихідної руди. Ga - галіт, Ka – каїніт, Si –сильвін, La – лангбеніт, Ki – кізерит, Po –полігаліт, Le – леоніт (домішка)

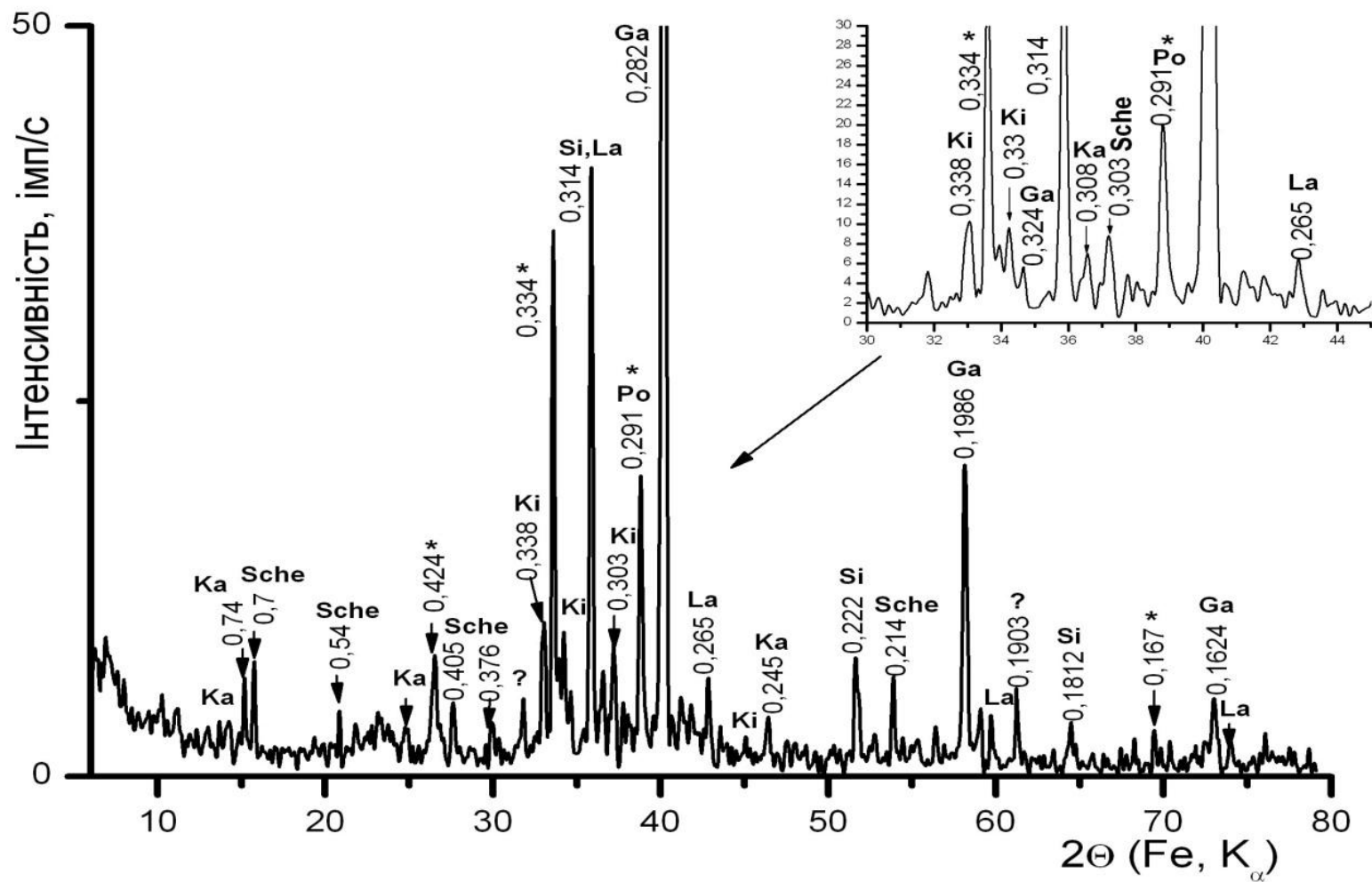


Рис. 3.6. Дифрактометрична крива проби 1 (відділена від глини і декантована). Ga - галіт, Si – силівін, La – лангбеніт, Ka – каїніт, Ki – кізерит, * - $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; домішки: She – шеніт, Po – полігаліт

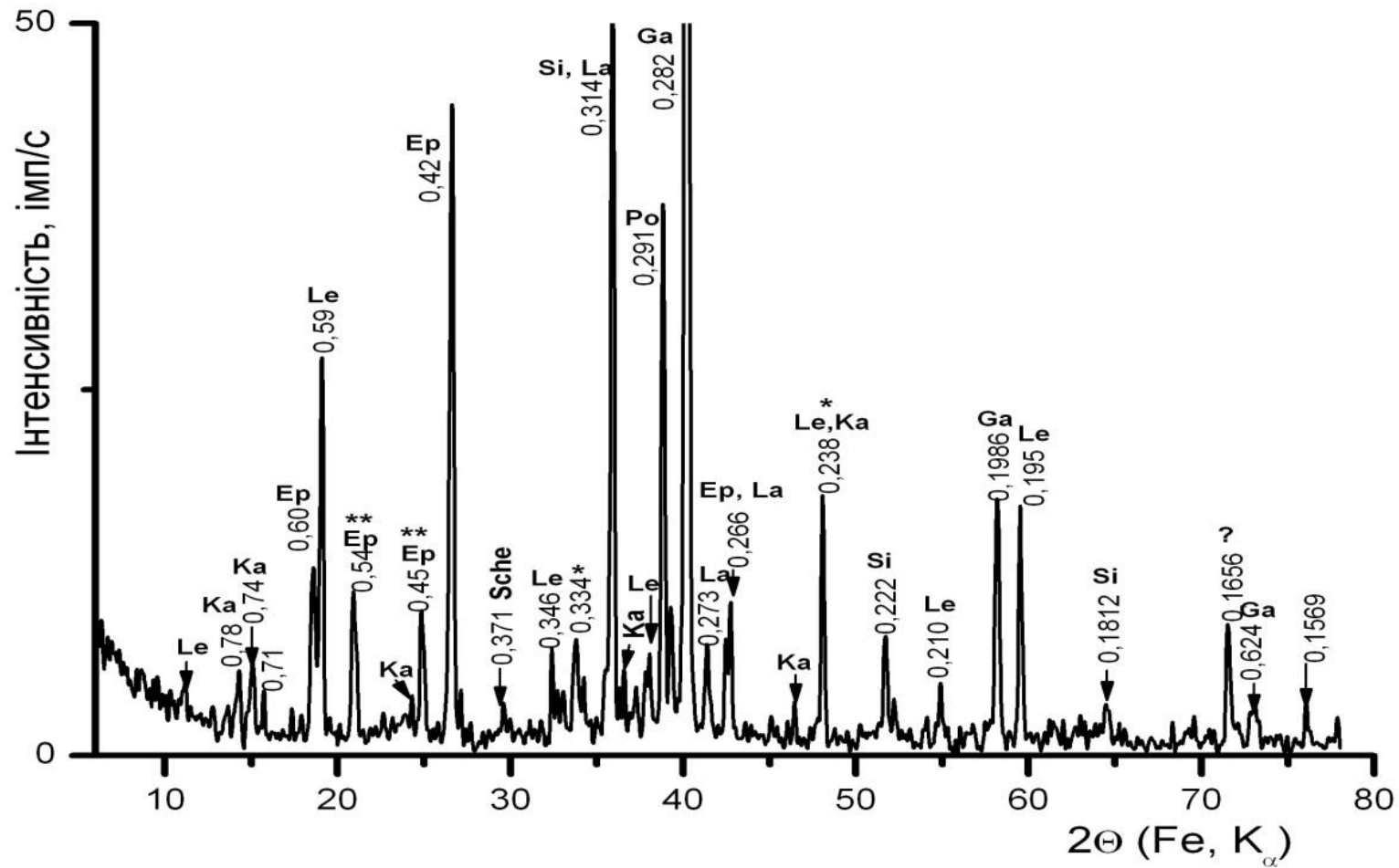


Рис. 3.7. Дифрактометрична крива проби 2 (відділена від глини рівноважним розчином). Ga - галіт, Si – сильвін, La – лангбеніт, Ep – епсоміт, Po – полігаліт, Le – леоніт; домішки: Ka – каїніт, She – шеніт, * - $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, *- $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (леонгардит)

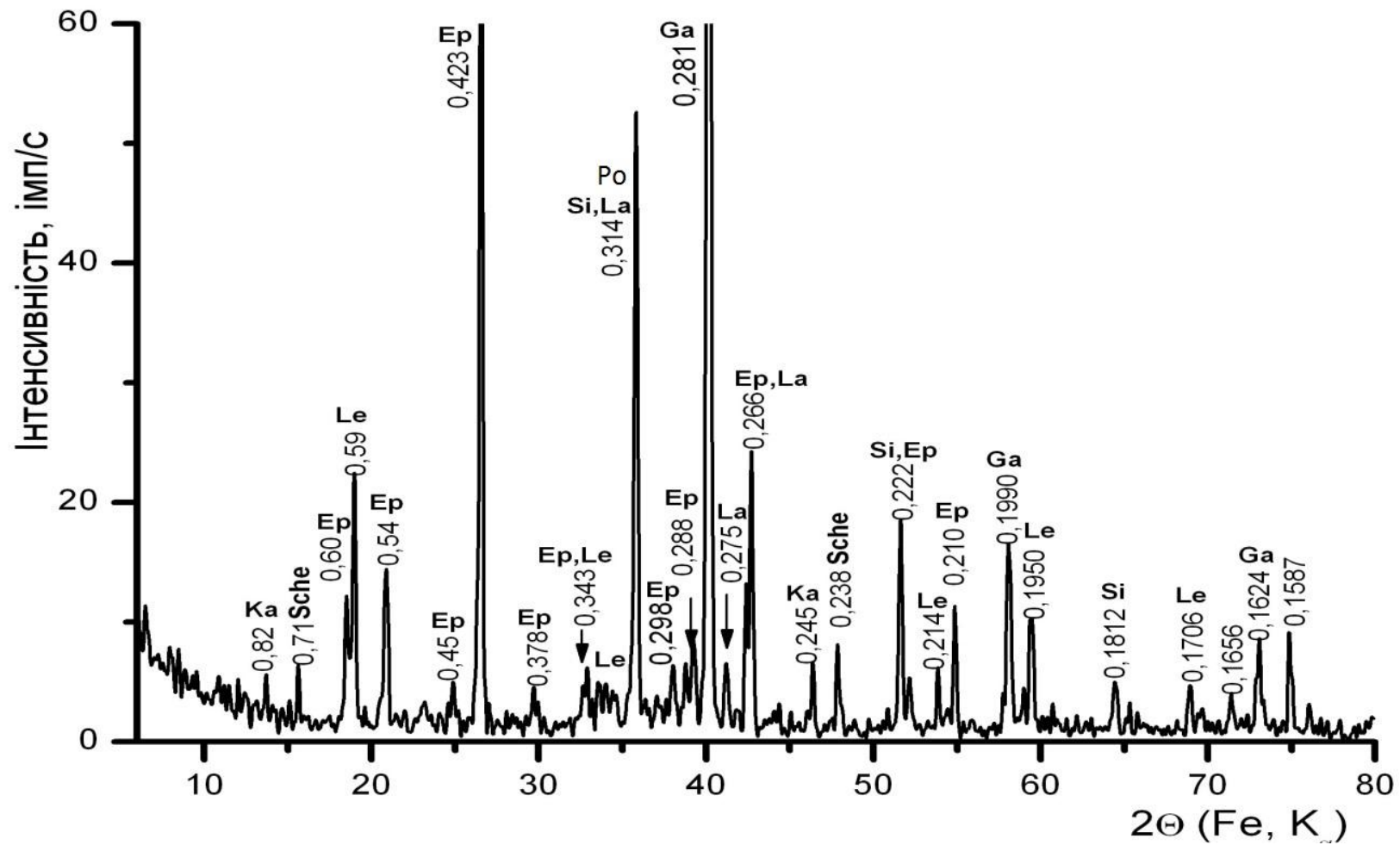


Рис. 3.8. Дифрактометрична крива проби 3 (проба 2+50% мірабіліту відстехіометрії). Ga - галіт, Ep – епсоміт, Si – силівін, La – лангбеніт, Le – леоніт; домішки: Sche – шеніт, Ka – каїніт, Po - полігаліт

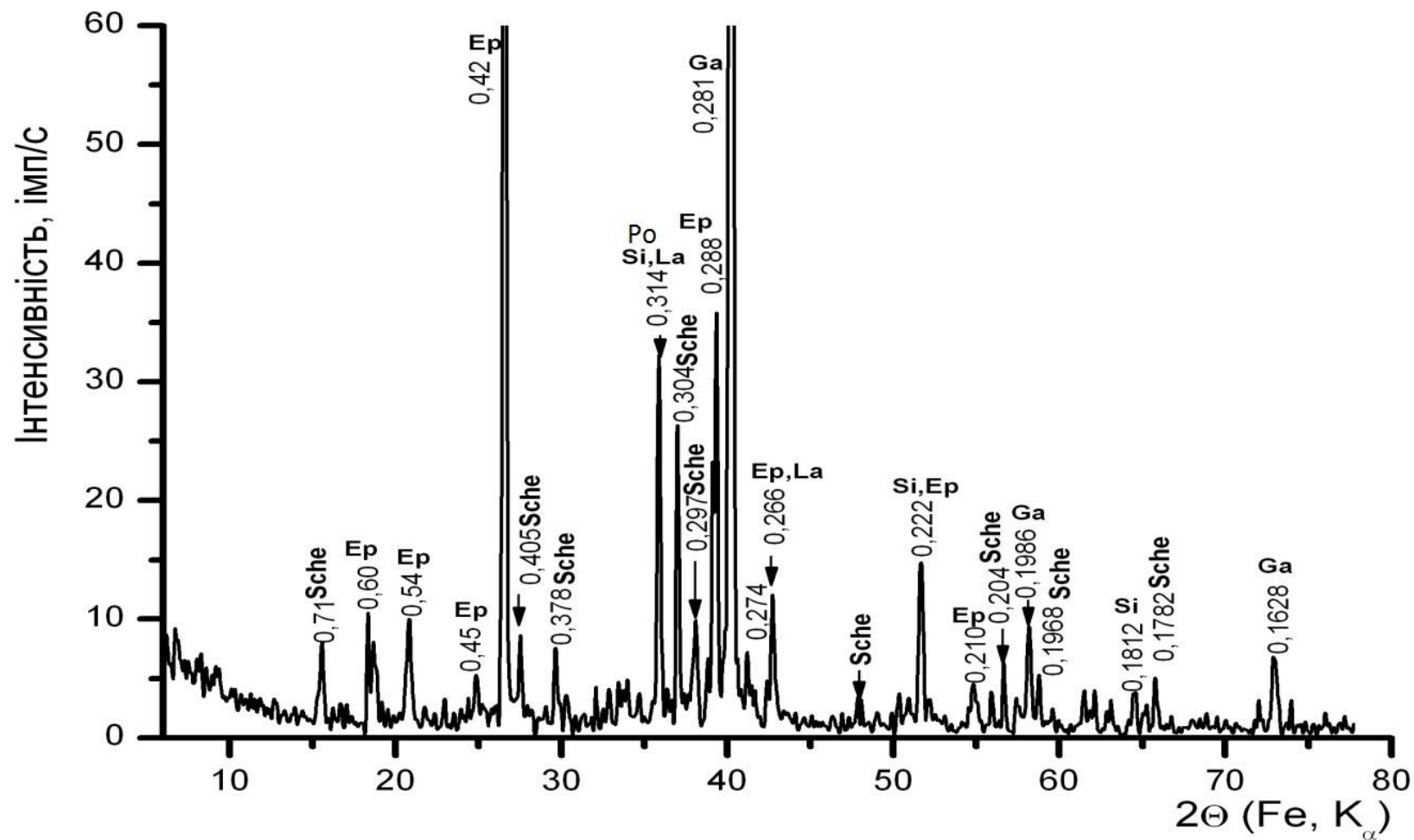


Рис. 3.9. Дифрактометрична крива проби 4 (проба 2+75% мірабіліту від стехіометрії). Ga - галіт, Ep – епсоміт, Sche – шеніт, Si – сильвін; домішки: La – лангбеніт, Po - полігаліт

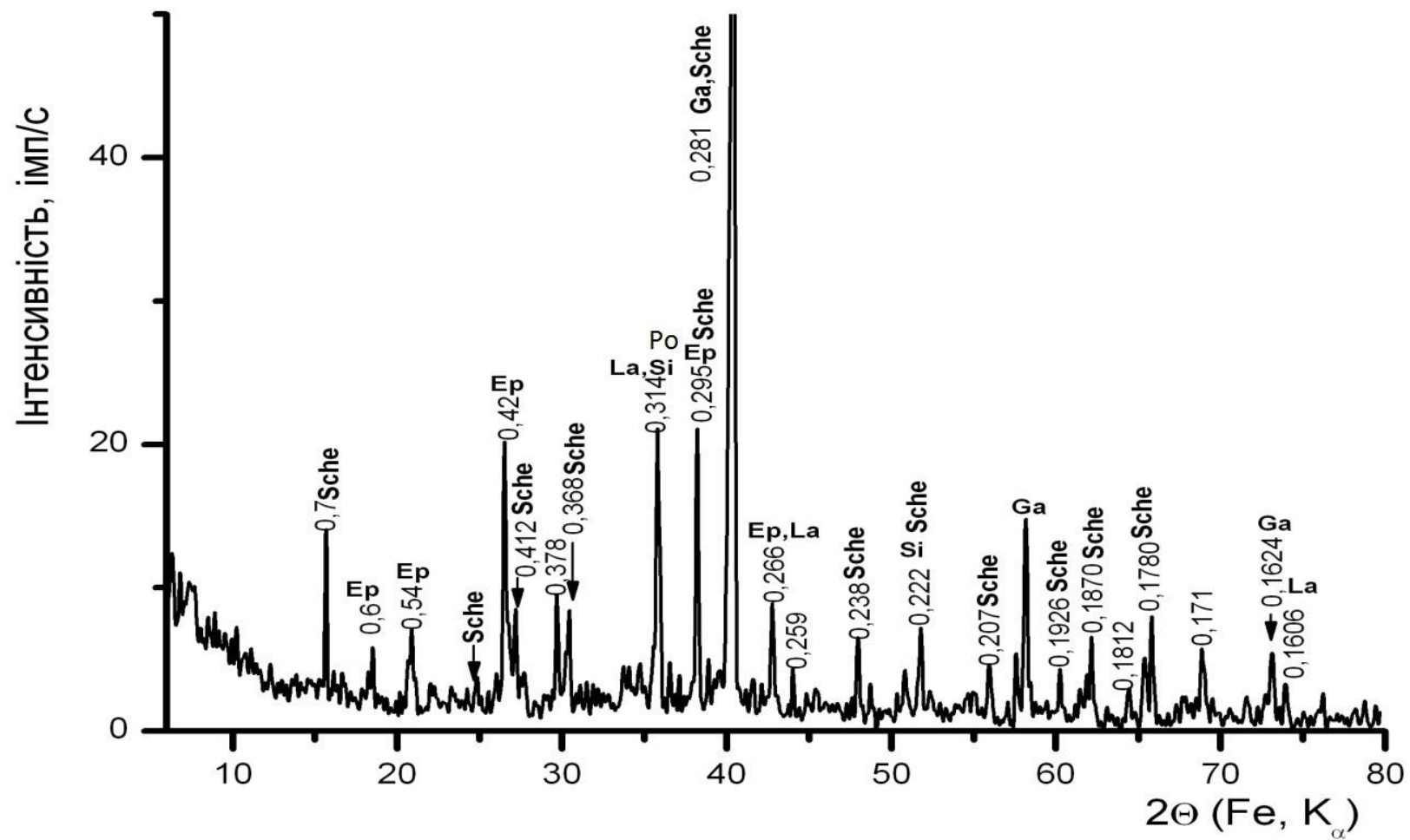


Рис. 3.10. Дифрактометрична крива проби 5 (проба 2+100% мірабіліту від стехіометрії). She – шеніт, Ga - галіт, Ep – епсоміт, Si – сильвін, La – лангбеніт, Po - полігаліт

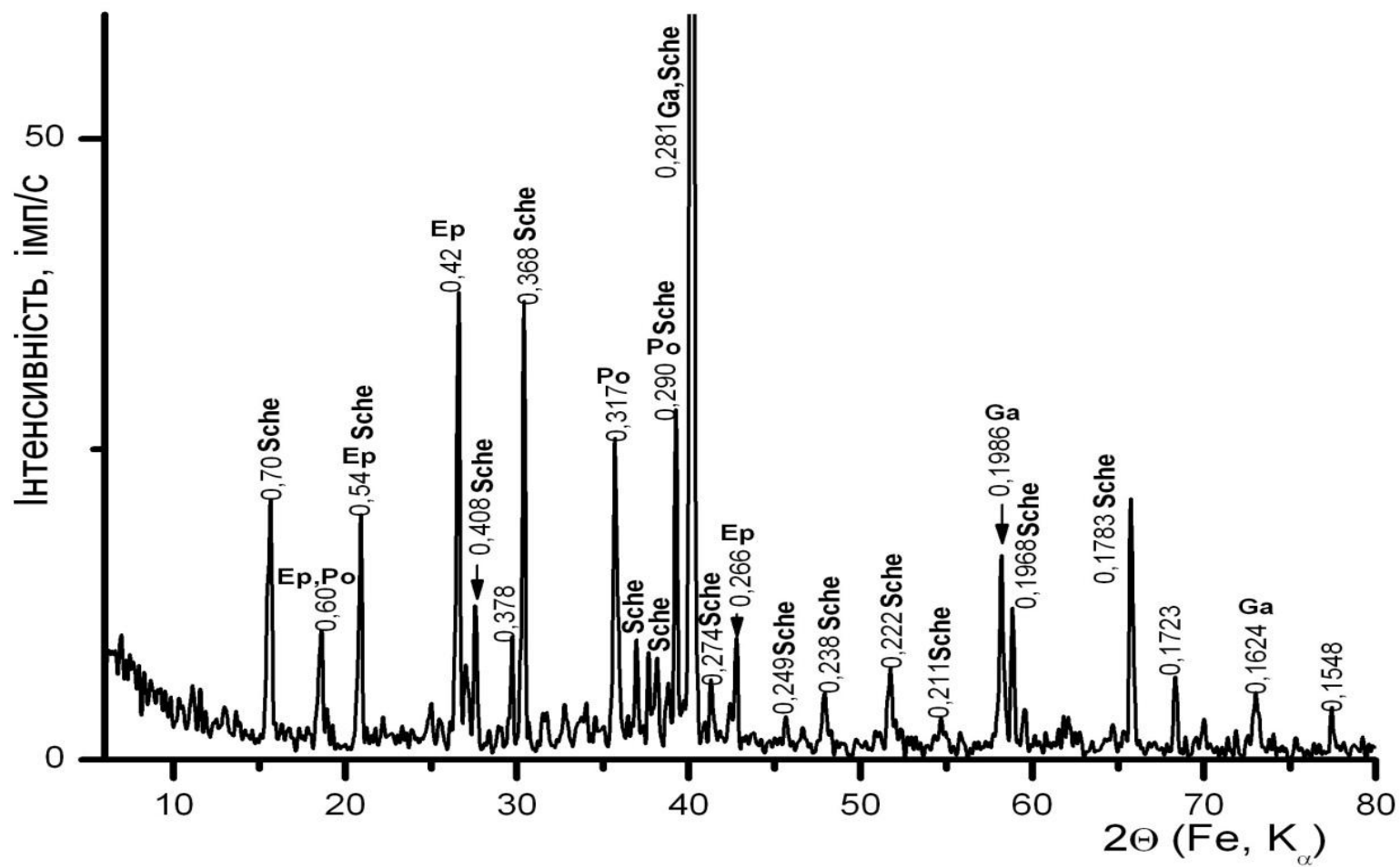


Рис. 3.11. Дифрактометрична крива проби 6 (проба 2+125% мірабіліту від стехіометрії). She – шеніт, Ga - галіт, Ер – епсоміт, Ро – полігаліт

У гідратованій суміші без добавки натрію сульфату (рис. 3.7) діагностовані галіт, сильвін, епсоміт, лангбейніт, леоніт, полігаліт, домішки каїніту, шеніту, триводного магнію сульфату, чотириводного магнію сульфату.

У конвертованій із додаванням 50 % натрію сульфату від стехіометрії за калію хлоридом руди суміші (рис. 3.8) діагностовані галіт, епсоміт, сильвін, лангбейніт, леоніт, полігаліт. Каїніту і шеніту виявлені лише сліди, глазерит, астраханіт, вантгоффіт – не виявлені.

У конвертованій із додаванням 75 % натрію сульфату від стехіометрії за калію хлоридом руди суміші (рис. 3.9) діагностовано галіт, епсоміт (багато), сильвін, шеніт (збільшується порівняно з пробою 3), полігаліт. Виявлені домішки лангбейніту.

У конвертованій із додаванням 100 % натрію сульфату від стехіометрії за калію хлоридом руди суміші (рис. 3.10) діагностовано галіт, епсоміт (багато), шеніт (збільшується порівняно з пробою 4), полігаліт. Виявлені домішки лангбейніту.

Конвертована з додаванням 125 % натрію сульфату від стехіометрії за калію хлоридом руди суміш (рис. 3.11) представлена шенітом (це основна речовина суміші), галітом, епсомітом, полігалітом. Лангбейніт і сильвін не виявлені.

Отже, як показали результати рентгенофазових досліджень, із збільшенням кількості кристалогідрату натрію сульфату до 100 % і більше, у конвертованій суміші поступово зростає вміст шеніту. У гідратованій пробі навіть за відсутності натрію сульфату не виявлений каїніт, домішки сильвіну присутні у всіх зразках, крім останніх. Отже швидше і повніше конвертує в сульфатні мінерали каїніт, потім сильвін. Подвійні з натрію сульфатом мінерали не виявлені в жодному зразку. В результаті конверсії полімінеральної калійної руди з натрію сульфатом утворюється полімінеральна суміш шеніту, галіту, епсоміту і полігаліту, яка містить легкорозчинні калійні і магнієві мінерали і яку легко у простому

технологічному процесі переробляти галургійним методом розчинення-кристалізації на шеніт і галіто-полігалітовий твердий залишок.

3.4. Дослідження конверсії натрію сульфату, калію і магнію хлоридів в середовищі шенітового розчину

Кристалізація шеніту із насиченого розчину після розчинення полімінеральної калійної руди супроводжується конверсією з утворенням магнію хлориду за реакцією (3.1). В існуючих технологіях частину його у вигляді надлишкового шенітового розчину виводять із технологічного процесу сульфатних калійно-магнієвих добрив у цикл регенерації солей. Регенерацію здійснюють стадійним випарюванням з виділенням на першій стадії натрію хлориду, на другій – суміші калійно-магнієвих солей і на третій після знесульфачування – суміші хлоридних солей Калію, Магнію, Натрію [172].

Процеси випарювання потребують витрат теплової енергії, складного апаратурного обладнання та корозійностійких матеріалів, що знижує рентабельність виробництва безхлоридних калійно-магнієвих добрив.

Уникнути утворення магнію хлориду під час кристалізації шеніту можна введенням у процес натрію сульфату або його мінералів: вантгоффіту, мірабіліту, глазериту. У розчині перероблення полімінеральної калійної руди з додаванням натрію сульфату відбуваються реакції конверсії, внаслідок яких утворюється шеніт, а надлишковий $MgCl_2$ не утворюється.

Під час додавання натрію сульфату до хлоридно-сульфатного розчину можна очікувати висолення натрію хлориду в тверду фазу, ще до кристалізації шеніту, що дасть змогу зменшити його перехід у продукційний шеніт.

З метою визначення кількісних показників процесу конверсії виконали дослідження реакції натрію сульфату з кристалічним калію хлоридом і розчином магнію хлориду в середовищі шенітового розчину, який

утворюється під час перероблення полімінеральної калійної руди. У досліджах змінювали масове співвідношення та послідовність введення компонентів, температуру процесу конверсії. Попередніми дослідженнями визначили масу взаємодіючих компонентів, послідовність їх внесення в реакційне середовище і тривалість процесу.

Під час кристалізації шеніту з насиченого розчину після розчинення руди внаслідок виділення сульфатних солей утворюється магнію хлорид, концентрація якого в рідкій фазі збільшується. Для моделювання росту концентрації магнію хлориду в шенітовому розчині додавали розчин бішофіту. Зв'язували магнію хлорид додаванням кристалічних калію хлориду та натрію сульфату.

Досліди виконували за температур 323, 333, 343, 353 К. Для досліду 0,5 дм³ шенітового розчину заливали в термостатований реактор і за температури досліду і неперервного перемішування додавали 0,2 дм³ бішофітового розчину. Після цього до розчину додавали 100 г десятиводного натрію сульфату, перемішували і через 10, 20 і 30 хв відбирали проби рідких та твердих фаз на аналіз, а потім додавали 105 г кристалічного калію хлориду і через 10, 20, 30 хв продовжували відбирання проб рідких та твердих фаз. За результатами аналізу рідких та твердих фаз розраховували за спеціальною програмою на ПК матеріальні баланси, з яких визначали маси утворених рідких та твердих фаз. За іонним складом твердих фаз і міжкристального розчину за спеціальною програмою розраховували на ПК мінеральний склад твердих фаз.

Результати досліджень процесу конверсії десятиводного натрію сульфату і суміші шенітового і бішофітового розчинів наведені на рис. 3.12 і 3.13 і в таблицях А.1 – А.4.

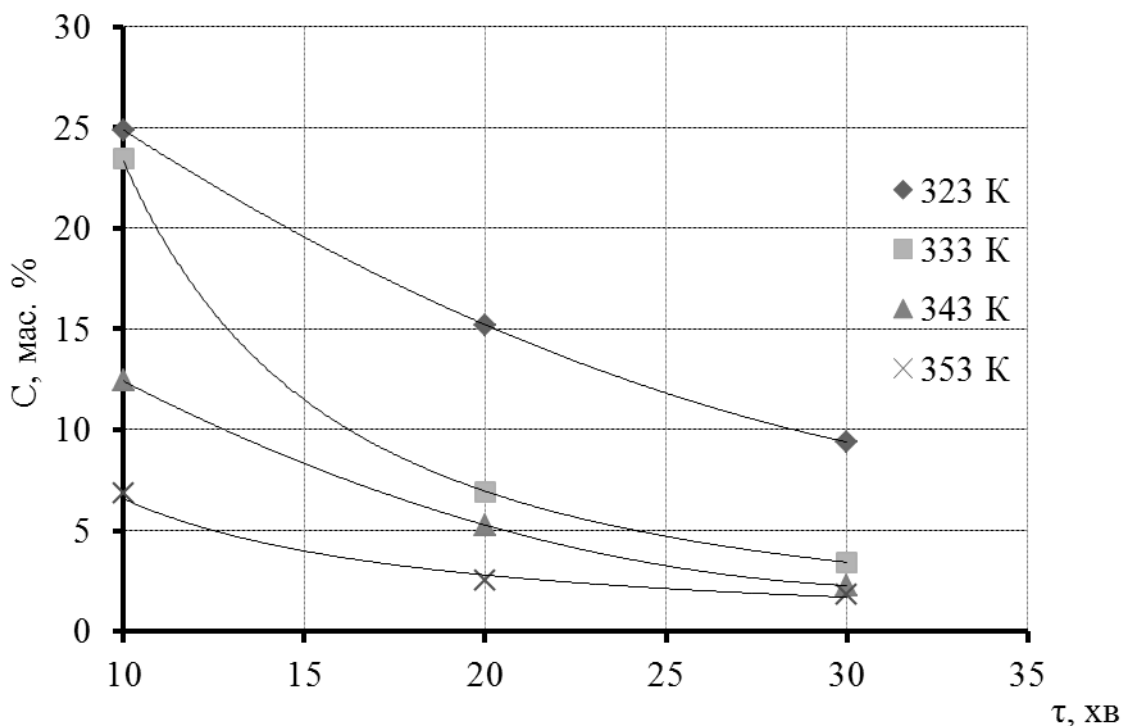


Рис. 3.12. Залежність вмісту SO_4^{2-} у твердій фазі суспензії (C) від часу (τ) конверсії суміші шенітового і бішофітового розчинів з кристалічним натрію сульфатом за різних температур

Як видно з рис. 3.12 вміст сульфат-іонів у твердій фазі суспензії зменшується протягом усього процесу конверсії. Відбувається розчинення кристалогідрату натрію сульфату і кристалізація натрію хлориду за реакцією (3.2). Причому за температури 323 K вміст сульфат-іонів знижується через 30 хв від 25 % (у чистому мірабіліті 29,81 %) до 9,39 %. Вміст хлорид-іонів при цьому зростає до 41,98 %. За температури 333 K вміст сульфат-іонів в осаді знижується до 3,44%, а хлорид-іонів зростає до 54,61 %, за 343 K – відповідно до 2,26 і 55,06 % і за 353 K – відповідно 1,81 і 56,94 %. Отже, зі збільшенням температури конверсії вміст сульфат-іонів у твердій фазі зменшується, а хлорид-іонів збільшується за рахунок конвертування десятиводного натрію сульфату в натрію хлорид.

Ступінь виділення в тверду фазу натрію хлориду (α) розрахований за формулою:

$$\alpha = \frac{m_{m.ф.} \cdot C_{NaCl}}{(m_{shen} \cdot C_{Na}^1 + m_{bish} \cdot C_{Na}^2 + m_{Mir} \cdot C_{Na}^3) \cdot 2,542} \cdot 100\%, \quad (3.13)$$

де $m_{m.ф.}$ – маса твердої фази; C_{NaCl} – концентрація натрію хлориду у твердій фазі; m_{shen} , m_{bish} , m_{Mir} – відповідно маса шенітового та бішофітового розчинів і мірабіліту; C_{Na}^1 , C_{Na}^2 , C_{Na}^3 – концентрація в них йонів Na^+ відповідно; 2,542 – коефіцієнт перерахунку Na^+ на $NaCl$.

Отримані результати залежності ступеня виділення натрію хлориду в тверду фазу від тривалості процесу і температури наведені на рис. 3.13.

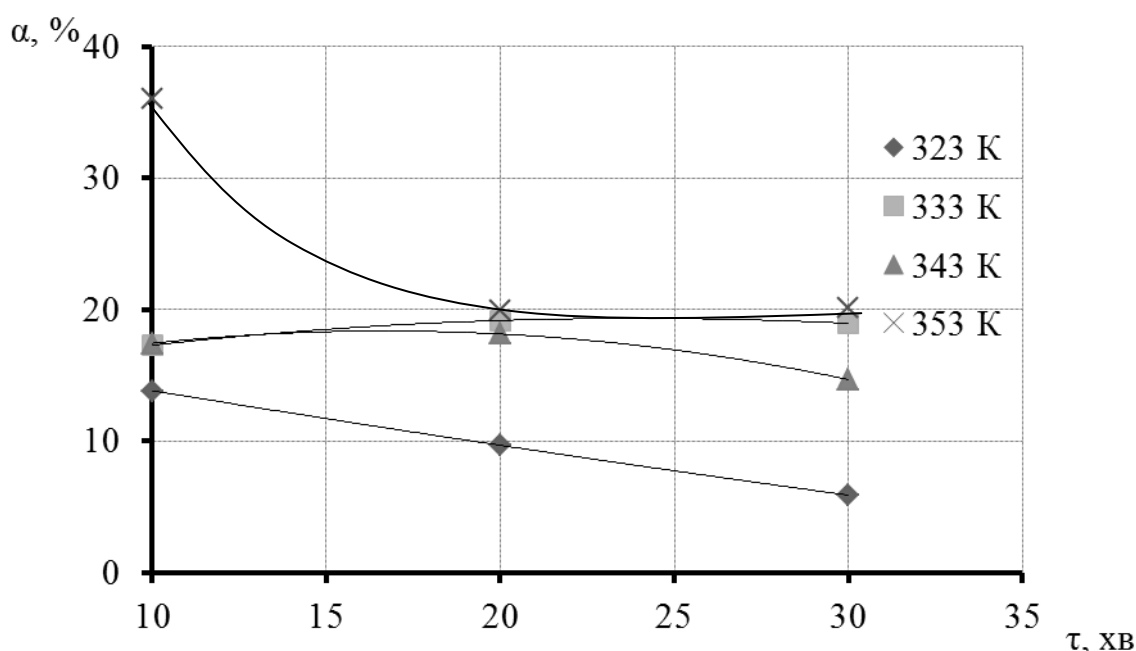


Рис. 3.13. Залежність ступеня перетворення натрію хлориду у тверду фазу (α) внаслідок конверсії суміші шенітового і бішофітового розчинів з кристалічним натрію сульфатом від тривалості (τ) і температури процесу

Як видно з наведених даних, за температури 323 К ступінь переходу натрію хлориду у тверду фазу за час від 10 до 30 хв зменшується до 5,87 %, а за температури 333 К спочатку зростає за рахунок висолення натрію сульфатом до 19,15 %, а потім практично не змінюється, за 343 К зростає до 14,66 % і за 353 К – до 22,14 %. Зменшення ступеня переходу натрію хлориду у тверду фазу відбувається за рахунок поступового розчинення

кристалогідрату натрію сульфату і вивільнення кристалізаційної води, яка розбавляє рідку фазу й утримує в рідкій фазі частину натрію хлориду. Зменшення ступеня виділення у тверду фазу натрію хлориду за температури 343 К можна пояснити зниженням висолуючої дії сульфатів на хлориди з підвищенням температури. Отже, найбільший ступінь виділення натрію хлориду із розчину у тверду фазу в результаті реакції з натрію сульфатом досягається за температури 353 К, що можна пояснити збільшенням розчинності натрію сульфату в багатоконпонентному розчині і зростанням його висолуючої дії на натрію хлорид.

Після завершення взаємодії розчину з десятиводним натрію сульфатом до отриманої суспензії добавляли кристалічний калію хлорид з метою його розчинення, конверсії і кристалізації сульфатних солей. Отримані результати вмісту іонів Магнію і сульфатів у твердих фазах суспензії наведені на рис. 3.14-3.15.

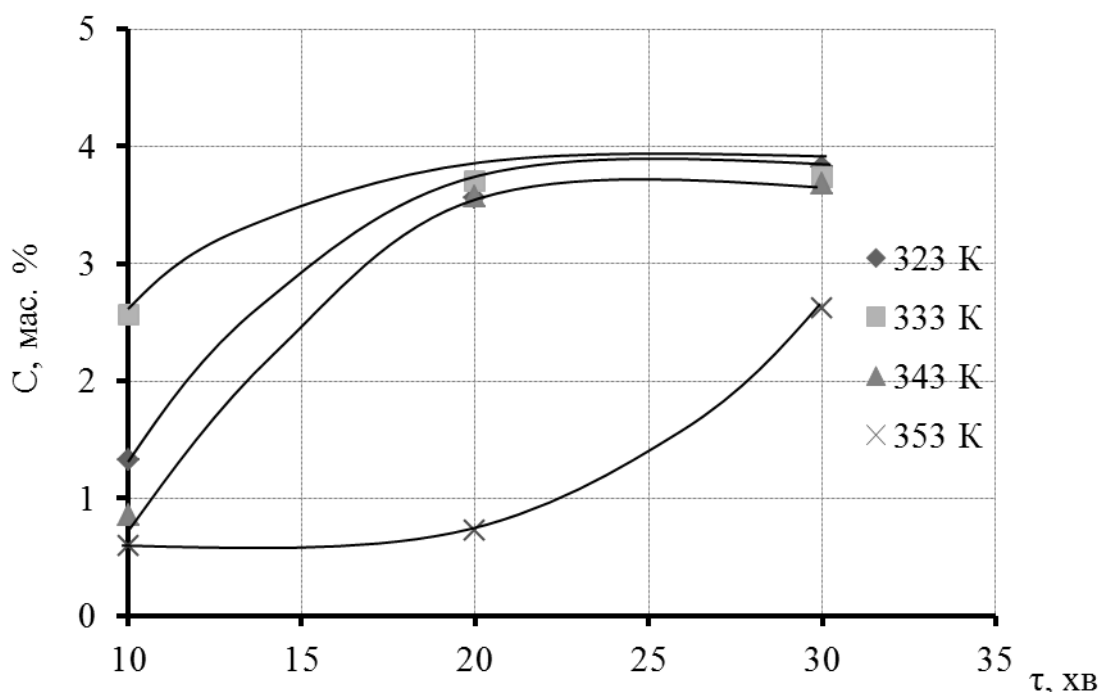


Рис. 3.14. Залежність вмісту Mg^{2+} у твердій фазі суспензії (C) від часу конверсії (τ) після додавання KCl

Як видно з рис. 3.14 у твердій фазі суспензії поступово зростає вміст іонів Mg^{2+} , що характеризує утворення леоніту або шеніту. Найвище його значення досягається за температури 323 К і становить 3,82 % через 20 хв. У перерахунку на леоніт вміст його у вологому осаді становить 57,6 %. Із збільшенням температури вміст Mg^{2+} зменшується і становить через 20 хв за температури 333 К – 3,74 % , за 343 К – 3,68 %, за 353 К – 2,62 % через 30 хв. Отже, найвищий вміст Магнію у твердій фазі суспензії досягається через 30 хв взаємодії з KCl за температури 323 К.

На рис. 3.15 наведена залежність вмісту SO_4^{2-} у твердій фазі суспензії від тривалості взаємодії суспензії з KCl за різних температур.

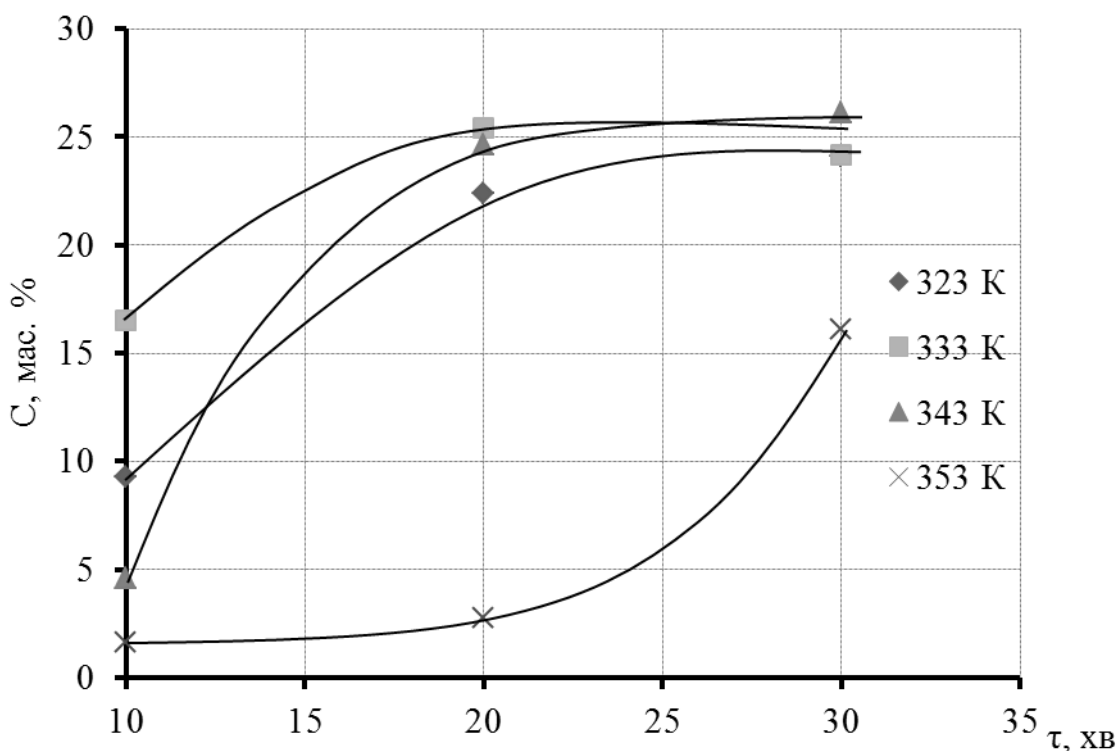


Рис. 3.15. Залежність вмісту SO_4^{2-} (C) у твердій фазі від часу конверсії (τ) після додавання KCl

Як видно з отриманих даних, у твердій фазі суспензії на всьому інтервалі температур вміст SO_4^{2-} змінюється аналогічно. Найвище його значення досягається за температури 343 К і становить 24,64 % через 20 хв і 26,1 % через 30 хв. За температури 333 К вміст SO_4^{2-} через 20 хв становить 25,44 % і через 30 хв – 24,15 % (рис. 3.15), а за температури 323 К –

відповідно 22,37 і 24,08 %. Збільшення вмісту сульфатів у твердій фазі з ростом температури пояснюється розширенням поля кристалізації лангбейніту. За температури 353 К вміст SO_4^{2-} у твердій фазі спочатку становить 2,49 %, а потім зростає до 16,12 % що можна пояснити кристалізацією вторинного лангбейніту.

Результати розрахунків ступеня конверсії на основі матеріальних балансів і мінерального складу твердих фаз, які наведені на рис. 3.16 і 3.17, показали, що в процесі конверсії суспензії з KCl спочатку зменшується виділення у тверду фазу натрію хлориду, а потім – залишається незмінним. Найвище значення ступеня його переходу у тверду фазу досягається за температури 323 К (через 10 хв воно становило 26,40 % проте через 30 хв зменшилось і становило 16,58 %). Це можна пояснити тим, що на початку процесу калію хлорид розчиняється і висолює натрію хлорид. Сульфатні мінерали через свою здатність до пересичення ще не кристалізуються. Із збільшенням тривалості процесу більше 10 хв швидко зростає ступінь виділення сульфатів у тверду фазу і пересичення рідкої фази зменшується. За рахунок цього загальна концентрація розчину зменшується. Тому викристалізований раніше натрію хлорид розчиняється. Зі збільшенням температури ступінь виділення натрію хлориду зменшується через збільшення розчинності інших хлоридних солей. За температури 333 К ступінь виділення у тверду фазу натрію хлориду становить 9,39 %, за 343 К – 10,60 %, а за 353 К – 5,73 %. Низьке значення ступеня виділення натрію хлориду за температури 353 К в кінці процесу пояснюється збільшенням розчинності солей, а також утворенням і кристалізацією лангбейніту, за рахунок чого концентрація йонів Калію, Магнію, і сульфатів у розчині зменшується, а розчинність натрію хлориду зростає.

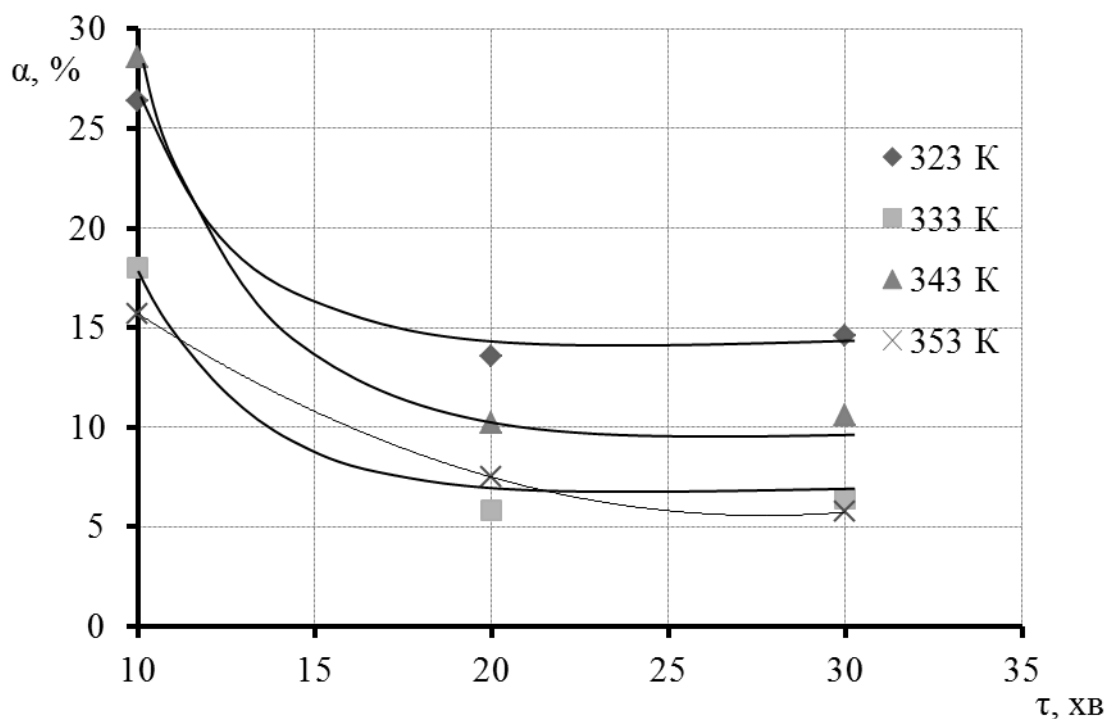


Рис. 3.16. Залежність ступеня переходу (α) натрію хлориду у тверду фазу в реакції конверсії після додавання KCl від тривалості (τ) і температури процесу

Ступінь переходу SO_4^{2-} розчину в сульфатні мінерали за рахунок конверсії калію хлориду розраховували за формулою:

$$\alpha_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{m_{\text{т.ф.}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-} \text{ в т.ф.}}}{m_{\text{р.ф.}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-} \text{ в р-ні}}} \cdot 100\%, \quad (3.14)$$

де $C_{\text{SO}_4^{2-} \text{ в т.ф.}}$ – концентрація сульфат-іонів у твердій фазі; $C_{\text{SO}_4^{2-} \text{ в р-ні}}$ – концентрація сульфат-іонів у розчині; $m_{\text{т.ф.}}$ – маса твердої фази; $m_{\text{р.ф.}}$ – маса рідкої фази.

Результати розрахунків наведені на рис. 3.17.

Як видно з наведених результатів, за температури 343 K ступінь конверсії через 10 хв становить 5,8 %, через 20 хв – 61,6 % і через 30 хв – 65,7 %. Продовження процесу призводить до встановлення метастабільної

рівноваги, і ступінь конверсії через 45 хв дорівнює 62,7 %, а через 60 хв – 61,3 %. Отже, оптимальна тривалість процесу становить 30 хв.

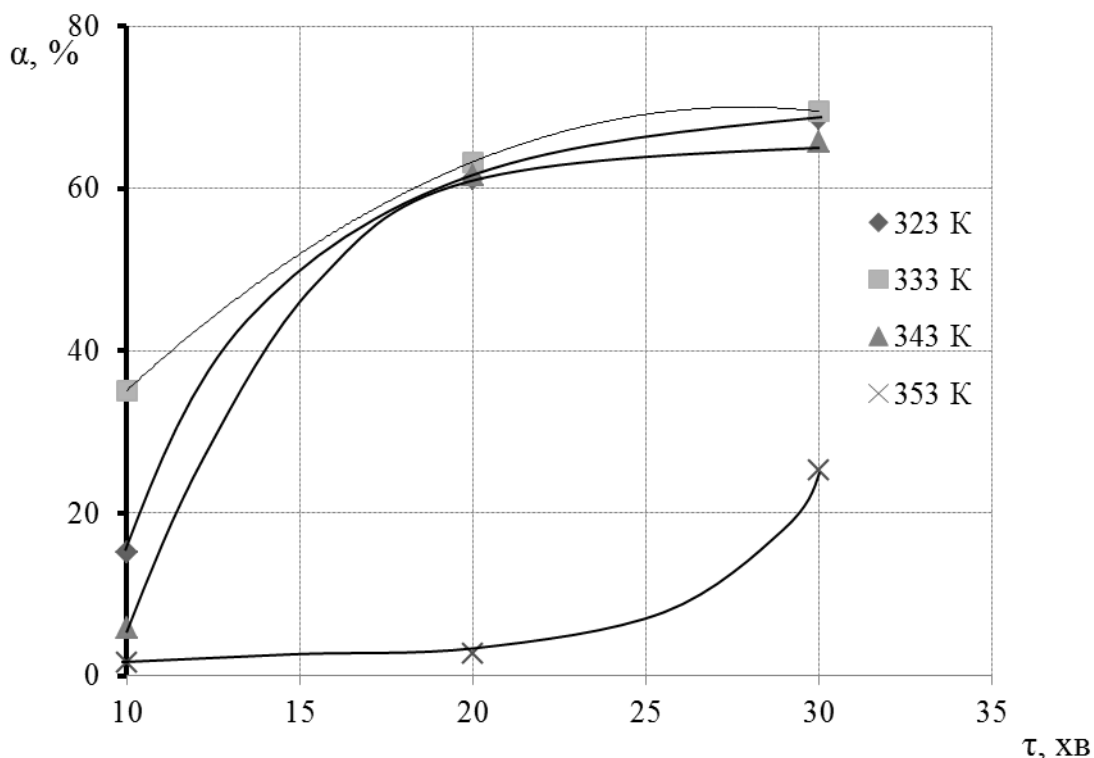


Рис. 3.17. Залежність ступеня переходу SO_4^{2-} в результаті конверсії калію хлориду (α) в суміші шенітового і бішофітового розчинів з натрію сульфатом у сульфатні мінерали від тривалості (τ) за різної температури

Найвищий ступінь конверсії досягається за температури 333 К і дорівнює через 30 хв 69,5 %. Зі збільшенням температури до 353 К ступінь конверсії зменшується до 25,3 % через збільшення розчинності солей у полікомпонентному сольовому розчині.

Результати лабораторних досліджень показали, що за температури 333 К вдається вивести із рідкої фази частину NaCl , а подальшим охолодженням до температури 293 К відомими способами збільшити вихід шеніту.

Отже, результати лабораторних досліджень процесу конверсії хлоридно-сульфатних калійно-магнієвих розчинів з мінералами натрію сульфату можуть бути використані в технології перероблення легкорозчинних полімінеральних калійних руд на сульфатні калійні добрива, а також для

отримання калімагнезії з відкладень мірабіліту природних соляних озер шляхом їх конвертування з кристалічним калію хлоридом і розчинами бішофіту в циркуляційному шенітовому розчині [190].

Конверсія калійно-магнієвого розчину з натрію сульфатом дає змогу уникнути утворення надлишкового магнію хлориду. Але цей спосіб придатний для перероблення легкорозчинних мінералів каїніту і сильвіну, які повністю розчиняються на стадії розчинення.

Одночасна присутність легко- і важкорозчинних калійно-магнієвих мінералів у полімінеральній руді не забезпечує високого витягу Калію під час перероблення галургійним способом. Під час розчинення у рідку фазу переходять легкорозчинні мінерали каїніт, сильвін, шеніт, а важкорозчинні лангбейніт, кізерит і полігаліт залишаються в нерозчиненому вигляді. Тому представляє інтерес здійснення конверсії хлоридних мінералів із натрію сульфатом перед розчиненням руди, під час якої важкорозчинні мінерали гідратуються і конвертують з калію хлоридом із утворенням легкорозчинного шеніту. Результати відповідних досліджень представлені в наступному розділі.

З одержаних результатів експериментальних досліджень можна зробити такі висновки.

Реакція конверсії лангбейніту в шеніт з натрію сульфатом відбувається з виділенням більшої кількості тепла на одну молекулу лангбейніту, ніж без нього. Це дає підставу очікувати, що кристалогідрат натрію сульфату сприятиме перебігу реакції конверсії лангбейніту в шеніт. Кристалізаційна вода натрію сульфату переходить у кристалогідрат шеніту. За участю кристалогідрату натрію сульфату відбувається реакція конверсії каїніту в шеніт.

Результати рентгенофазового аналізу підтверджують, що конверсія полімінеральної калійної руди з кристалогідратом натрію сульфату (мірабілітом) призводить до утворення полімінеральної суміші, яка містить легкорозчинні сульфатні калійні і магнієві мінерали і яку легко у простому

технологічному процесі переробляти галургійним методом розчинення-кристалізації на шеніт і галіто-полігалітовий твердий залишок без утворення відхідних магнійхлоридних розчинів і необхідності їх випарювання.

Основні результати досліджень, наведені в цьому розділі, опубліковано в роботах [178, 181, 190].

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ КОНВЕРСІЇ ПРИРОДНОГО ЛАНГБЕЙНІТУ З НАТРІЮ СУЛЬФАТОМ І КАЛІЮ ХЛОРИДОМ У ШЕНІТ

Як було показано вище, одночасна присутність важкорозчинних і легкорозчинних мінералів у полімінеральній руді робить доцільною попередню її взаємодією з натрію сульфатом, в результаті якої утворюється суміш легкорозчинних калійно-магнієвих мінералів і натрію хлориду, яку легко переробляти на шеніт і калімагнезію. На процес конверсії впливають різні фактори: температура, тривалість і ін. Вивчення їх стали метою подальших досліджень, результати яких наведені нижче.

4.1. Вплив температури і часу на ступінь конверсії лангбейніту

Як зазначалось вище, гідратація лангбейніту в шеніт з додаванням натрію сульфату супроводжується виділенням більшої кількості теплоти, ніж без нього (п. 3.1.). Це дає підставу очікувати, що кристалогідрат натрію сульфату сприяє перебігу реакції конверсії лангбейніту в шеніт. Кристалізаційна вода натрію сульфату бере участь в утворенні кристалогідрату шеніту.

Крім того, відомо [32, 174], що під час розчинення лангбейніту у воді в присутності натрію хлориду і натрію нітрату швидкість його розчинення в розчині з концентрацією 10 – 16 % значно зростає. Тому ймовірний позитивний вплив натрію сульфату на процес конверсії лангбейніту.

Отже, необхідно було визначити температурний інтервал, у якому найінтенсивніше відбувається реакція конверсії. Крім того, реакція конверсії протікає з виділенням тепла, тому під час підготовки руди можливе розігрівання реагуючої маси. Тому з метою вивчення впливу температури на процес досліджували ступінь конверсії лангбейніту в шеніт із натрію

сульфатом і калію хлоридом в інтервалі температур 273...333 К. Вибір такого температурного інтервалу зумовлений практичними умовами реалізації процесу конверсії. Процес конверсії буде протікати в реальному середовищі, яке утвориться під час конверсії мінералів руди.

Потрібну температуру конверсії встановлювали в повітряних термостатах. Для експерименту використовували наважку 1 кг лангбейніту з розміром частинок 3-5 мм.

Отримані результати зображені на рис. 4.1 і в таблицях Б.1 – Б.6.

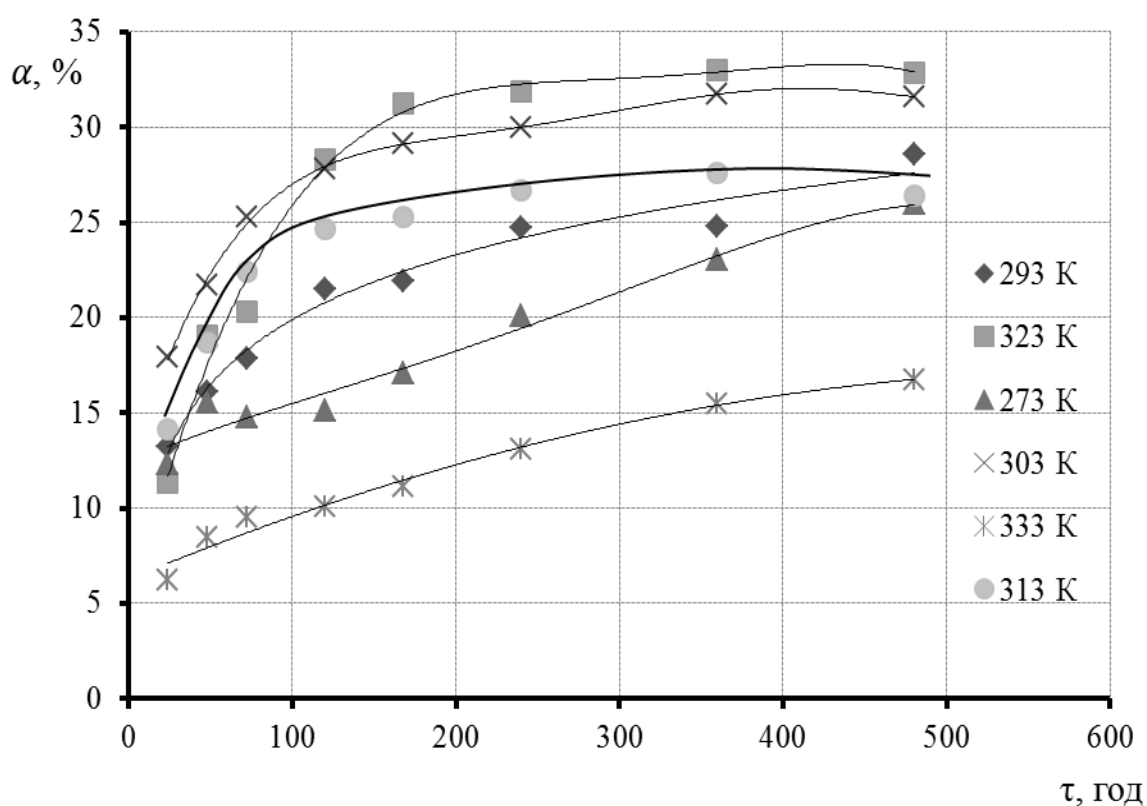


Рис. 4.1. Залежність ступеня конверсії лангбейніту (α) з натрію сульфатом і калію хлоридом в шеніт від тривалості процесу (τ) за температури 273, 293...333К

Як видно з наведених результатів (рис. 4.1), ступінь конверсії лангбейніту з натрію сульфатом і калію хлоридом у шеніт зростає протягом усього періоду досліджень, причому найбільш інтенсивно в перші 5 діб. Найвищий ступінь конверсії досягається за температури 303-323 К.

За температури 303 К через 240 год ступінь конверсії лангбейніту становить 30,00 %, 313 К – 26,69 %, 323 К – 31,86 %, 333 К – 13,08 %. Менше значення ступеня конверсії за температури 313 К, ніж за 303 К можна пояснити тим, що за температури 303 К продуктом конверсії є шеніт, а за температури 313 К – леоніт. Крім того, за температури 303 К натрію сульфат існує у вигляді десятиводного кристалогідрату, а за температури 313 К – безводної солі із більшою енергією кристалічної ґратки. Тому під час утворення леоніту як продукту реакції швидкість конверсії лангбейніту зменшується. Найнижчий ступінь конверсії досягається за температури 333 К, що пояснюється стабілізацією лангбейніту з ростом температури. Дещо більше значення ступеня конверсії за температури 273 К, ніж за температури 333 К але менше, ніж за температури 293 – 323 К зумовлене низькою швидкістю перебігу реакцій із зменшенням температури. Отже, із наведених результатів видно, що для частинок лангбейніту з розміром 3 – 5 мм процес конверсії завершується практично протягом 10 діб. Зменшенням розміру частинок лангбейніту цей період можна зменшити.

Отримані результати досліджень показали також, що найбільший ступінь конверсії лангбейніту із натрію сульфатом і калію хлоридом у шеніт становить не більше 33 %. Це пояснюється тим, що для приготування вихідної суміші взяли тільки 50 % води від стехіометричної кількості, що зумовлювалось необхідністю утримання рідкої фази в об'ємі реагуючої суміші.

Реакція конверсії відбувається в міжкристалічній рідкій фазі, тому рідка фаза повинна бути в надлишку і прореагована реакційна маса повинна мати залишкову вологість.

4.2. Визначення кінетичних параметрів реакції конверсії природнього лангбейніту з натрію сульфатом і калію хлоридом у шеніт

Процес конверсії є гетерогенний та супроводжується розчиненням лангбейніту у міжкристалічному розчині і кристалізацією шеніту. Цей гетерогенний процес для реакцій першого порядку можна описати рівнянням Щукарєва (1.2), наведеного у розділі 1.

Рівняння Щукарєва передбачає перехід компонентів твердої фази у розчин. Але у даному випадку відбувається розчинення лангбейніту і одночасна кристалізація шеніту (леоніту) і натрію хлориду. Тобто даний процес фактично є фазовим переходом за участі міжкристалічної рідкої фази. Тому описати його рівнянням Щукарєва неможливо.

За структурою отриманий порошковуватий твердий продукт реакції конверсії лангбейніту з натрію сульфатом і калію хлоридом відрізняється від прозорого призматичного кристалу шеніту, який утворюється в розчині. Тому отримані результати досліджень результати обробляли за механізмом топохімічних реакцій. Для аналітичного вивчення кінетичних залежностей процесу конверсії використовували рівняння Єрофєєва, яке виведено для характеристики топохімічних реакцій:

$$\alpha = 1 - e^{(-k \cdot \tau^n)} \quad (4.1)$$

де α – ступінь конверсії, мас. %;

τ – час, год;

n – формальний порядок реакції;

k – константа швидкості.

Для оцінки параметрів n і k рівняння 4.1 потрібно двічі прологарифмувати. Прологарифмувавши рівняння (4.1), отримаємо:

$$n \cdot \ln \tau = \ln \frac{1}{k} + \ln [-\ln(1 - \alpha)] \quad (4.2)$$

Якщо відомі ступені конверсії лангбейніту в шеніт за різні проміжки часу, то у випадку правильності вибраного механізму, на основі якого виведено рівняння Єрофєєва, дослідні точки на графіку в логарифмічних координатах повинні розміститися на прямих лініях. Кутовий коефіцієнт (тангенс кута) цих ліній дорівнює n , а величина відрізка на осі ординат (при $\ln t = 0$) дає значення $\ln k$.

На рис. 4.2. зображена зміна ступеня конверсії лангбейніту з часом в координатах $\ln[-\ln(1-\alpha)] - \ln t$ за температур 273...333 К.

Як видно з рисунка 4.2, залежність дійсно має лінійний характер. Константу швидкості реакції можна визначити графічно з рис.2 за умови:

$$K = -\ln(1 - \alpha_{t=1}) \quad (4.3)$$

Визначені з рис. 4.2. значення констант швидкості та порядок реакції за температури 273...333 К наведені в таблиці 4.1.

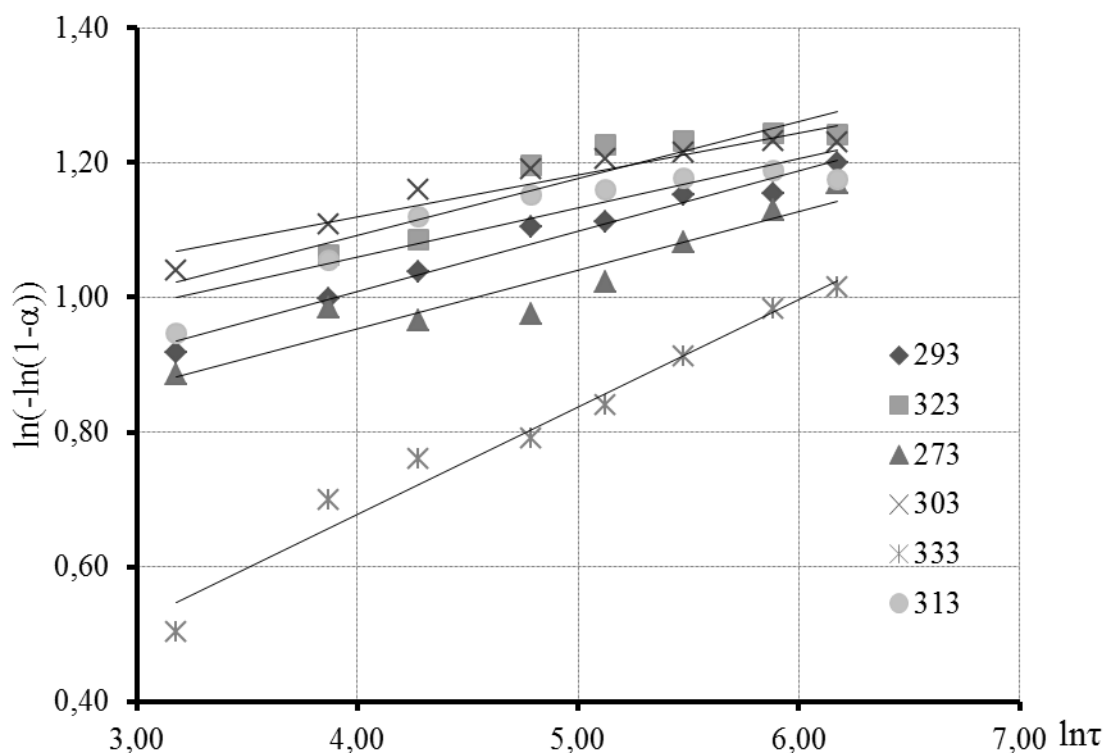


Рис. 4.2. Зміна ступеня конверсії лангбейніту з часом в логарифмічних координатах за температури 273, 293...333 К

Таблиця 4.1 – Залежність константи швидкості та порядку реакції конверсії від температури

T, K	ln k	k, c ⁻¹	n	Коефіцієнт кореляції, r
273	0,6055	2,5038	0,0868	0,9052
293	0,6504	2,691	0,0896	0,9721
303	0,8681	2,691	0,0627	0,9130
313	0,7655	3,0397	0,0735	0,8301
323	0,7554	2,8125	0,0843	0,8419
333	0,0422	1,8906	0,1590	0,9705

Залежність константи швидкості процесу конверсії від температури описується рівнянням Арреніуса. В логарифмічній формі це рівняння можна записати:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (4.4)$$

Одним із критеріїв, що вказує на зміну області протікання процесу, є залежність $\ln k - 1/T$. Вона прямолінійна, якщо процес протікає в одній області, і має перегин у випадку переміщення в іншу область. Побудована залежність константи швидкості реакції конверсії від температури в координатах $1/T - \ln k$ наведена на рис. 4.3.

Формальний порядок реакції процесу конверсії лежить в інтервалі 0,0735 – 0,1590. Дробове його значення вказує на те, що процес конверсії лангбейніту є складним, багатостадійним, у ньому найповільніші стадії мають різний порядок, але швидкості їх співрозмірні. Наближеність його до нульового порядку, який характерний для реакцій розкладу на поверхні деяких речовин, вказує на те, що швидкість розкладу речовини не залежить від її концентрації в об'ємі [84].

Як видно з рис. 4.3. залежність $\ln k$ від $1/T$ представлена ламаною лінією, якою розбивається на два температурні інтервали.

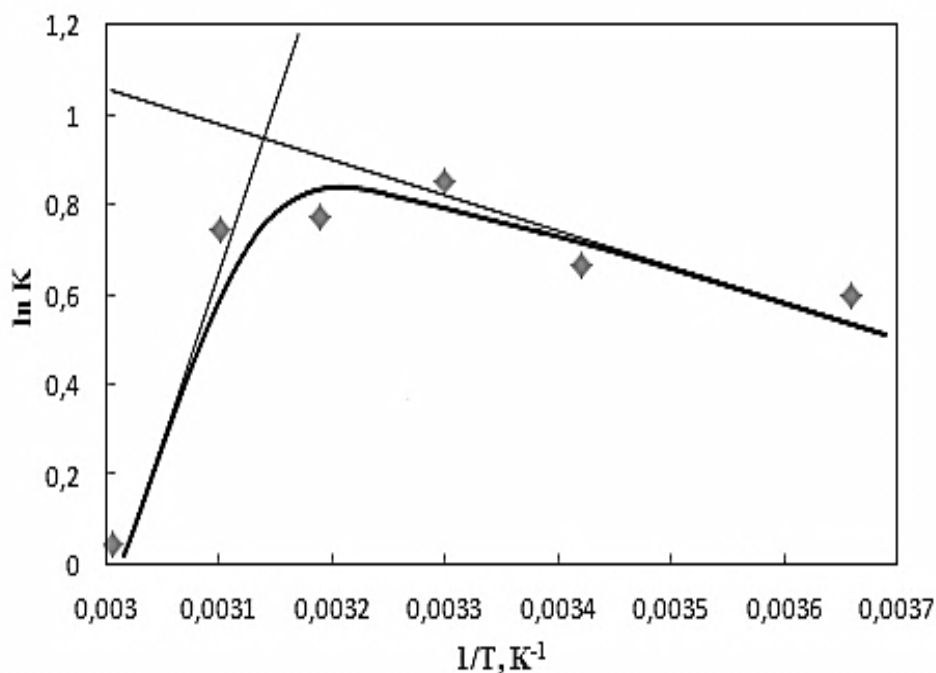


Рис. 4.3. Залежність логарифму константи швидкості реакції конверсії лангбейніту від $1/T$

Для інтервалу 273...313 К залежність описується рівнянням прямої

$$\ln k = -729,34 \cdot 1/T + 3,4336; \text{ коефіцієнт кореляції } 0,9971 \quad (4.5)$$

Для інтервалу температур 323...333 К лінійна залежність описується рівнянням прямої

$$\ln k = 7596,1 \cdot 1/T - 22,901; \text{ коефіцієнт кореляції } 0,9978 \quad (4.6)$$

Розв'язавши систему рівнянь 4.5 і 4.6 визначили температуру, за якої реакція конверсії відбувається з найвищою швидкістю, що дорівнює 319 К (46 °С). Графічно ця температура відповідає точці перетину двох прямих ліній. За рівнянням прямої можна визначити енергію активації. Енергія активації пропорційна $\tan \beta$ (β – кут нахилу прямої до осі абсцис).

Перелом лінії залежності $1/T - \ln k$ також вказує на те, що за підвищення температури вище 319 К змінюється характер протікання процесу. В цих умовах відбувається стабілізація лангбейніту і швидкість реакції конверсії лангбейніту із натрію сульфатом і калію хлоридом у шеніт змінюється реакцією утворення лангбейніту[62,63].



Із ростом температури вище 319 К швидкість цієї реакції збільшується.

Рівняння Арреніуса дає змогу виконувати точні розрахунки зміни швидкості реакції зі збільшенням температури:

$$\ln k_1 = \ln A - E_a / (RT_1) \quad (4.8)$$

$$\ln k_2 = \ln A - E_a / (RT_2) \quad (4.9)$$

Віднімаючи вирази одержуємо:

$$\ln(k_2 / k_1) = \frac{E_a}{R} - \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \ln \gamma^{\Delta T/10} \quad (4.10)$$

Використавши знайдену формулу (4.10) можна розрахувати значення «уявної» енергії активації:

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \gamma^{\Delta T/10} \quad (4.11)$$

де, γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції, R – універсальна газова стала ($8,31 \cdot 10^{-3}$ кДж/(моль·К), T_x – дорівнює T_2 або T_3 .

Розрахуємо температурний коефіцієнт швидкості реакції для кожного інтервалу температур (γ_i) від 273...303 К та середнє його значення ($\gamma_{\text{сер}}$):

$$\gamma_1 = \sqrt[10]{k_{T_2} / k_{T_1}} \quad \Delta T_1 = T_2 - T_1; \quad (4.12)$$

$$\gamma_2 = \sqrt[10]{k_{T_3} / k_{T_2}} \quad \Delta T_2 = T_3 - T_2; \quad (4.13)$$

$$\gamma_3 = \sqrt[10]{k_{T_3} / k_{T_1}} \quad \Delta T_3 = T_3 - T_1; \quad (4.14)$$

$$\gamma_{\text{сер}} = \frac{\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3}{3} \quad (4.15)$$

Середнє значення температурного коефіцієнту для інтервалу температур 273...303 К дорівнює 1,53.

Для інтервалу температур 273...303 К, «уявна» енергія активації дорівнює 28,5 кДж/моль. Значення «уявної» енергії активації (за рівнянням 4.11) для інтервалу температур 313...333К становить 22,52 кДж/моль. Величина температурного коефіцієнту з підвищенням температури зменшується (для інтервалу температур 313...323 К $\gamma = 1,11$, для температури 333 К $\gamma = 1,49$).

Виходячи з результатів наведених розрахунків встановлено, що процес конверсії протікає у дифузійній, близько до перехідної області. У воді лангбейніт розчиняється в кінетичній області, де лімітуючою є хімічна взаємодія молекул лангбейніту з водою. Відвід продуктів реакції від поверхні не лімітує процес. У таких умовах швидкість реакції прискорюється продуктом реакції – натрію хлоридом. У вологій суміші найповільніший процес переміщення іонів до поверхні лангбейніту. Стає визначальним обмежуючий вплив дифузії іонів у напівсухій масі.

Для досліджень кінетичних параметрів процесу конверсії використовували також швидкості процесу, розраховані за відомою поверхнею реагуючої речовини і кількістю продуктів реакції.

Поверхню досліджуваних зразків лангбейніту визначали кінетичним методом [174], виходячи з наявності тривалої прямолінійної ділянки на залежності ступеня розчинення лангбейніту від часу розчинення. Для визначення поверхні до 6000 см³ дистильованої води в термостатованій круглодонній колбі з мішалкою за температури 293 К та постійного перемішування додавали 60 г лангбейніту, періодично відбирали проби і аналізували їх на вміст іонів. Перерахувавши зміну концентрації в розчині на зміну маси розчиненого лангбейніту, отримали залежність $m(\tau)$, (рис. 4.5).

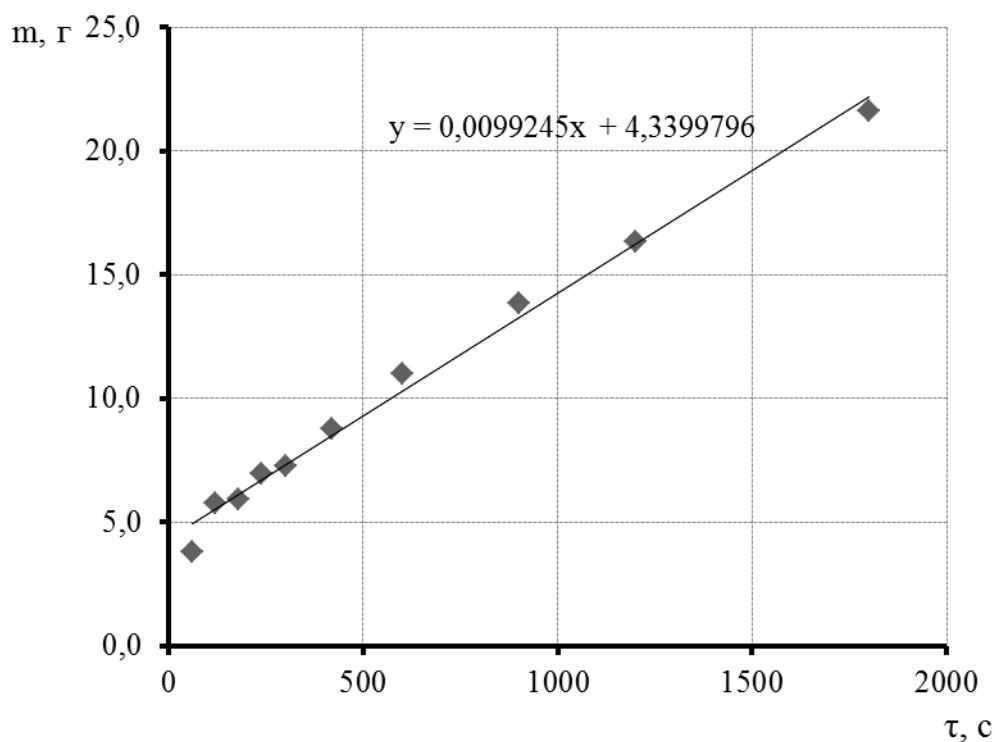


Рис. 4.5. Залежність маси розчиненого лангбейніту (m) від часу (τ)

Для ділянки лінійної залежності $m(\tau)$, можна вивести рівняння виду:

$$\Delta m = m_1 - m_2 \quad (4.16)$$

$$\Delta \tau = \tau_1 - \tau_2 \quad (4.17)$$

$$tg\beta = \frac{\Delta m}{\Delta \tau} \quad (4.18)$$

За відомої [174] швидкості розчинення лангбейніту за температури 293 К визначали площу поверхні досліджуваної наважки лангбейніту (S) за рівнянням (4.21):

$$v = \frac{\Delta m}{S \cdot \Delta \tau} \quad (4.19)$$

$$S = \frac{\Delta m}{v \cdot \Delta \tau} = \frac{tg\beta}{v} \quad (4.20)$$

де v - швидкість розчинення природного лангбейніту, розрахована методом обертового диску [174].

Зробивши відповідні розрахунки визначили площу поверхні одного грама лангбейніту розміром частинок 3-5мм, яка становить $15,75 \text{ см}^2$, або $1,575 \text{ м}^2$ на кілограм.

Швидкість конверсії за даними про ступінь конверсії лангбейніту визначали за рівнянням:

$$v = \frac{\alpha \cdot m_{La}}{S \cdot \tau} \quad (4.21)$$

де α - ступінь конверсії лангбейніту, мас. %;

m_{La} – маса лангбейніту в 100 г суміші взятої для розчинення, кг;

τ – час конверсії, год;

S – площа поверхні лангбейніту в 100 г суміші взятої для розчинення, м^2 .

Результати розрахунку швидкості реакції конверсії наведені на рис. 4.6.

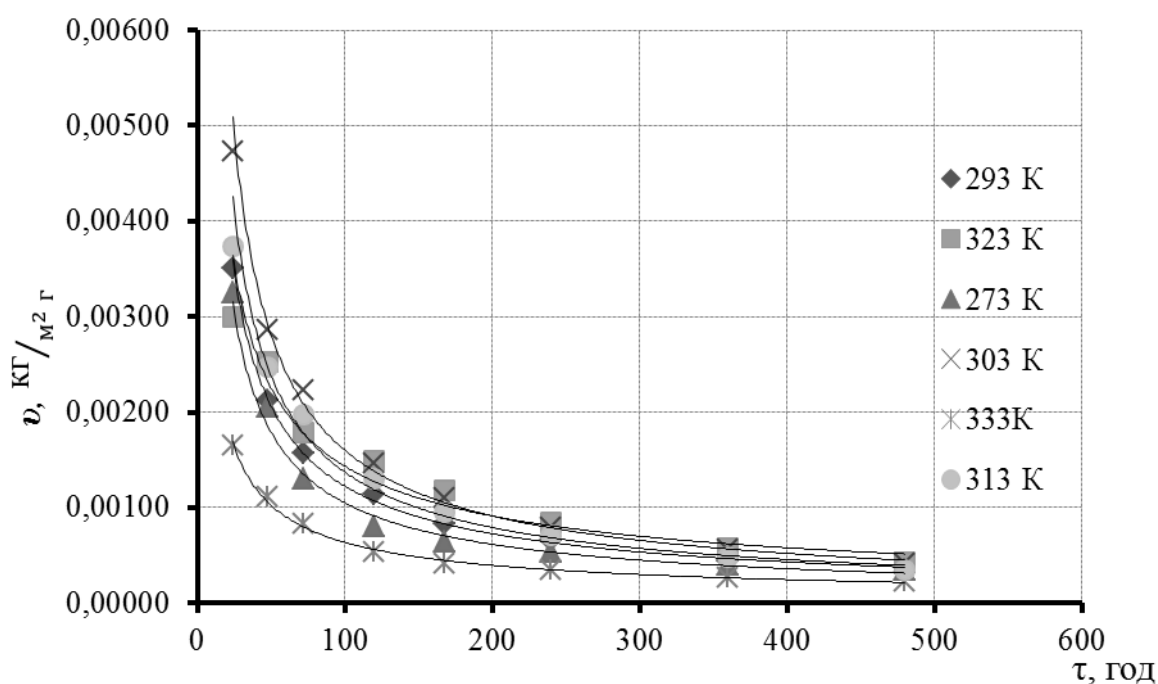


Рис. 4.6. Залежність швидкості конверсії лангбейніту (v) від часу (τ)

«Уявну» енергію активації визначають за рівнянням Арреніуса.

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4.22)$$

Відомо [175], що для хімічних процесів справедливе відношення

$$\frac{k_2}{k_1} \approx \frac{C_2}{C_1} \quad (4.23)$$

Концентрація реагуючої речовини у розчині пропорційна ступеню її розчинення і швидкості зв'язування продуктів розчинення в нову тверду фазу.

Тому «уявну» енергію активації визначали за рівнянням:

$$\ln(v_2 / v_1) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4.24)$$

звідки

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) \quad (4.25)$$

де R - універсальна газова стала, Дж/моль·К;

T_2 і T_1 – температури процесу, К;

v_2 , v_1 – швидкість процесу конверсії за температур T_2 і T_1 відповідно.

Визначили значення уявної енергії активації за рівнянням (4.25) використовуючи значення швидкості реакції за 24 год. ($E_{a(\text{поч.})}$) і середні значення швидкості реакції за весь період конверсії ($E_{a(\text{сеп.})}$). Отримані результати наведені в таблиці 4.2.

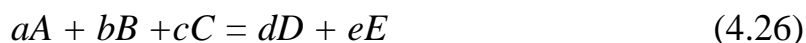
Таблиця 4.2 – Результати розрахунку енергії активації

Т, К	$E_{a(\text{поч.})}$, кДж/моль	$E_{a(\text{сеп.})}$, кДж/моль
273-293	2,362	4,259
293-303	22,229	21,085

Значення уявної енергії активації за температури більше 303 К мають від'ємне значення, що пояснюється стабілізацією лангбейніту і зменшенням його розчинності в цих умовах.

Для визначення порядку реакції за певною речовиною [176], необхідно створити умови, за яких в процесі реакції змінювалася тільки концентрація цієї речовини. Для цього концентрації всіх інших речовин - учасників реакції повинні бути настільки великими, щоб зміною їх у часі можна було б знехтувати.

Отже, значення цих концентрацій можна ввести в константу швидкості. Тоді для реакції



можна записати

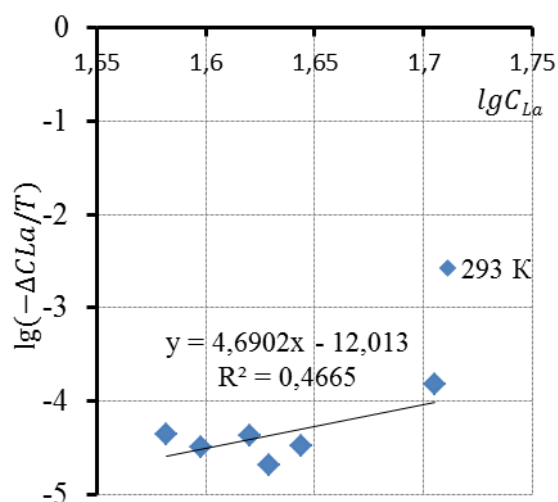
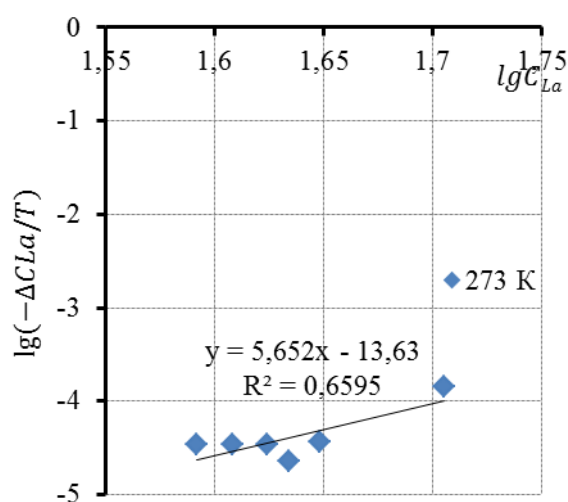
$$-\frac{\partial C_A}{\partial t} = k_1 \cdot \Delta C_A^n \quad (4.27)$$

де n – ступінь, в якому концентрація речовини А входить в рівняння реакції, визначаючи порядок реакції за цією речовиною.

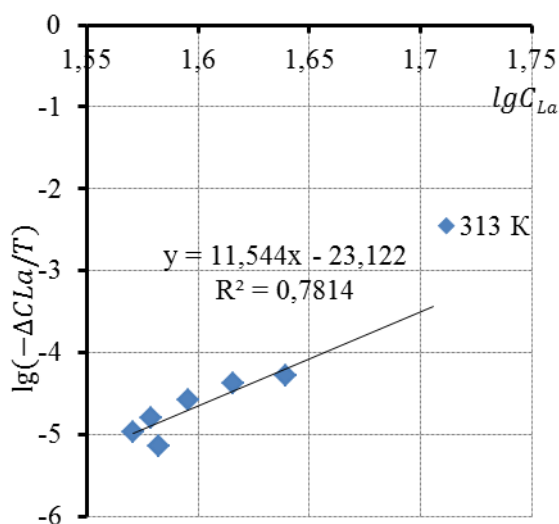
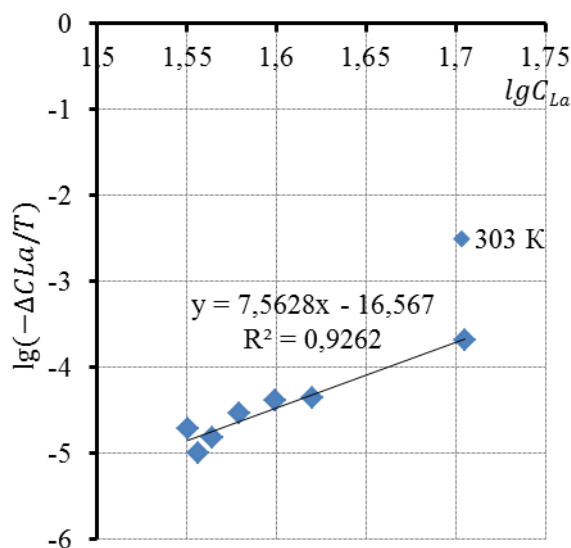
Для визначення формального порядку реакції за лангбейнітом потрібно визначити зміну його концентрації за час τ , враховуючи, що задаються двома різними початковими значеннями його концентрації, а концентрації інших речовин вибирають занадто великими, щоб зміною їх за час τ можна було нехтувати. Для нашого випадку лангбейніт, натрію сульфат та калію хлорид взяті за стехіометрією, води взяли близько 50 % від стехіометрії. Але враховуючи те, що лангбейніт знаходиться в твердій фазі, а реакція протікає в міжкристальному розчині, де кількість іонів лангбейніту становить незначну частину від початкової маси лангбейніту, а натрію сульфат та калію хлорид легко розчинні і їх витрата на реакцію швидко поповнюється за рахунок розчинення кристалів, то фактично ми маємо постійний надлишок всіх реагентів, крім лангбейніту, який в рідку фазу переходить повільно. Тобто в реакції конверсії у міжкристальній рідкій фазі лангбейніт буде мати великий надлишок інших реагуючих речовин через повільне його поповнення з твердої фази.

Формальний порядок реакції можна визначити з рівняння (4.28) графічно. Якщо на осі ординат відкладемо $\lg(-\Delta C_{La}/T)$, а на осі абсцис $\lg C_{La}$,

то одержимо пряму, тангенс кута нахилу якої чисельно дорівнює формальному порядку реакції за лангбейнітом. Одержані залежності зображено на рис. 4.7. Визначені за рис. 4.7. значення формального порядку реакції за температури 273...313 К наведені в таблиці 4.3.



а



в

Рис. 4.7. Графіки залежностей $\lg(-\Delta C_{La}/T)$ від $\lg C_{La}$ за різних температур:

а) 273 К; б) 293 К; в) 303 К; г) 313 К

Таблиця 4.3 – Залежність формального порядку реакції конверсії від температури

Т, К	n	Коефіцієнт кореляції, r
273	0,103	0,6595
293	0,136	0,4665
303	0,18	0,9262
313	0,22	0,7814

Як випливає з отриманих результатів, порядок реакції конверсії суміші лангбейніту, сілвіну, мірабіліту і води знаходиться в межах 0,18 – 0,22, що наближає її до реакції нульового порядку, у якій швидкість процесу визначається тільки поверхнею частинок лангбейніту і не залежить від концентрації реагуючих речовин і продуктів реакції в об’ємі реагуючої маси. Отже, встановлено, що для частинок лангбейніту з розміром 3 – 5 мм процес конверсії завершується практично протягом 10 діб.

Значення уявної енергії активації на початку процесу в інтервалі температури 273 – 293 К становить 2,362 кДж/моль, а за температури 293 – 303 К – 22,229 кДж/моль. Середнє її значення за весь період дослідження становить відповідно 4,259 і 21,085 кДж/моль. Це вказує на дифузійний характер процесу конверсії і на те, що зі збільшенням кількості утворених продуктів реакції характер процесу практично не змінюється. Продукти реакції мало впливають на величину уявної енергії активації і на швидкість протікання процесу. У вологій суміші лімітуючим є процес переміщення іонів до поверхні лангбейніту і відвід від неї продуктів реакції. Формальний порядок реакції конверсії суміші лангбейніту, сілвіну, мірабіліту і води знаходиться в межах 0,18 – 0,22, що наближає її до реакції нульового порядку, у якій швидкість процесу визначається тільки поверхнею частинок лангбейніту і не залежить від концентрації реагуючих речовин і продуктів реакції в об’ємі реагуючої маси.

4.3. Вплив розміру частинок лангбейніту, глинистих домішок та калію хлориду на процес конверсії

З наведених вище результатів експериментальних досліджень можна зробити висновок, що на процес конверсії лангбейніту в шеніт у досліджуваному інтервалі температур (273...333 К) для частинок лангбейніту з розміром 3-5 мм процес конверсії завершується практично протягом 10 діб. Зменшенням розміру частинок лангбейніту цей період можна скоротити. Отже гранулометричний склад лангбейніту є ще одним важливим фактором, який впливає на ступінь його конверсії.

За галургійним способом перероблення полімінеральних калійних руд подрібнена руда повинна містити не більше 10 % фракції розміром частинок більше 5 мм [172]. За присутності великих частинок руди не досягається повного витягу корисних компонентів руди, а переподрібнення призводить до зменшення швидкості обтікання твердих частинок під час розчинення, утворення сольових мулів і втрат з промитим мулом, а крім того, для подрібнення необхідні великі енергетичні затрати. Але подрібнені мінерали руди під час конверсії реагують з утворенням нових кристалів шеніту і натрію хлориду, тому умови розчинення конвертованої руди будуть іншими, ніж не конвертованої. Враховуючи це, вивчали вплив ступеня подрібнення лангбейніту на ступінь конверсії його в шеніт.

Для експерименту брали фракції лангбейніту 1 – 3 мм і 3 – 5 мм по 0,210 кг кожної, 0,0739 кг калію хлориду, 0,0705 кг натрію сульфату і 0,107 л води. Дослідження поводили за температури 303 К, виходячи з того, що збільшення температури призводить до зменшення ступеня конверсії лангбейніту. Крім того, можна допустити, що в промислових умовах конверсії в териконі за рахунок нагрівання реагуючої маси температура не буде перевищувати цієї величини. Для експериментальних досліджень вивчення впливу гранулометричного складу на ступінь конверсії лангбейніту відбір проб здійснювали через 10 діб. За експериментальними даними

розрахували ступені конверсії лангбейніту для різних фракцій. Результати досліджень наведені на рисунку 4.8 і в таблиці В.1.

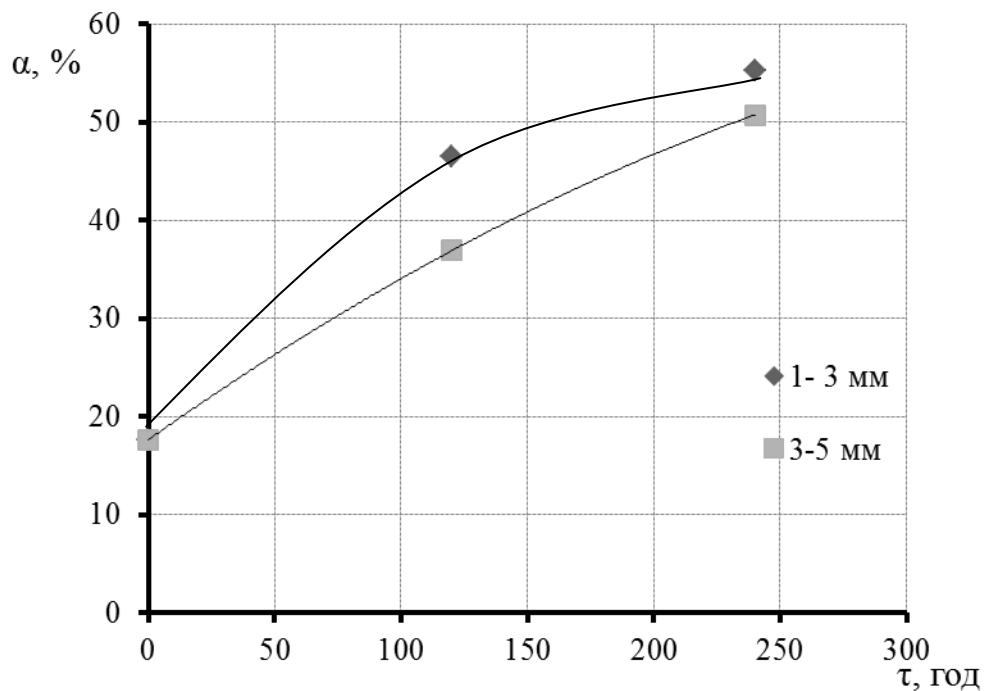


Рис. 4.8. Залежність ступеня конверсії (α) від тривалості процесу (τ) за температури 303 К для різних фракцій лангбейніту

Виходячи з наведених результатів дослідження, спостерігаємо, що для фракції 1 – 3 мм можна досягнути вищого ступеня конверсії, ніж за крупнішого подрібнення. Так, вже за 5 діб отримали ступінь конверсії лангбейніту 46,48 % для фракції 1 – 3 мм, а для 3 – 5 мм він становив 36,90 %. Оптимальний ступінь подрібнення руди може бути визначений енергетичними та матеріальними витратами для дробильного обладнання.

4.4. Дослідження впливу натрію сульфату на процес гідратації лангбейніту

Враховуючи результати попередніх досліджень, провели досліди з гідратації лангбейніту водою і для порівняння – гідратацію лангбейніту водою за участю натрію сульфату.

Для лабораторних досліджень відбирали мономінеральні зразки природного лангбейніту фракції 3-5 мм, склад якого наведено вище (п. 2.1).

Брали 1020,4 г лангбейніту, 352,2 г безводного натрію сульфату, 369,7 г калію хлориду і 267,8 г води. Кількість води брали 50 % від стехіометричної норми за рівнянням (3.6), виходячи з умови утворення сипучої вологої суміші. Готували також суміш без натрію сульфату. Суміші старанно перемішували, засипали в герметичні поліетиленові мішечки і в ексикаторах поміщали в повітряний термостат, встановлений за температури досліду.

У полімінеральній руді лангбейніт перебуває в суміші з легкорозчинними мінералами. Після змішування її з водою утвориться міжкристалічний сольовий розчин. Тому гідратація лангбейніту відбуватиметься в сольовому розчині і додавання натрію сульфату вплине на активність води розчину менше, ніж на чисту воду.

Окремо проводили досліди з гідратації лангбейніту з додаванням безводного натрію сульфату і без нього, в яких розрахункову кількість води добавляли у вигляді шенітового розчину складу, (мас. %): K^+ – 2,50; Mg^{2+} – 3,19; Na^+ – 3,91; Cl^- – 14,19; SO_4^{2-} – 4,62; H_2O – 71,59.

Дослідження проводили за температури 313 К, виходячи з екзотермічності реакцій конверсії і даних наведених раніше.

Проби відбирали через 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15 і 20 діб. Умови експерименту і хімічного аналізу були аналогічні проведеним раніше.

Виконували також «холостий» дослід з вихідною сумішшю до початку реакції. За отриманими результатами розраховували ступінь гідратації лангбейніту в шеніт за рівнянням 3.6 (див. п. 2.1).

Результати досліджень наведені на рисунку 4.9. і в таблиці В.2.

Як видно з отриманих даних, гідратація лангбейніту водою протікає з додаванням калію хлориду інтенсивніше за відсутності натрію сульфату (крива 1). Протягом перших 168 год ступінь конверсії зростає до 38,68 % і далі практично не змінюється.

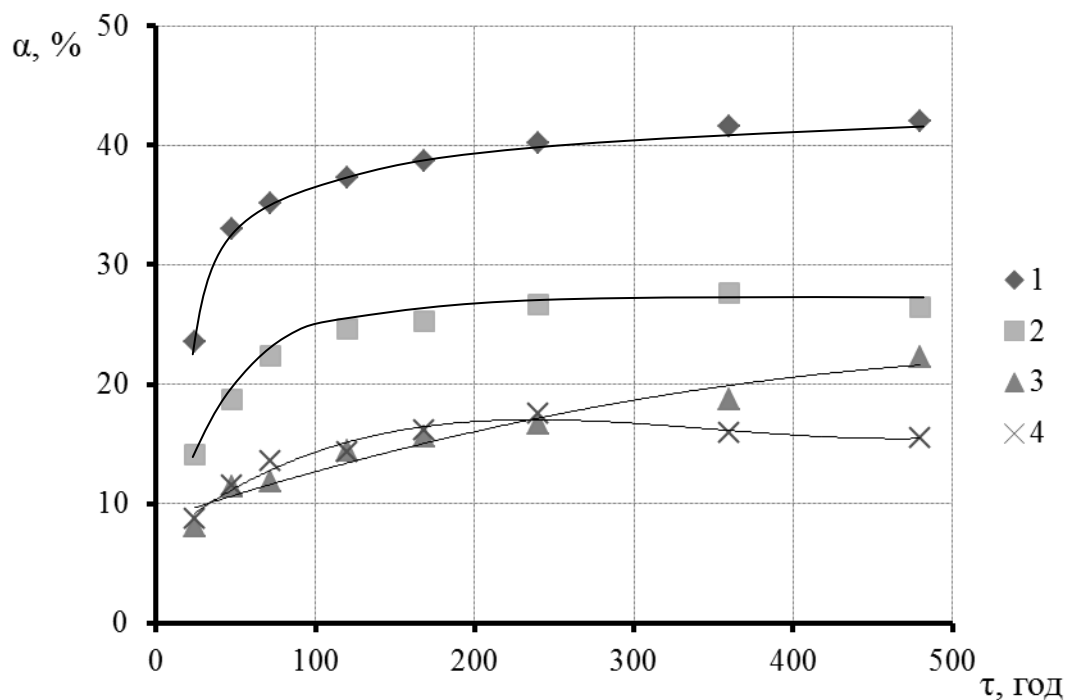


Рис. 4.9. Залежність ступеня гідратації лангбейніту з додаванням КСІ водою (1), водою за участі натрію сульфату (2), шенітовим розчином з додаванням безводного натрію сульфату (4) і без нього (3), від тривалості процесу за температури 313 К

В присутності натрію сульфату та калію хлориду гідратація лангбейніту сповільнюється і за аналогічний час становить 25,3 %. Сповільнення процесу гідратації лангбейніту в присутності безводного натрію сульфату можна пояснити зниженням активності води в розчині, в якому крім калій і магній сульфатів є ще іони Натрію. Крім того, натрій сульфат у суміші перебуває в кристалічному вигляді, тому частина води витрачається на утворення його кристалогідрату. Тому для гідратації лангбейніту залишається менша кількість вільної води.

Як показали отримані результати, гідратація лангбейніту у шенітовому розчині з додаванням натрію сульфату в перші 240 год перебігає інтенсивніше (крива 4), ніж без натрію сульфату (крива 3). Це можна пояснити позитивним впливом натрію хлориду на процес розчинення лангбейніту, що відомо з літератури [32]. Реагуюча суміш міцно схоплюється

і стає майже сухою. Вологи для продовження реакції гідратації не вистачає. Суміш без натрію сульфату залишається вологою і реакція продовжується протягом усього періоду дослідження, через що ступінь гідратації лангбейніту продовжував зростати.

Виконали рентгенофазовий аналіз продукту гідратації лангбейніту з натрію сульфатом у середовищі шенітового розчину. Рентгенограма його наведена на рис. 4.10, із якого видно, що продуктами гідратації лангбейніту є леоніт ($K_2SO_4 \cdot Mg_2SO_4 \cdot 4H_2O$) і галіт ($NaCl$).

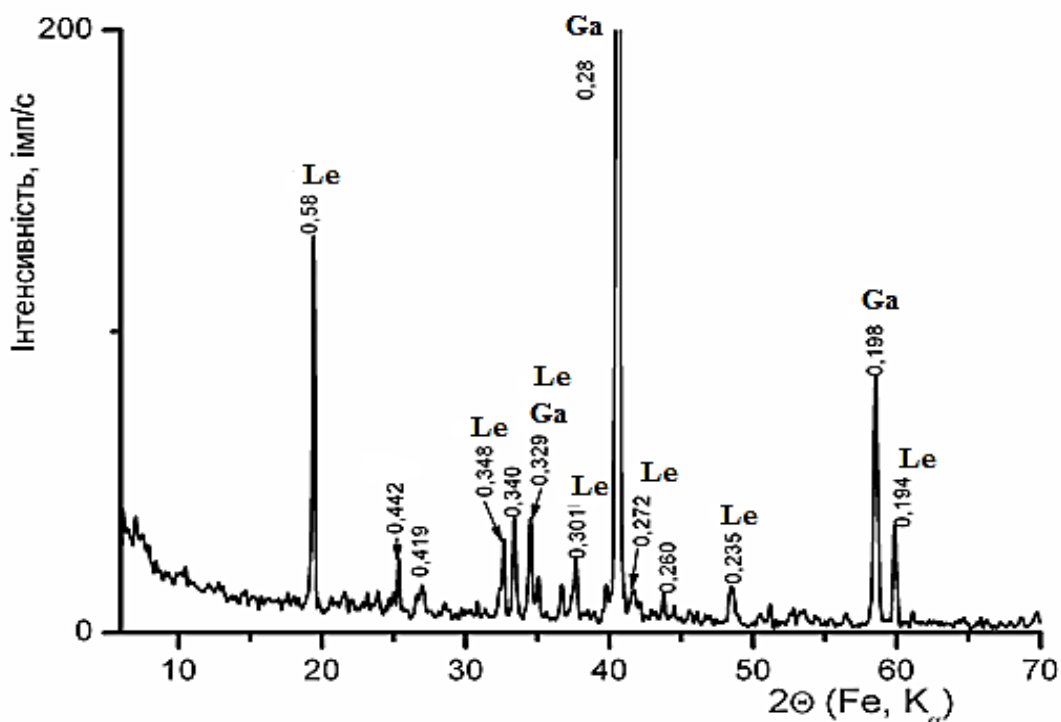


Рис. 4.10. Рентгенограма продукту гідратації лангбейніту з натрію сульфатом у середовищі шенітового розчину (Le – леоніт, Ga – галіт)

Провели дослідження із збільшенням до 100 % кількості води у вигляді шенітового розчину, складу наведеного вище. Змішали 204,1 г промитого лангбейніту фракції 1 - 3 мм, 70,5 безводного натрію сульфату, 73,9 г калію хлориду і 149,6 г шенітового розчину. Суміш в ексикаторі помістили в повітряний термостат за температури 313 К. У перші години і доби суміш періодично перемішували з метою зволоження здренованої суміші рідкою

фазою. Через 10 діб відібрали 100 г прореагованої суміші і розчиняли в 400 см^3 води згідно раніше описаної методики. Склад отриманих рідких фаз наведений у таблиці В.2 (додаток В). Ступінь гідратації лангбейніту становив 87,2 %.

Ймовірний механізм гідратації лангбейніту шенітовим розчином за участі натрію сульфату і калію хлориду за температури 313 К можна представити таким чином. Вода міжкристального розчину переміщується до поверхні частинок лангбейніту. Шенітовий розчин ненасичений за лангбейнітом і насичений за леонітом. Відбувається руйнування кристалу лангбейніту і перехід у рідку фазу іонів K^+ , Mg^{2+} і SO_4^{2-} . Упродовж розчинення лангбейніту відбувається утворення нової твердої фази – леоніту. Тоді як у твердій фазі вологої суміші є легкорозчинні мінерали – сильвін, кізерит і мірабіліт, то вони також розчиняються і поставляють у міжкристальну рідку фазу іони K^+ і SO_4^{2-} . Тому фігуративна точка цієї п'ятикомпонентної системи постійно перебуває в полі кристалізації леоніту. Відбувається зв'язування води в кристалогідрат і вологість суміші поступово зменшується. Після витрачання міжкристального розчину гідратація лангбейніту і кізериту, а також конверсія з утворенням леоніту зупиняються.

Отже, отримані результати показали, що в середовищі шенітового розчину і за участю натрію сульфату конверсія лангбейніту з додаванням калію хлориду протікає з високим ступенем і що для забезпечення повноти реакції необхідно, щоб реагуюча суміш постійно залишалась вологою.

4.5. Дослідження реакції гідратації кізериту з додаванням натрію сульфату і калію хлориду

У полімінеральній руді Прикарпаття міститься, як було сказано раніше, до 10 % важкорозчинного кізериту, який доцільно конвертували як сульфатний мінерал у шеніт. Кізерит є важкорозчинним мінералом і за

відомими технологіями ступінь його розчинення ще менший, ніж лангбейніту, тому майже вся його кількість виводиться у відвал.

У процесі тривалої гідратації лангбейніту і конверсії легкорозчинних хлоридних мінералів із натрію сульфатом у шеніт можлива також гідратація кізериту і конверсія з хлоридними солями з утворенням шеніту. Тому провели окремі дослідження процесу гідратації кізериту з додаванням натрію сульфату, калію хлориду та води. Умови проведення експериментів і хімічного аналізу були аналогічні описаним раніше.

Брали відповідно (за рівнянням реакції 3.8) 360,4 г промитого полі фракційного зразка природного кізериту, 287,9 г калію хлориду, 369,9 г натрію сульфату і 257,8 г води. Кількість води брали 100 % від стехіометрії. Збільшена до 100 % від стехіометрії кількість води в даних умовах забезпечувала утримування рідкої фази в об'ємі суміші. Дослідження проводили за температури 313 К виходячи з екзотермічності реакцій конверсії і даних наведених раніше. Проби відбирали через 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15 і 20 діб. Результати експериментальних досліджень наведені в таблиці В.3 і на рис. 4.11.

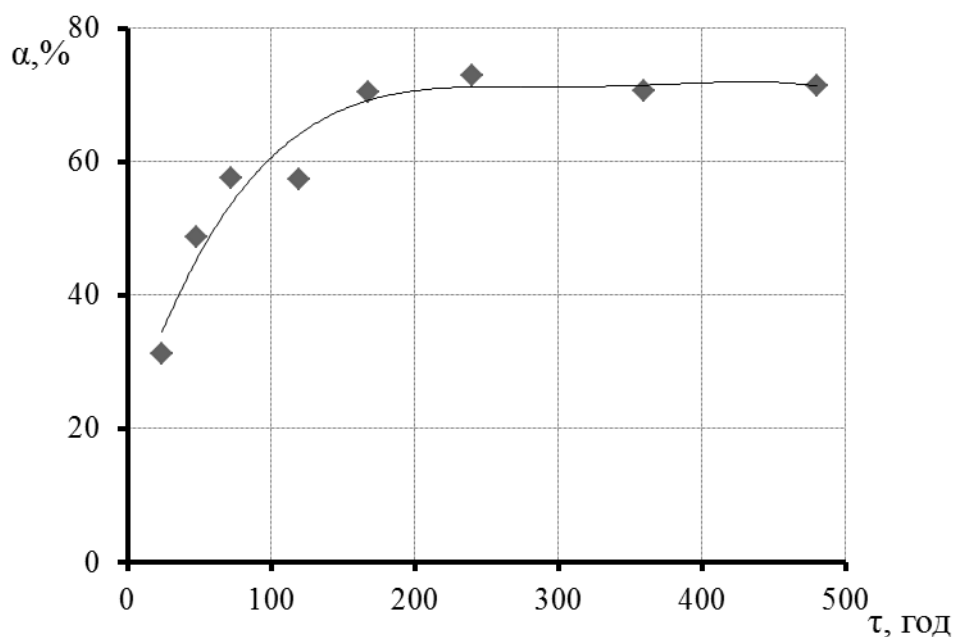


Рис.4.11. Залежність ступеня гідратації (α) кізериту за участю натрію сульфату і калію хлориду від тривалості (τ) процесу за температури 313 К

Гідратація кізериту інтенсивно протікає протягом перших 170 год і ступінь її досягає 70,0 %. Після цього значення його до 480 год практично залишається постійним. Отже, важкорозчинний кізерит полімінеральної руди у процесі гідратації лангбейніту і конверсії хлоридних мінералів із натрію сульфатом також конвертує в легкорозчинний шеніт.

З одержаних результатів експериментальних досліджень реакції конверсії природного лангбейніту з натрію сульфатом і калію хлоридом можна зробити такі висновки:

За результатами хімічного аналізу рідких фаз ступінь конверсії лангбейніту із натрію сульфатом і калію хлоридом у шеніт зростає протягом усього періоду досліджень, причому найбільш інтенсивно в перші 5 діб. Найвищий ступінь конверсії досягається за температури 303-323 К. Для частинок лангбейніту з розміром 3 – 5 мм процес конверсії завершується практично протягом 10 діб. Зменшенням розміру частинок лангбейніту цей період можна зменшити.

Процес конверсії лангбейніту протікає у дифузійній, близькій до перехідної області. У воді лангбейніт розчиняється в кінетичній області, де лімітуючою є хімічна реакція молекул лангбейніту з водою. Відведення продуктів реакції від поверхні не лімітує процес.

У вологій суміші найповільніший процес переміщення іонів до поверхні лангбейніту. Стає помітнішим обмежуючий вплив дифузії іонів у напівсухій масі в кінці реакції.

Продукти реакції мало впливають на значення енергії активації і на швидкість протікання процесу.

Порядок реакції конверсії суміші лангбейніту, сильвіну, мірабіліту і води перебуває в межах 0,18 – 0,22, що наближає її до реакції нульового порядку, в якій швидкість процесу визначається тільки поверхнею частинок лангбейніту і не залежить від концентрації реагуючих речовин і продуктів реакції в об'ємі реагуючої маси.

Гідратація лангбейніту чистою водою перебігає інтенсивніше за відсутності натрію сульфату. Протягом перших 168 год. ступінь конверсії зростає до 39,4 % після чого практично не змінюється. У присутності натрію сульфату гідратація лангбейніту сповільнюється і за аналогічний час становить 25,3 %.

Сповільнення гідратації лангбейніту в присутності безводного натрію сульфату пояснюється зниженням активності води в розчині, в якому крім калій і магній сульфатів є ще іони Натрію. Крім того, натрію сульфат у суміші перебуває в кристалічному вигляді, тому частина води витрачається на утворення його кристалогідрату. Через це для гідратації лангбейніту залишається менша кількість вільної води.

Гідратація лангбейніту з додаванням замість води шенітового розчину із натрію сульфатом в перші 240 год відбувається інтенсивніше, ніж без натрію сульфату, що пояснюється позитивним впливом натрію хлориду на процес розчинення лангбейніту. Реагуюча суміш міцно схоплюється і стає майже сухою. Вологи для продовження реакції гідратації не залишається. Суміш без натрію сульфату залишається вологою і реакція продовжується протягом усього періоду дослідження.

Основні наукові результати цього розділу наведено в публікаціях [180,183, 188, 189].

РОЗДІЛ 5

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ РОЗЧИНЕННЯ КОНВЕРТОВАНОЇ РУДИ В ОБОРОТНОМУ ШЕНІТОВОМУ РОЗЧИНІ

Згідно з вищенаведеними результатами досліджень низький ступінь розчинення сульфатного мінералу – лангбейніту – призводить до насичення розчину на стадії розчинення руди хлоридними солями. Під час вакуум-кристалізації із отриманого розчину кристалізується суміш хлоридних солей та шеніту, внаслідок чого одержували низькоякісну калімагнезію із вмістом домішок Cl^- до 25 %, а витяг Калію із руди в калімагнезію становив не більше 50- 60 %.

Для збільшення ступеня розчинення лангбейніту з полімінеральної калійно-магнієвої руди були розроблені технології [107 – 130], які виявились складними, багатостадійними, енерговитратними і потребували значних капітальних витрат.

Конверсія важкорозчинних та легкорозчинних мінералів полімінеральної калійно-магнієвої руди з природним мірабілітом супроводжується утворенням легкорозчинного шеніту і натрію хлориду без утворення подвійних солей із натрію сульфатом. Шеніт є легкорозчинним мінералом і його розчинення можна здійснювати за нижчої, ніж для розчинення каїнітової руди, температури. Додавання в процес мірабіліту дає змогу регулювати співвідношення між MgSO_4 та MgCl_2 в розчині у процесі розчинення руди і кристалізації шеніту і встановлювати оптимальне його значення.

5.1. Дослідження впливу співвідношення фаз Т:Р та температури на процес розчинення конвертованої руди

Для лабораторних досліджень брали полімінеральну калійно-магнієву руду із рудника № 1 приватного акціонерного товариства «Стебницьке

гірничо-хімічне підприємство «Полімінерал». Її подрібнювали до розміру менше 5 мм. Склад руди, (мас. %): K^+ – 8,40, Mg^{2+} – 5,03, Ca^{2+} – 1,32, Na^+ – 11,00, Cl^- – 20,41, SO_4^{2-} – 28,69, H_2O – 5,03, н.з. 20,12. У перерахунку на мінеральний склад початкова руда містила, (мас. %): ангідриту – 0,9; полігаліту – 7,9; лангбейніту – 19,0; каїніту – 7,1; сильвіну – 5,0; кізериту – 5,1; галіту – 27,9; н.з. – 20,1.

Природний мірабіліт відбирали на початку весни на зовнішньому борті дамби хвостосховища № 2 підприємства «Калійний завод» у Калуші, де він виділявся в холодну зимову пору з концентрованих розсолів, які просочуються через тіло дамби і промивався атмосферними опадами. Склад мірабіліту, (мас. %): K^+ – 0,00, Mg^{2+} – 0,01, Ca^{2+} – 0,02, Na^+ – 13,98, Cl^- – 0,02, SO_4^{2-} – 29,21, H_2O – 56,76. У перерахунку на мінеральний склад природний мірабіліт містив, мас. %: мірабіліту – 98,0; вологи і домішок – 2,0.

Для лабораторних досліджень брали 28,5 кг подрібненої руди, 6,9 кг мірабіліту і 3,0 кг води. Суміш старанно перемішали і засипали в герметичний поліетиленовий мішок. Періодично з інтервалом 2 – 3 дні суміш, не розв'язуючи мішка, порушували, мішок перевертали для зволоження суміші здренованою частиною рідкої фази. Через 20 днів відібрали пробу проконвертованої руди, вона мала склад, (мас. %): K^+ – 6,40, Mg^{2+} – 3,44, Ca^{2+} – 1,31, Na^+ – 12,59, Cl^- – 16,92, SO_4^{2-} – 27,98, H_2O – 12,96, н.з. – 18,40. Склад залишків здренованої рідкої фази наступний, (мас. %): K^+ – 2,51, Mg^{2+} – 4,44, Ca^{2+} – 0,02, Na^+ – 3,43, Cl^- – 15,55, SO_4^{2-} – 6,72, H_2O – 67,35. У перерахунку на еквівалентні індекси склад міжкристального розчину: $X=32.58$, $Y=85.05$, $n=34.74$, $W=17.42$, вказує на те, що фігуративна точка складу рідкої фази в п'ятикомпонентній системі K^+ , Mg^{2+} , Na^+ // Cl^- , SO_4^{2-} – H_2O лежить у полі кристалізації шеніту [165], в якому тверді фази сильвіну, каїніту, лангбейніту і кізериту є нестабільними і конвертують у стабільні фази шеніту і леоніту.

Провели дослідження з розчинення конвертованої руди в оборотному шенітовому розчині густиною 1286 кг/м^3 складу, (мас. %): K^+ – 3,27, Mg^{2+} –

3,14, Ca^{2+} – 0,02, Na^+ – 3,85, Cl^- – 14,71, SO_4^{2-} – 4,55, H_2O – 70,46 в інтервалі температури 313 – 353 К і за різного масового співвідношення руди і початкового розчину (Т:Р). Вказаний інтервал температур вибраний на підставі того, що з полікомпонентного розчину під час охолодження від температури 343 К до температури 318 – 323 К шеніт ще не кристалізується. Тому можна очікувати розчинення за цих умов шеніту руди. Верхню температуру 353 К вибрали на підставі того, що в цих умовах починає виділятися вторинний лангбейніт [177].

Для досліджень 500 см^3 розчину заливали в двостінний термостатований реактор із мішалкою і нагрівали до заданої температури. Після цього в реактор засипали розраховану кількість конвертованої руди і продовжували перемішування. Проби рідких фаз відбирали через певні проміжки часу. Результати хімічного аналізу наведені на рисунках 5.1 – 5.3 і в таблиці Г.1.

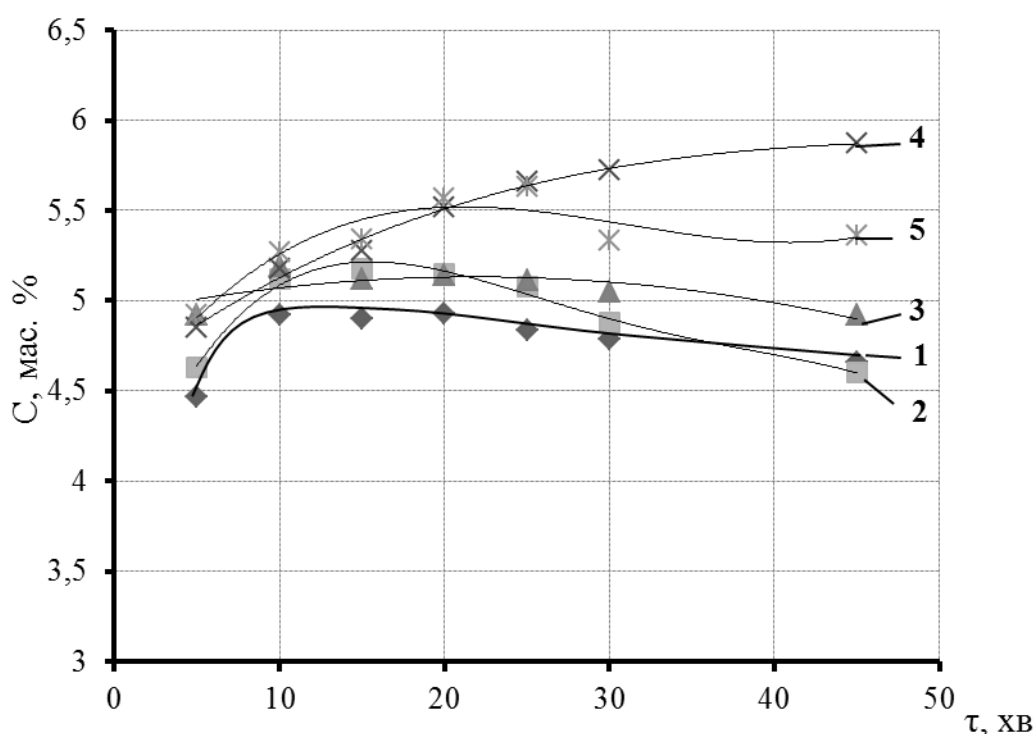


Рис. 5.1. Залежність концентрації іонів Калію (C) під час розчинення у шенітовому розчині від часу (τ) за співвідношення Р:Т=2:1 та різної температури, К: 1 – 313; 2 – 323; 3 – 333; 4 – 343; 5 – 353

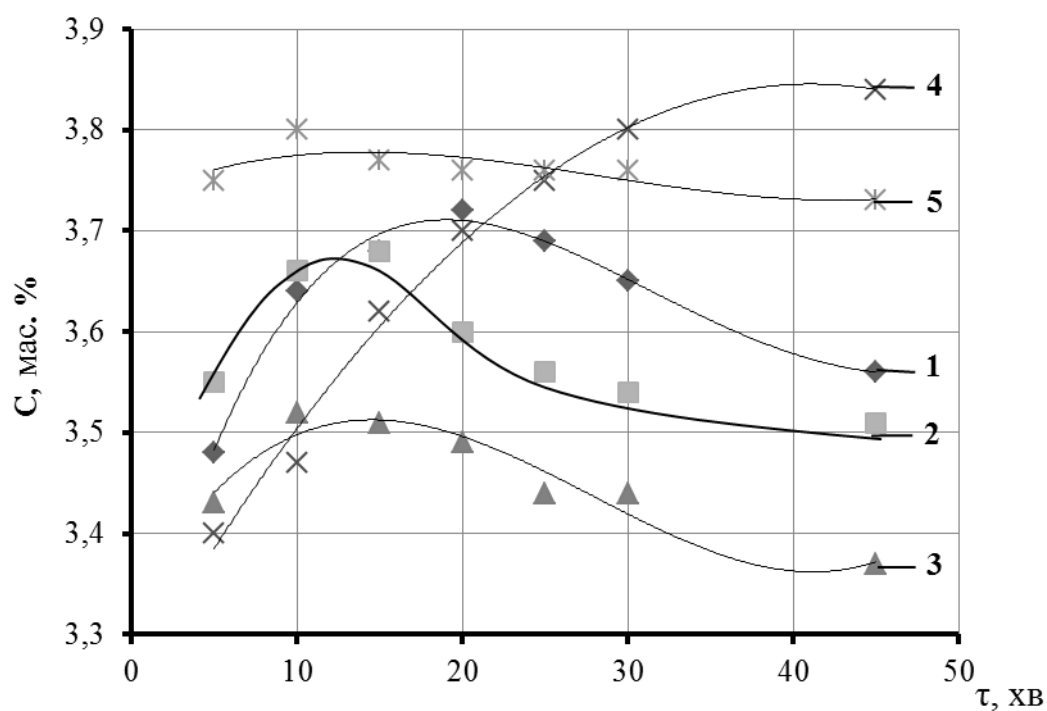


Рис. 5.2. Залежність концентрації іонів Магнію (C) під час розчинення у шенітовому розчині від часу (τ) за співвідношення Р:Т=2:1 та різної температури, К: 1 – 313; 2 – 323; 3 – 333; 4 – 343; 5 – 353

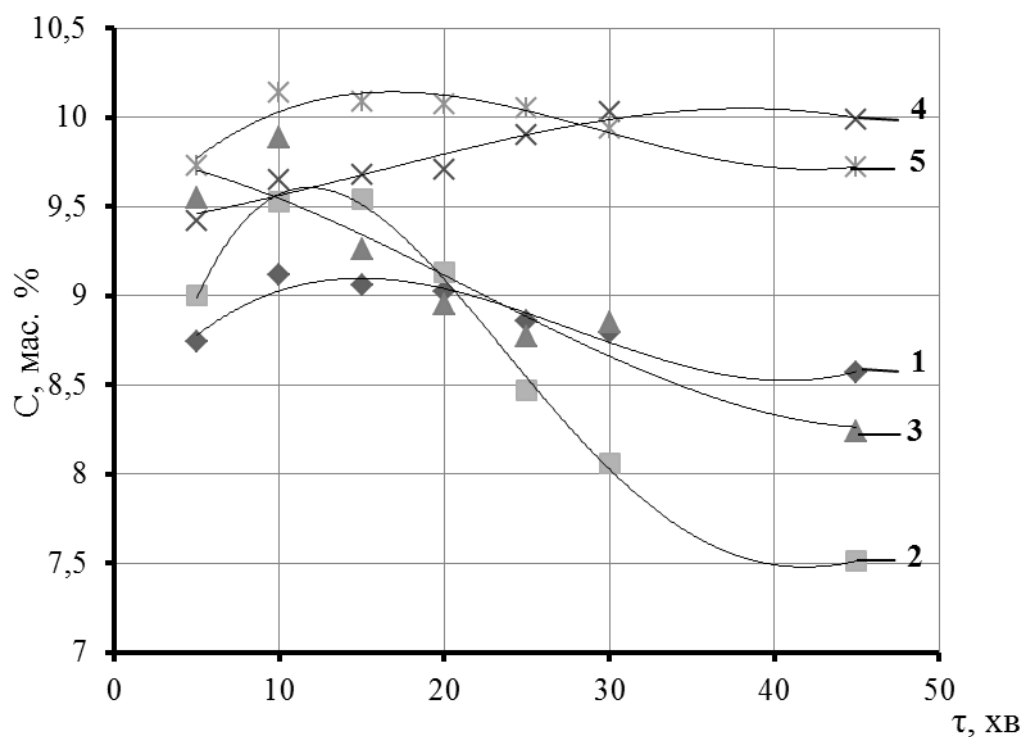


Рис. 5.3. Залежність концентрації сульфат-іонів (C) під час розчинення у шенітовому розчині від часу (τ) за співвідношення Р:Т=2:1 та різної температури, К: 1 – 313; 2 – 323; 3 – 333; 4 – 343; 5 – 353

Як видно з наведених даних, за температури 313 – 333 К концентрація іонів K^+ , Mg^{2+} і SO_4^{2-} в розчині зростає протягом перших 15 хв, після чого поступово зменшується. Це пояснюється тим, що після досягнення насичення розчину за сульфатними солями у присутності нерозчиненого шеніту чи леоніту починає кристалізуватись леоніт на наявній затравці твердої фази. Тому, незважаючи на високу швидкість розчинення шеніту, яка у воді за температури 298 К становить 22 мм/год і за температури 348 К – 100 мм/год, що більше за швидкість розчинення каїніту в тих же умовах – відповідно 9 і 58 мм/год [32], у вказаному інтервалі температур можна досягнути високого насичення розчину калійно-магнієвими сульфатними солями лише за строгого регулювання тривалості розчинення, що в практичних умовах важко реалізувати. За температури 343 К концентрація іонів K^+ , Mg^{2+} і SO_4^{2-} в розчині зростає протягом всього процесу розчинення. За температури 353 К концентрація іонів K^+ , Mg^{2+} і SO_4^{2-} в розчині зростає протягом 15 – 20 хв до 5,57, 3,76, 10,07 % відповідно, після чого починає знижуватись за рахунок кристалізації важкорозчинних вторинних сульфатних калійно-магнієвих мінералів, ймовірно лангбейніту [177]. Отже, для розчинення конвертованої в шеніт руди температура розчинення повинна становити близько 343 К, за якої досягається найбільше насичення розчину сульфатними солями Калію і Магнію і концентрація солей не зменшується в часі через утворення вторинних калійно-магнієвих сульфатних мінералів.

Досліджували також розчинення руди за різного співвідношення мас розчину і конвертованої руди (Р:Т). Отримані результати наведені на рисунках 5.4 – 5.6. і в таблиці Г.1 додатку.

Як видно з наведених даних за температури 343 К найвища концентрація іонів K^+ досягає 5,35 %, Mg^{2+} – 3,76 % і SO_4^{2-} – 10,2 % за співвідношення мас розчину і конвертованої руди 1,8 і відповідно 5,24 %, 3,76 % і 9,8 % за співвідношення 1,6 через 10 хв, після чого швидко зменшується.

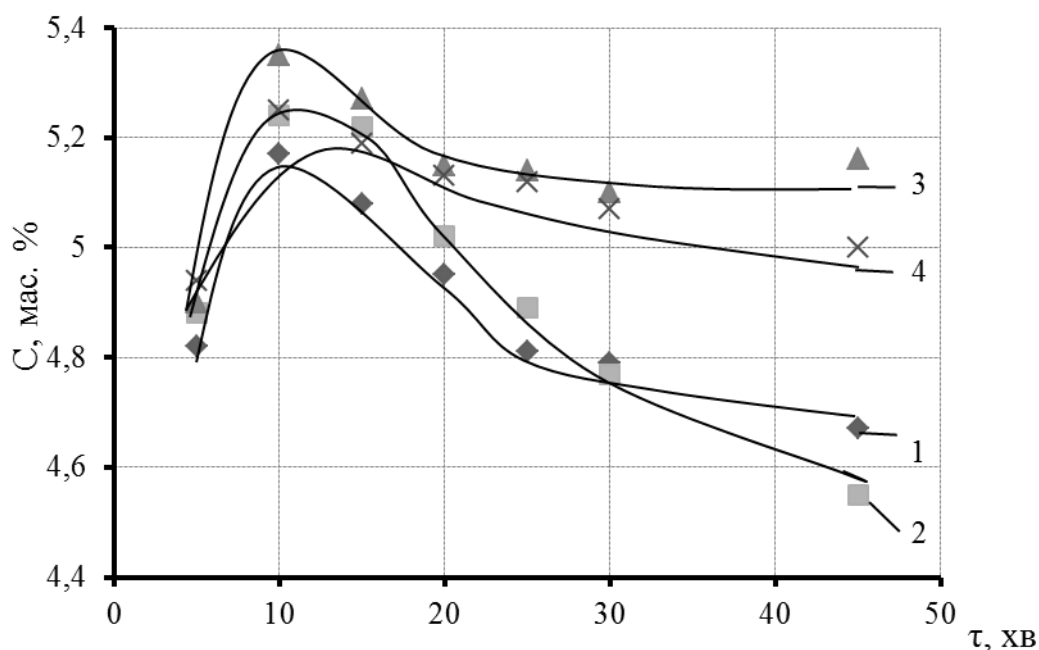


Рис 5.4. Залежність концентрації іонів Калію (C) під час розчинення руди в шенітовому розчині від часу (τ), співвідношення Т:Р та різної температури: 1 – 1:1,8 за 323 К; 2 – 1:1,6 за 323 К; 3 – 1:1,8 за 343 К; 4 – 1:1,6 за 343 К

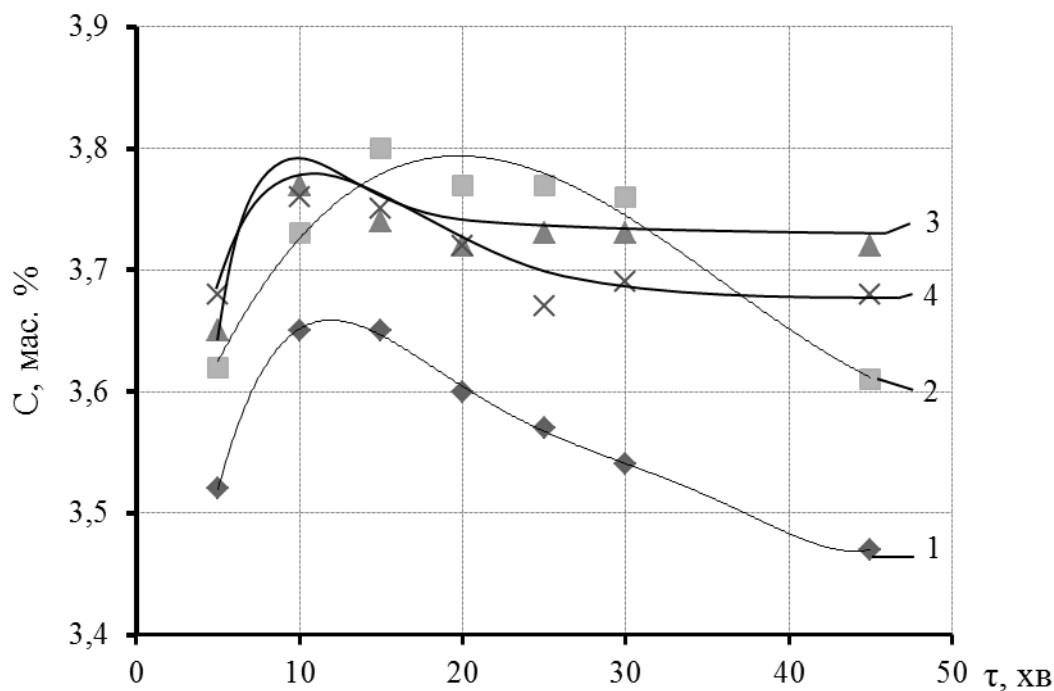


Рис. 5.5. Залежність концентрації іонів Магнію (C) під час розчинення руди в шенітовому розчині від часу (τ), співвідношення Т:Р та різної температури: 1 – 1:1,8 за 323 К; 2 – 1:1,6 за 323 К; 3 – 1:1,8 за 343 К; 4 – 1:1,6 за 343 К

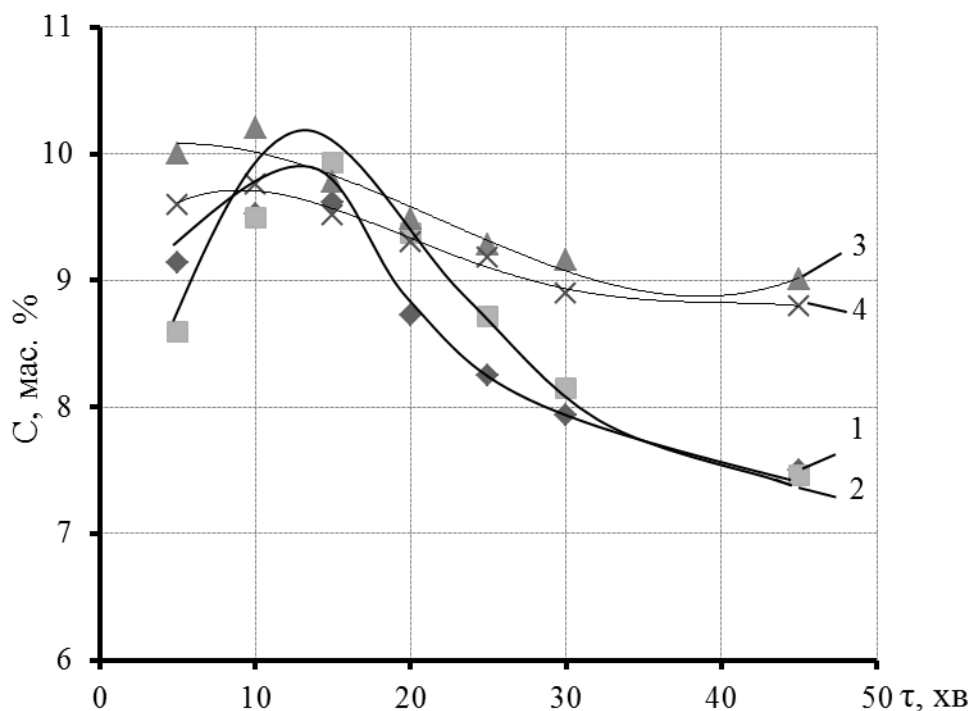


Рис. 5.6. Залежність концентрації сульфат-іонів (C) під час розчинення руди в шенітовому розчині від часу (τ), співвідношення Т:Р та різної температури: 1 – 1:1,8 за 323 К; 2 – 1:1,6 за 323 К; 3 – 1:1,8 за 343 К; 4 – 1:1,6 за 343 К

За температури 323 К і співвідношення мас розчину і конвертованої руди рівного 1,8 найвища концентрація іонів K^+ досягається 5,17 %, Mg^{2+} – 3,65 % і SO_4^{2-} – 9,6 % а за співвідношення 1,6 – відповідно 5,23 %, 3,8 % і 10,0 % досягається через 10 хв, після чого також швидко зменшується. Зменшення концентрації K^+ , Mg^{2+} і SO_4^{2-} в розчині після розчинення руди протягом часу більше 15 хв за температури 343 К можна пояснити тим, що за надлишку кількості шеніту в руді під час розчинення і досягнення насиченості рідкої фази він стає затравкою для кристалізації вторинних калійно-магнієвих сульфатних мінералів. Отже, для розчинення конвертованої в шеніт руди температуру можна вибрати близько 343 К, співвідношення мас розчину і руди (1,8 – 2,0):1 і тривалість процесу 30 – 45 хв.

У вказаних умовах провели розчинення конвертованої в шеніт руди з метою отримання насиченого розчину. 540 г конвертованої руди розчиняли в 1080 г шенітового розчину. До отриманого глинисто-сольового розчину з густиною 1321 кг/м^3 добавляли 20 см^3 0,25 % розчину поліакриламід у для коагулювання глинистих частинок і освітлювали. Освітлений розчин декантували, добавляли до нього 50 см^3 води для компенсації зв'язаної в кристалогідрат води і охолоджували до температури 293 К. Суспензію відстоювали і фільтрували, осад висушували. Отримали 118 г калімагнезії із вмістом 29,4 % K_2O , 9,1 % MgO і 1,4 % Cl^- .

Для реалізації в промислових умовах доцільно мірабіліт змішувати з подрібненою до розміру менше 3 – 5 мм і зволоженою полімінеральною рудою. Після витримування в буртах протягом 15 – 20 діб за температури навколишнього середовища хлоридні калійні та калійно-магнієві мінерали руди конвертують у легкорозчинний шеніт і натрію хлорид, а важкорозчинні лангбейніт та кізерит гідратуються з утворенням шеніту.

5.2. Графо-аналітичні дослідження процесів конверсії в системі

$\text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ за участю натрію сульфату

Аналіз процесів перероблення полімінеральної руди, конверсії хлоридних мінералів у сульфатні, кристалізації солей із насичених розчинів, тощо, можна здійснювати з використанням плоских діаграм системи $\text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$. Оскільки взаємодія солей у системі супроводжується конверсійним обміном, то концентрацію іонів зображають у еквівалентних індексах. При цьому сума катіонів і сума аніонів дорівнюють одиниці. Концентрація кожного компонента змінюється від 0 до 1.

Під час перероблення полімінеральних калійних руд складні розчини практично завжди насичені натрію хлоридом. Натрію хлорид є продуктом реакції конверсійного обміну з хлоридними калійними та калійно-магнієвими мінералами і кристалізується в тверду фазу, тому можна прийняти, що сума

катіонів ($K^+ + Mg^{2+}$) дорівнює сумі аніонів ($SO_4^{2-} + Cl^-$) без урахування іонів Хлору, зв'язаних із йонами Натрію. Для характеристики поля кристалізації твердих фаз використовуємо п'ятикомпонентні квадратні та трикутні діаграми за температур 293, 323 та 353 К, наведені в літературі [63, 165]. Склад рідких фаз, із яких кристалізуються солі в процесі конверсії натрію сульфату, калію хлориду і магнію хлориду в середовищі шенітового розчину, розраховані в подвійних еквівалентах і еквівалентних індексах і наведені в таблицях 5.1. – 5.5. Для графо-аналітичного аналізу процесів за температури 323 К використали наведену в роботі [165] трикутну діаграму, а для температури 293 і 353 К – прямокутну [63]. Відповідно і розраховували еквівалентні індекси: для трикутної діаграми подвійна еквівалентна концентрація іона ділиться на суму еквівалентної концентрації $2K^+ + Mg^{2+} + SO_4^{2-}$, а для квадратної – на суму еквівалентної концентрації $2K^+ + Mg^{2+}$.

$$X = \frac{2E_{SO_4^{2-}}}{\sum(2E_{K^+} + 2E_{Mg^{2+}})} \quad (5.1)$$

$$Y = \frac{2E_{Mg^{2+}}}{\sum(2E_{K^+} + 2E_{Mg^{2+}})} \quad (5.2)$$

Склад шенітового розчину, який використали в роботі для дослідження процесів конверсії після розчинення в ньому натрію сульфату, характеризується еквівалентними індексами $X = 55,04$ $Y = 85,10$ (точка P1), за температури 293 К лежить у полі кристалізації шеніту точка 1 рис. 5.7, і за температури 353 К лежить у полі кристалізації вантгоффіту (рис. 5.8).

Під час добавлення до нього бішофітового розчину фігуративна точка його складу характеризується індексами $X=56,4$; $Y=86,2$ переміщається в полі кристалізації вантгоффіту (точка P2) і протягом 30 хвилин перемішування з нього не виходить (відповідно індекси $X=57,0$ і $57,3$; $Y=85,9$ і $86,3$; точки P3; P4). Добавлення калію хлориду до розчину викликає

переміщення фігуративної точки системи в полі кристалізації вантгоффіту в бік вершини KCl квадратної діаграми (індекси $X=41,4$; $Y=65,3$; точка P5).

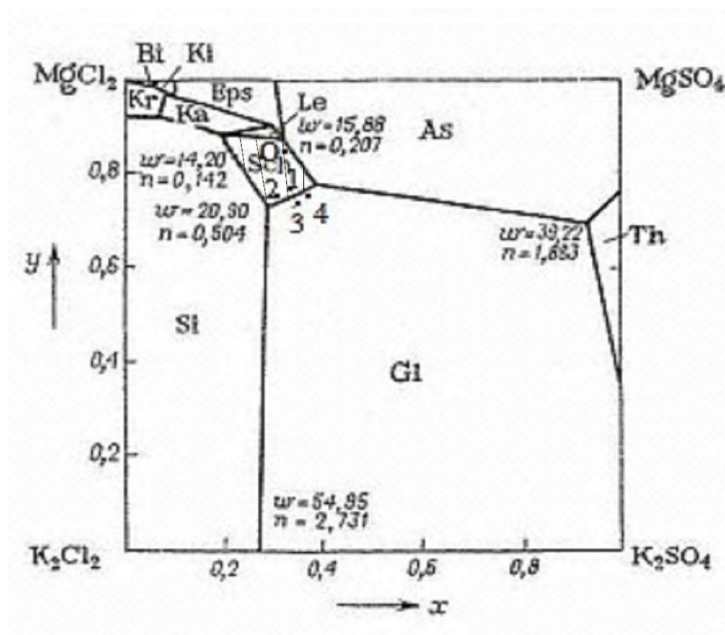


Рис. 5.7. Система K^+ , Mg^{2+} , Na^+ || Cl^- , SO_4^{2-} , H_2O за температури 293 К [63]
(у виділеному полі показані точки складу рідких фаз процесу кристалізації)

Результати досліджень і квадратна діаграма з наведеними в ній фігуративними точками складу рідких фаз процесу конверсії натрію сульфату, калію хлориду і магнію хлориду в середовищі шенітового розчину за температури 353 К наведена на рис. 5.8.

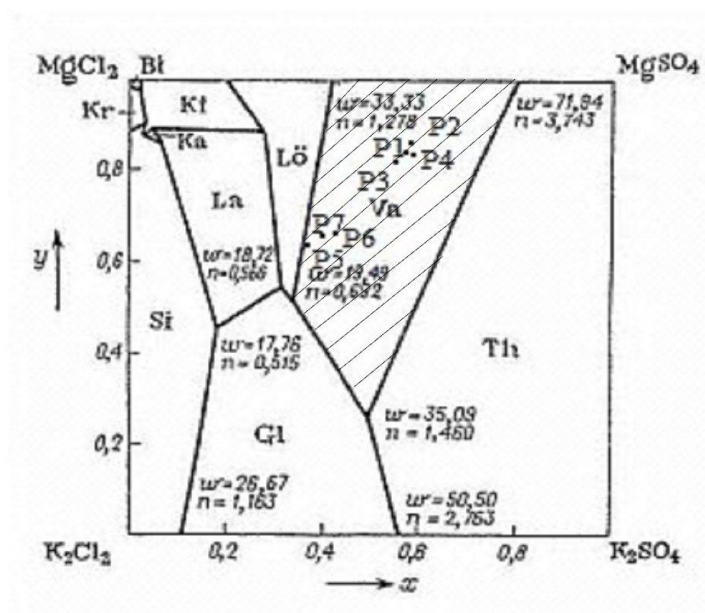


Рис.5.8. Система K^+ , Mg^{2+} , Na^+ || Cl^- , SO_4^{2-} , H_2O за температури 353 К [63]
(у виділеному полі показані точки складу рідких фаз процесу розчинення)

Під час перемішування суспензії протягом 30 хв фігуративна точка переміщується в полі кристалізації вантгоффіту (індекси відповідно $X=43,2$ і $38,8$; $Y=66,2$ і $64,5$; точки P6; P7) і через 30 хв у твердій фазі появляються магнію і натрію сульфати.

Таблиця 5.1 – Залежність еквівалентної концентрації $2K^+$, Mg^{2+} і SO_4^{2-} рідких фаз та еквівалентних індексів в процесі конверсії натрію сульфату, калію хлориду і магнію хлориду в середовищі шенітового розчину від часу за температури 353 К

Час, хв	Еквівалентна концентрація			Еквівалентні індекси, $\times 100$	
	$2K^+$	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	$SO_4^{2-}/2K^+ + Mg^{2+}$	$Mg^{2+}/2K^+ + Mg^{2+}$
Після добавлення Na_2SO_4					
10	0,02877	0,17937	0,11742	56,4	86,2
20	0,02916	0,17772	0,11784	57,0	85,9
30	0,02826	0,17855	0,11847	57,3	86,3
Після добавлення KCl					
10	0,09194	0,17073	0,10868	41,4	65,0
20	0,08453	0,16579	0,10868	43,4	66,2
30	0,08939	0,16250	0,09785	38,8	64,5

Для процесів за температури 323 К розраховуємо концентрації іонів у подвійних еквівалентах і еквівалентні індекси, значення яких представлені в таблиці 5.2.

Трикутна діаграма з наведеними в ній фігуративними точками складу рідких фаз процесу конверсії натрію сульфату, калію хлориду і магнію хлориду в середовищі шенітового розчину за температури 323 К наведена на рис. 5.9. Як видно з наведених даних, після добавлення натрію сульфату до шенітового розчину фігуративна точка складу рідкої фази перебуває в полі кристалізації астраханіту (точка А).

Таблиця 5.2 – Залежність еквівалентної концентрації $2K^+$, Mg^{2+} і SO_4^{2-} рідких фаз та еквівалентних індексів в процесі конверсії натрію сульфату, калію хлориду і магнію хлориду в середовищі шенітового розчину від часу за температури 323 К

Час, хв	Еквівалентна концентрація			Еквівалентні індекси, x100		
	$2K^+$	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	$2K^+/2K^+ + Mg^{2+} + SO_4^{2-}$	$Mg^{2+}/2K^+ + Mg^{2+} + SO_4^{2-}$	$SO_4^{2-}/2K^+ + Mg^{2+} + SO_4^{2-}$
Після добавлення Na_2SO_4						
10	0,02903	0,18184	0,10452	9,2	57,7	33,1
20	0,02891	0,18143	0,11201	9,0	56,3	34,7
30	0,02903	0,17978	0,11493	9,0	55,5	35,5
Після добавлення KCl						
10	0,06868	0,17197	0,10472	19,9	49,8	30,3
20	0,06996	0,15839	0,06891	23,5	53,3	23,2
30	0,06894	0,15798	0,06131	23,9	54,8	21,3

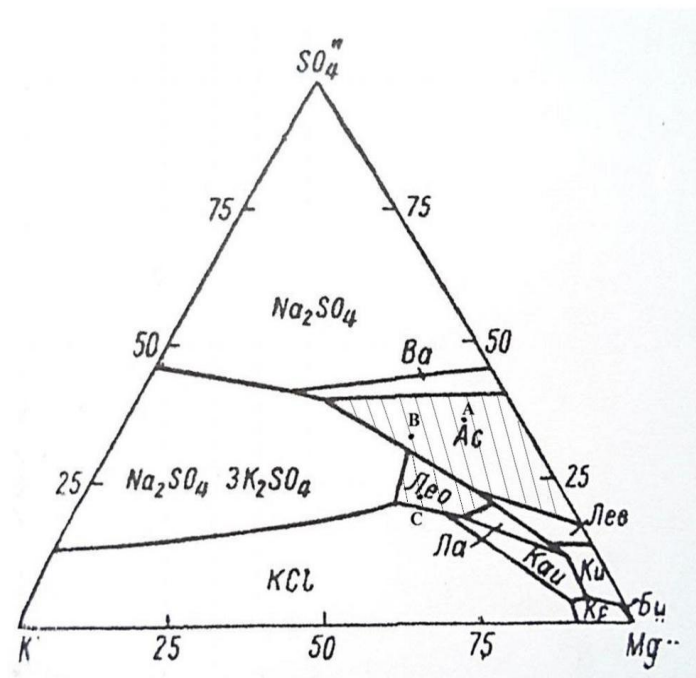


Рис. 5.9. Розчинність в системі K^+ , Mg^{2+} , $Na^+ \parallel Cl^-, SO_4^{2-}, H_2O$ за температури 323 К [165] (у виділеному полі показані точки складу рідких фаз процесу кристалізації)

Через 30 хв перемішування до суспензії добавили калію хлорид, фігуративна точки системи залишалась в цей час у полі кристалізації астраханіту (точка В). Потім під час перемішування з кристалічним калію хлоридом вона перемістилась у поле кристалізації леоніту (точка С).

Результати графо-аналітичних досліджень процесу розчинення конвертованої руди наведені в таблиці 5.3 і на рис. 5.10.

Таблиця 5.3 – Залежність еквівалентної концентрації $2K^+$, Mg^{2+} і SO_4^{2-} рідких фаз та еквівалентних індексів в процесі розчинення конвертованої руди в шенітовому розчині від часу за температури 323 К

Час, хв	Еквівалентна концентрація			Еквівалентні індекси, x100		
	$2K^+$	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	$2K^+/2K^+ + Mg^{2+} + SO_4^{2-}$	$Mg^{2+}/2K^+ + Mg^{2+} + SO_4^{2-}$	$SO_4^{2-}/2K^+ + Mg^{2+} + SO_4^{2-}$
Співвідношення мас руди і розчину 1:2						
10	0,06548	0,15057	0,09921	20,8	47,8	31,4
15	0,06625	0,15140	0,09931	20,9	47,8	31,3
20	0,06587	0,14810	0,09504	21,3	47,9	30,8
25	0,06165	0,14646	0,08817	20,8	49,4	29,8
30	0,06165	0,14564	0,08390	21,2	50,0	28,8
45	0,05883	0,14440	0,07818	20,9	51,3	27,8
Співвідношення мас руди і розчину 1:1,8						
10	0,06612	0,15016	0,09921	21,0	47,6	31,4
15	0,06497	0,15016	0,10014	20,6	47,6	31,8
20	0,06331	0,14810	0,09088	20,9	49,0	30,1
25	0,06152	0,14687	0,08588	20,9	49,9	29,2
30	0,07214	0,17608	0,09754	20,9	50,9	28,2
45	0,05973	0,11725	0,06173	25,0	49,1	25,9
Співвідношення мас руди і розчину 1:1,6						
10	0,06702	0,15551	0,08942	21,5	49,9	28,6
15	0,06676	0,15880	0,10337	20,3	48,3	31,4
20	0,06421	0,15510	0,09754	20,3	48,9	30,8

Продовження табл. 5.3.

25	0,06382	0,15510	0,09078	20,6	50,1	29,3
30	0,06101	0,15469	0,08484	20,3	51,5	28,2
45	0,05819	0,14852	0,07766	20,5	52,2	27,3

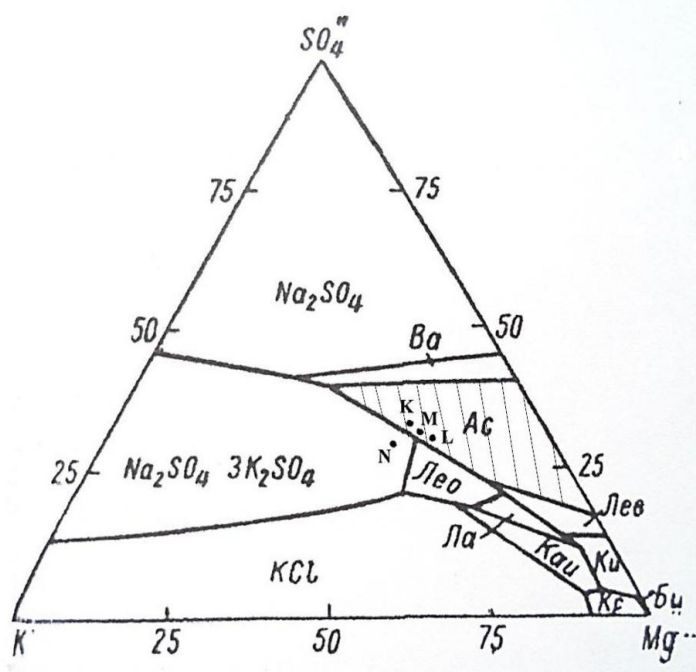


Рис. 5.10. Розчинність в системі K^+ , Mg^{2+} , $Na^+ \parallel Cl^-, SO_4^{2-}$, H_2O за температури 323 К [165] (у виділеному полі показані точки складу рідких фаз процесу кристалізації)

Як видно з наведених даних, під час розчинення конвертованої руди за температури 323 К і співвідношення мас розчину і руди рівного 2:1 фігуративна точка складу розчину на початку процесу перебуває в полі кристалізації астраханіту (точка К) і протягом 45 хв переміщається в точку L), не виходячи з цього поля. За співвідношення мас розчину і руди 1,6:1 точка складу розчину також не виходить за межі поля кристалізації астраханіту: точка М на початку процесу і точка поблизу точки L в кінці процесу.

Результати досліджень процесу розчинення руди з додаванням невеликої кількості натрію сульфату наведені в таблиці 5.4 і на рисунку 5.11.

Як видно з наведених даних, під час розчинення конвертованої руди з додаванням невеликої кількості натрію сульфату фігуративна точка системи не виходить за межі поля кристалізації астраханіту і переміщується поблизу точки В.

Таблиця 5.4 – Залежність еквівалентної концентрації $2K^+$, Mg^{2+} і SO_4^{2-} рідких фаз та еквівалентних індексів в процесі розчинення конвертованої руди в шенітовому розчині з різним співвідношенням у ньому $MgCl_2$ і $MgSO_4$ від часу за температури 323 К (співвідношення мас руди і розчину Т:Р=1:2)

Час, хв	Еквівалентна концентрація			Еквівалентні індекси, x100		
	$2K^+$	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	$2K^+/2K^++$ $Mg^{2+}+SO_4^{2-}$	$Mg^{2+}/2K^++$ $Mg^{2+}+SO_4^{2-}$	$SO_4^{2-}/2K^++$ $Mg^{2+}+SO_4^{2-}$
10 г Na_2SO_4						
10	0,06101	0,14934	0,10139	19,6	47,9	32,5
15	0,06101	0,14810	0,10119	19,7	47,7	32,6
20	0,06178	0,14769	0,09910	20,0	47,9	32,1
25	0,05935	0,14605	0,09307	19,9	48,9	31,2
30	0,05832	0,14234	0,08744	20,2	49,4	30,4
45	0,05589	0,14111	0,08078	20,1	50,8	29,1
20 г Na_2SO_4						
10	0,05909	0,14358	0,10774	19,0	46,3	34,7
15	0,05551	0,14687	0,10878	17,8	47,2	35,0
20	0,06062	0,14481	0,10420	19,6	46,8	33,6
25	0,05947	0,14234	0,09744	19,9	47,6	32,5
30	0,05628	0,14070	0,09234	19,5	48,6	31,9
45	0,05551	0,13905	0,08630	19,8	49,5	30,7

Результати досліджень процесу розчинення протягом 15 хв конвертованої руди за температури 323 К з додаванням різної кількості натрію сульфату та магнію хлориду і охолодження отриманого розчину до температури 293 К наведені в таблиці 5.5 і на рис. 5.7 і 5.9. – 5.11.

Як видно з наведених даних, фігуративна точка складу рідкої фази знаходиться поблизу точки Д в полі кристалізації астраханіту для всіх досліджених початкових розчинів.

Таблиця 5.5 – Залежність еквівалентної концентрації $2K^+$, Mg^{2+} і SO_4^{2-} рідких фаз та еквівалентних індексів в процесі розчинення протягом 15 хв конвертованої руди в шенітовому розчині від співвідношення у ньому $MgCl_2$ і $MgSO_4$ за температури 323 і 293 К (співвідношення мас руди і розчину Т:Р=1:1,8)

$t, ^\circ C$	Еквівалентна концентрація			Еквівалентні індекси, $\times 100$		
	$2K^+$	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	$\frac{2K^+}{Mg^{2+} + SO_4^{2-}}$	$\frac{Mg^{2+}}{Mg^{2+} + SO_4^{2-}}$	$\frac{SO_4^{2-}}{Mg^{2+} + SO_4^{2-}}$
Без Na_2SO_4						
50	0,06242	0,15263	0,09692	20,0	48,9	31,1
20	0,04182	0,13905	0,05913	17,4	57,9	24,5
10 г Na_2SO_4						
50	0,06408	0,15263	0,10483	19,9	47,5	32,6
20	0,04387	0,13988	0,05653	18,3	58,2	23,5
20 г Na_2SO_4						
50	0,05896	0,14934	0,10535	18,8	47,6	33,6
20	0,04540	0,13905	0,06517	18,2	55,7	26,1
30 г Na_2SO_4						
50	0,05602	0,14975	0,10785	17,9	47,7	34,3
20	0,03863	0,12753	0,06714	16,5	54,7	28,8
15 г $MgCl_2 \cdot 6H_2O$						
50	0,06523	0,16045	0,10077	20,0	49,1	30,9
20	0,04566	0,15181	0,05871	17,8	59,3	22,9
30 г $MgCl_2 \cdot 6H_2O$						
50	0,06344	0,16785	0,09931	19,2	50,8	30,0
20	0,04349	0,16003	0,05986	16,5	60,8	22,7
40 г $MgCl_2 \cdot 6H_2O$						
50	0,05871	0,14603	0,11836	18,2	45,2	36,06

Продовження табл. 5.5.

20	0,04144	0,15181	0,05955	16,4	60,0	23,6
45 г $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$						
50	0,06369	0,17855	0,10035	18,6	52,1	29,3
20	0,04297	0,18143	0,07152	14,5	61,3	24,2

Після охолодження до температури 293 К насиченого розчину з додаванням до 20 г натрію сульфату кристалізується шеніт і фігуративна точка складу розчину перебуває в полі кристалізації шеніту (точки 1 і 2) рис 5.7. Збільшення кількості натрію сульфату до 20 г і вище призводить до переміщення точки складу розчину в поле кристалізації глазериту (точки 3 і 4) рис. 5.7. Охолодження розчину з додаванням різної кількості магнію хлориду призводить до кристалізації шеніту і фігуративна точка складу рідкої фази перебуває поблизу точки 2 і не виходить за межі поля кристалізації шеніту на всьому інтервалі досліджень.

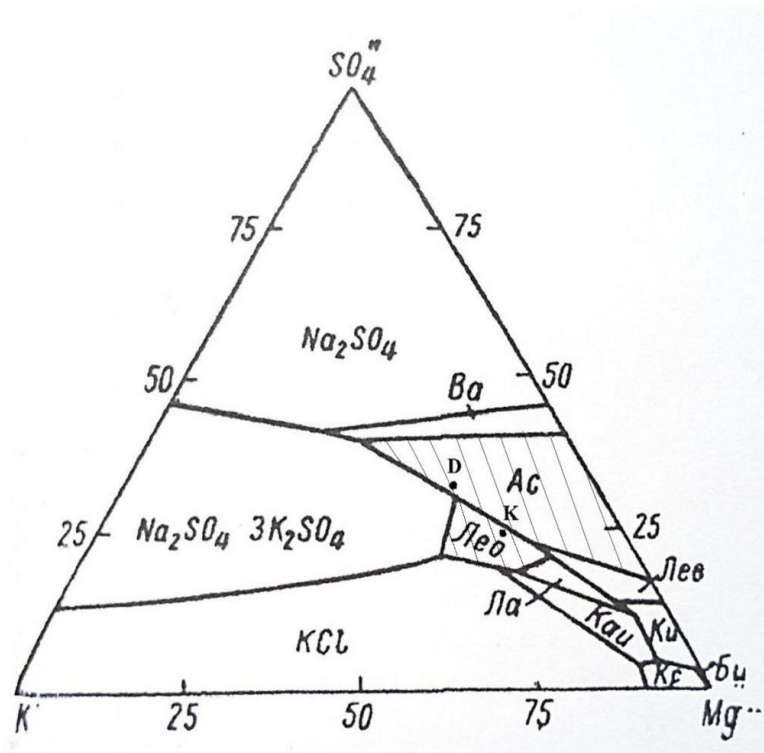


Рис. 5.11. Розчинність в системі K^+ , Mg^{2+} , Na^+ || Cl^- , SO_4^{2-} , H_2O за температури 323 К [165] (у виділеному полі показані точки складу рідких фаз процесу кристалізації)

В процесі конвертування полімінеральної калійної руди з природним мірабілітом утворювалася невелика кількість дренажного розчину, хімічний склад якого наведений у розділі 2. Еквівалентні індекси цього розчину дорівнюють відповідно: $\text{SO}_4^{2-}/2\text{K}^+ + \text{Mg}^{2+} = 32,6$; $\text{Mg}^{2+}/2\text{K}^+ + \text{Mg}^{2+} = 85,1$. Фігуративна точка складу цього розчину, нанесена на рис. 5.7. (точка О), лежить у полі кристалізації шеніту. Це означає, що всі інші тверді фази, які перебувають у контакті з цим розчином, є нестабільні і конвертують у стабільну фазу шеніту.

Отже, результати проведених графо-аналітичних досліджень показали, що процеси розчинення за температури 323 і 353 К відбуваються в середовищі рідких фаз, фігуративні точки складу яких лежать у полі кристалізації подвійних із натрію сульфатом солей. Тому під час їх перебігу потрібно створювати умови, за яких не відбувається кристалізація з гарячого насиченого розчину твердої фази, з якою втрачаються цінні компоненти руди. За температури 293 К, до якої охолоджують розчини для кристалізації шеніту, фігуративна точка складу рідкої фази в широкому діапазоні концентрації магнію хлориду і магнію сульфату лежить у полі кристалізації шеніту. Тому в процесі охолодження шеніт не буде забруднюватись натрію сульфатом і його подвійними солями, що забезпечить можливість отримання сульфатного калійно-магнієвого добрива високої чистоти.

Виконані дослідження з розчинення гідратованої руди дають змогу зробити узагальнення і висновки, наведені нижче.

За температури 313 – 333 К концентрація іонів K^+ , Mg^{2+} і SO_4^{2-} в розчині зростає протягом перших 15 хв, після чого поступово зменшується. Це пояснюється тим, що після досягнення насичення розчину за сульфатними солями в присутності нерозчиненого шеніту чи леоніту починає кристалізуватись леоніт на наявній затравці твердої фази.

За температури 343 К концентрація іонів K^+ , Mg^{2+} і SO_4^{2-} в розчині зростає протягом всього процесу розчинення. За температури 353 К концентрація іонів K^+ , Mg^{2+} і SO_4^{2-} в розчині зростає протягом 15 – 20 хв,

досягаючи найвищих значень, після чого починає знижуватись за рахунок кристалізації вторинних сульфатних калійно-магнієвих мінералів.

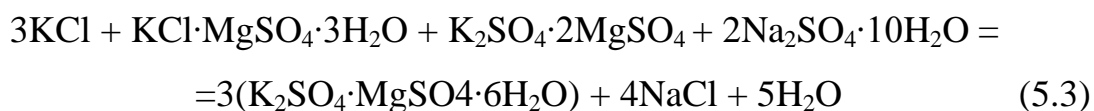
Для розчинення конвертованої в шеніт руди температура розчинення повинна становити 343 К, за якої досягається найбільше насичення розчину і концентрація солей не зменшується в часі через утворення вторинних калійно-магнієвих сульфатних мінералів.

Як видно з наведених даних, за температури 343 К найвища концентрація іонів K^+ 5,35 %, Mg^{2+} 3,76 % і SO_4^{2-} 10,2 % досягається за співвідношення мас розчину і конвертованої руди 1,8:1 і відповідно 5,24 %, 3,76 % і 9,8 % за співвідношення 1,6:1 через 10 хв, після чого швидко зменшується. За температури 323 К і співвідношення мас розчину і конвертованої руди рівного 1,8:1 найвища концентрація іонів K^+ – 5,17 %, Mg^{2+} – 3,65 % і SO_4^{2-} 9,6 % а за співвідношення 1,6:1 – відповідно 5,23 %, 3,8 % і 10,0 % досягається через 10 хв, після чого також швидко зменшується.

Для розчинення конвертованої в шеніт руди температуру розчинення можна вибрати близько 343 К, співвідношення мас розчину і руди (1,8-2,0):1 і тривалість процесу 30 – 45 хв.

Для реалізації в промислових умовах доцільно мірабіліт змішувати з подрібненою до розміру менше 3 – 5 мм і зволоженою полімінеральною рудою. Після витримування у буртах протягом 15 – 20 діб за температури навколишнього середовища хлоридні калійні та калійно-магнієві мінерали руди конвертують у легкорозчинний шеніт і натрію хлорид, а важкорозчинні лангбейніт та кізерит гідратується до шеніту. Витрата мірабіліту становить близько 20 – 25 % від маси руди. Природний мірабіліт може бути низькосортним, з домішками галіту.

Для забезпечення випуску калімагнезії співвідношення згідно реакції (3.5) повинно дорівнювати 0,3 масові частки сильвіну на 1 масову частку каїніту. Сильвін витрачається також для конверсії епсоміту згідно реакції (3.8) і лангбейніту згідно реакції (3.7). Тому повністю конвертують у шеніт мінерали руди за реакцією:



Якщо прийняти вміст лангбейніту в руді 20 %, то згідно реакції (5.1) сильвіну в руді потрібно 3,59 %, а каїніту – 12,0 %. В основному, такого складу руду переробляли на калійних підприємствах Калуша і Стебника.

Прероблення полімінеральної руди з отриманням калімагнезії забезпечується за дотримання в розчинній частині руди масового співвідношення KCl і MgSO_4 яке дорівнює 1,24. Якщо менше – треба вишукувати камери з підвищеним вмістом сильвіну і шихтувати або виділяти шеніт із домішкою епсоміту. Якщо KCl більше, тоді на стадії фільтрування шеніту промивати осад водою для часткового розкладу шеніту і отримання калімагнезії з підвищеним вмістом K_2SO_4 . Якщо KCl не вистачає у руді, то можна отримувати калімагнезію з підвищеним вмістом MgSO_4 . Усереднення складу руди з метою наближення його до необхідного може бути досягнуто за рахунок одночасної експлуатації різних ділянок і горизонтів рудника, а також шихтування руди. Якщо сильвіну в руді буде надлишок, то на стадії виділення шеніту робити частковий його розклад водою з отриманням калімагнезії з підвищеним вмістом K_2SO_4 .

На підставі виконаних теоретичних і експериментальних досліджень можна запропонувати простий технологічний процес перероблення конвертованої руди: конверсія руди з мірабілітом у буртах, її розчинення за температури 343 К, відділення нерозчиненого галіту і глинистого мулу, які направляють на заповнення відпрацьованих шахтних пустот, вакуум-кристалізація шеніту з насиченого розчину, сушіння шеніту з отриманням калімагнезії та повернення шенітового розчину на стадію розчинення конвертованої руди. Внаслідок цього надлишковий шенітовий розчин не утворюється, тому і відпадає потреба його постадійного випарювання і використання для цієї потреби дефіцитних енергоносіїв

Основні результати цього розділу опубліковано в працях [185-186]

РОЗДІЛ 6

ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА І ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНІ РОЗРАХУНКИ

Наведені раніше результати лабораторних досліджень дали змогу вибрати склад матеріальних потоків для розрахунків матеріальних балансів у замкнутому технологічному циклі. Склад вихідної руди, нерозчиненого залишку і природного мірабіліту прийняли із даних лабораторних досліджень. Шенітовий розчин перебуває у рівновазі з викристалізованим шенітом, тому концентрація у ньому Mg^{2+} і SO_4^{2-} і, відповідно, $MgCl_2$ і $MgSO_4$ залежить від кількості добавленого на конверсію мірабіліту і може регулюватись у широких межах. Для розрахунків матеріальних балансів прийняли склад шенітового розчину, який відповідає складу виробничого розчину із технології з виведенням надлишкового шенітового розчину на випарювання. Склад насиченого розчину впливає на якість та кількість викристалізованого шеніту і залежить від складу конвертованої руди і умов її розчинення. Взяли його із результатів лабораторних досліджень. Склад викристалізованого шеніту також взяли за результатами лабораторних досліджень. Ці дані наближено відповідають даним із технології промислового перероблення полімінеральних калійних руд і тому відтворення їх можна очікувати у неперервному технологічному процесі.

6.1. Технологічна схема перероблення полімінеральної калійної руди з конверсією мінералів із натрію сульфатом

Проведеним аналізом існуючих технологій і способів перероблення полімінеральних калійних руд на калімагнезію та калію сульфат встановлено, що під час кристалізації шеніту з насиченого розчину після розчинення руди в рідкій фазі зростає концентрація магнію хлориду. Через це частину його у вигляді надлишкового шенітового розчину потрібно виводити з циклу в процес випарювання. Це спричиняє значні додаткові витрати на енергоносії та випарювальне обладнання.

Запропонована технологія, яка передбачає перероблення полімінеральної калійної руди на калімагнезію без утворення магнію хлориду і, відповідно, надлишкового шенітового розчину. Суть технології полягає у вирівнюванні у вихідній полімінеральній руді еквівалентного співвідношення між іонами Натрію та іонами Хлору.

Для того, щоб у конвертованій суміші не залишалось вільного розчинного магнію сульфату, вихідна руда, яку подають на змішування, повинна містити калію хлорид і розчинний магнію сульфат у стехіометричному співвідношенні. Відповідно регулюють кількість природного мірабіліту, який подають на змішування руди перед конвертуванням на складі після її видобування із різних камер і подрібнення. Після цього її зволожують засоленими водами із технологічного процесу і укладають в буртах для протікання конверсії і гідратації лангбейніту і кізериту. Частина води дренає із вологої суміші в бурті, тому її потрібно періодично перемішувати. А це потребує додаткових затрат на перемішування, що недоцільно. Тому зволожену суміш укладають у бурти пошарово. Волога із верхнього шару просочується на нижній шар, де вода вже зв'язалась у кристалогідрат і таким чином забезпечується постійна вологість суміші в буртах. Після її завершення утворюється суміш легкорозчинних шеніту і галіту. За недостатньої вологи реагуюча маса затвердіває. Для зменшення твердості прореагованої маси свіжу вологу суміш укладають тонким шаром по всій поверхні бурту. Після завершення укладання одного шару раніше закладена суміш частково тужавіє. Тому новий шар вологої суміші слід укладати на вже затужавілу масу. Зайва волога з неї просочується на нижній шар і таким чином забезпечується постійне підтримання вологості конвертованої суміші в бурті. Для приготування суміші потрібно використовувати підігрітий сольовий розчин або воду, особливо в холодний період. Процес конверсії лангбейніту, в холодний період, сповільнюється. Це потрібно враховувати у плануванні запасів сировини, графіку роботи виробництва. У випадку підвищення

температури в середовищі бурту, що можливо у початковому періоді конверсії, доцільно змінювати площу його поверхні.

Конвертовану таким чином вихідну сировину подрібнюють і направляють на розчинення в нагрітому зворотному шенітовому розчині. Шеніт конвертованої руди належить до легкорозчинних мінералів і розчиняється швидше, ніж каїніт. Каїніт полімінеральної руди як легкорозчинний мінерал швидше, ніж лангбейніт, конвертує із натрію сульфатом у шеніт. Насичений розчин відділяють від нерозчиненого галіту, освітлюють від глинистих домішок і охолоджують для кристалізації шеніту. Останній фільтрують і висушують з одержанням продукційної калімагнезії, а розчин, у якому концентрація магнію хлориду залишається постійною, нагрівають і повертають на розчинення вихідної конвертованої із натрію сульфатом сировини. У результаті цього відпадає необхідність випарювання шенітового розчину і значно спрощується технологія перероблення полімінеральної сировини. Нерозчинений галіт і глинистий мул направляють на заповнення відпрацьованих шахтних виробок.

Для конверсії полімінеральної руди може бути використаний натрію сульфат з донних соляних відкладень Кримських соляних озер, соляних озер Середземноморського побережжя або супутній продукт виробництва органічного синтезу. Якість його не має суттєвого значення, оскільки домішки галіту та інших некалійних мінералів у процесі розчинення залишаються в нерозчиненому вигляді і разом із твердим залишком після розчинення руди будуть відділені як відхід виробництва.

Функціональна схема перероблення полімінеральної калійно-магнієвої руди наведена на рисунку 6.1.

Вихідну руду подрібнюють до частинок розміром менше 3-5 мм (1), змішують із природним мірабілітом (2) і добавляють розрахункову кількість технічної або промивної води чи сольового розчину. Вихідну руду з високим вмістом глинистих домішок перед змішуванням можна контактувати з нагромадженими концентрованими розчинами з хвостосховищ або шахт.

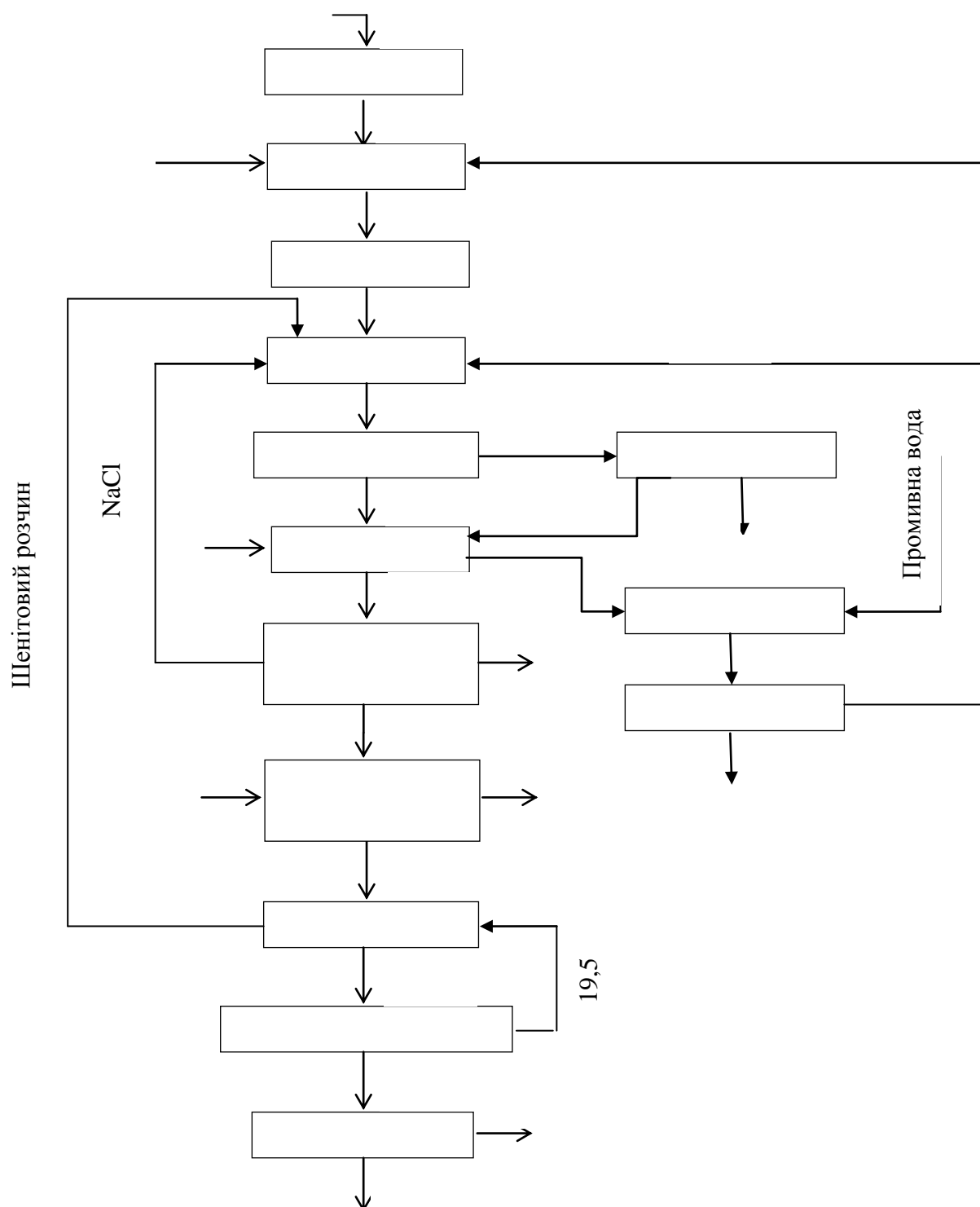


Рис. 6.1. Функціональна схема з матеріальними потоками перероблення полімінеральної калійної руди

Глинисті домішки руди переходять у завішений стан. Розчин із глинистими домішками декантують і повертають у шахту чи хвостосховище, а руду фільтрують і подають на змішування. Кількість природного мірабіліту визначають із стехіометричного співвідношення до кількості калію хлориду в сильвіні та каїніті. Кількість води дозують таким чином, щоб суміш залишалася вологою упродовж усього періоду конверсії, оскільки реакція перебігає в міжкристалічному розчині. Зволожену суміш для перебігу реакції конверсії (3) складують у бурти пошарово. По мірі зв'язування води на нижніх шарах зайва вода з верхнього шару просочується на нижній, де вода вже увійшла до складу шеніту, і реагуюча маса постійно залишається вологою. Через 10 – 20 діб складування вологої суміші в бурті припиняють, переходять до формування наступного бурту, а суміш на попередньому бурті залишається для завершення реакції конверсії. Після цього формують третій бурт, а перший розробляють за допомогою гірничого комбайна. Після перероблення руди першого бурту і завершення формування третього новий бурт закладають на місці першого, а розробляти починають другий і т. д. Кількість руди в одному бурті повинна забезпечити продуктивність калійного виробництва на 10-20 діб.

Подрібнену руду після гірничого комбайна подають для розчинення (4) в горизонтальний коритоподібний розчинювач. Процес розчинення відбувається за температури 343 К протягом 15 хв в одному або двох апаратах. Нерозчинений галітовий залишок відділяють (5) ковшовим елеватором і подають на стрічковий фільтр (6), де фільтрують залишковий насичений розчин. Твердий залишок направляють у шахтні виробки, а гарячий насичений розчин подають на освітлення (7), куди добавляють 0,25 % розчин поліакриламід у для коагулювання глинистих частинок. Згущений глинистий мул направляють на протитечійне промивання (8) промводами і згущення (9). Промитий і згущений глинистий мул відправляють у відпрацьовані шахтні пустоти, а концентровану промводу подають на змішування із шенітовим розчином і на розчинення

конвертованої руди (4). Освітлений насичений розчин з температурою 338 – 343 К направляють на шестиступеневу вакуум-кристалізаційну установку (ВКУ). Після першого корпусу (10) з температурою 323 – 328 К викристалізований натрію хлорид відділяють і виводять з процесу. У четвертий корпус ВКУ (11) для компенсації зв'язаної із розчином в кристалогідрат води добавляють 3 – 5 % води від маси суспензії. Пара з останніх двох корпусів ВКУ конденсується в поверхневому теплообміннику охолодженою до температури 278 – 280 К технічною водою. Температура шенітової суспензії після шостого ступеня становить 293 – 295 К. Охолоджену шенітову суспензію направляють на згущення (12), згущену суспензію фільтрують (13) на фільтруючій центрифугі, осад шеніту подають стрічковим транспортером на сушіння (14). Сушіння здійснюють димовими газами після згоряння природного газу. Висушену калімагнезію направляють на затарювання. Шенітовий розчин після згущувача шеніту подають через теплообмінник на стадію розчинення конвертованої руди.

У технологічний процес вводять воду на промивання глинистого мулу, обладнання, зрошення аспіраційних систем, приготування розчину поліакриламід (ПАА). Зайва вода виводиться з процесу із глинистим мулом, галітовим залишком, з вологим шенітом на стадію сушіння продукту, на приготування суміші для конверсії і розбавлення розчину ПАА.

На основі функціональної схеми розроблена апаратурно-технологічна схема перероблення полімінеральної калійної руди на калімагнезію, яка наведена на рис. 6.2.

Полімінеральну калійну руду після подрібнення до розміру частинок менше 3-5 мм транспортером 1 подають в шнек-змішувач 3. Сюди надходить транспортером 2 дозована кількість мірабіліту і добавляють розрахункову кількість промводи. Матеріали перемішують і суміш транспортером 4 подають шарами на борт 5а для проходження конверсії. Після завершення укладання борту 5а укладають борт 5б, а в бурті 5а відбувається конверсія.

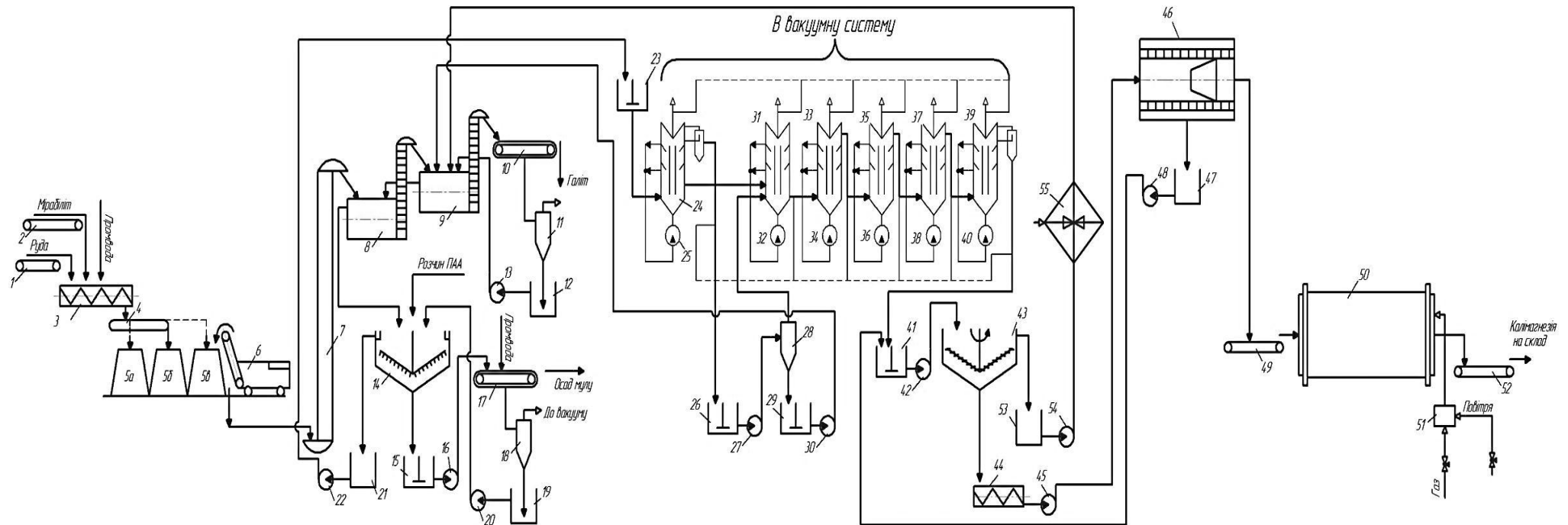


Рис. 6.2. Технологічна схема перероблення полімінеральної калійної руди з конверсією мінералів із натрію сульфатом у шеніт: 1, 2, 4 – транспортер; 3 - шнек-змішувач; 6 – гірничий комбайн; 7 – елеватор; 8, 9 – розчинювач; 10, 17 – стрічковий вакуум-фільтр; 11, 18 – ресивер; 12, 15, 19, 21, 26, 29, 47, 53 – бак; 13, 16, 20, 22, 27, 30, 42, 45, 48, 54 – насос; 14 – відстійник; 23 – напірний бак ВКУ; 24 – I корпус ВКУ; 28 – гідроциклон; 31 – II корпус ВКУ; 33 – III корпус ВКУ; 35 – IV корпус ВКУ; 37 – V корпус ВКУ; 39 – VI корпус ВКУ; 41 – бак-гідрозатвор; 43 – згущувач; 44 – горизонтальна мішалка; 46 – центрифуга; 49, 52 – стрічковий транспортер; 50 – сушильний барабан; 51 – піч; 55 – підігрівач.

Після цього укладають бург 5в, в бурті 5б відбувається конверсія, а бург 5а із конвертованими мінералами гірничим комбайном 6 зрізають і подають у приямок елеватора 7. Елеватором конвертовану руду подають в каскад із двох розчинювачів 8, 9. Після першого розчинювача 8 нерозчинену руду елеватором подають в другий розчинювач 9. Гарячий розчин для розчинення руди подають в другий розчинювач, із якого він перетікає в перший розчинювач, тобто руда і шенітовий розчин рухаються між розчинювачами протитечійно. Нерозчинений галітовий залишок після другого розчинювача елеватором подають на стрічковий вакуум-фільтр 10. Відфільтрований галітовий залишок транспортують у вироблені шахтні пустоти, а фільтрат через ресивер 11 стікає в бак 12 і насосом 13 подають в другий розчинювач 9.

Насичений розчин із першого розчинювача 8, забруднений глинистим мулом, надходить у відстійник 14. Сюди для коагуляції глинистих частинок подають 0,25 % розчин поліакриламід.

Згущений глинистий осад надходить в бак 15 із мішалкою, із якої насосом 16 його перекачують на стрічковий вакуум-фільтр 17 для фільтрування. Відфільтрований осад глинистого мулу відправляють у вироблені шахтні пустоти. Фільтрат після стрічкового фільтра через ресивер 18 надходить у бак 19, із якого насосом 20 його подають у відстійник 14. Освітлений насичений розчин із відстійника 14 надходить у бак 21, із якого насосом 22 його подають у напірний бак 23 вакуум-кристалізаційної установки (ВКУ). ВКУ складається із шести корпусів, кожний із яких складається з вертикального апарата і циркуляційного насоса. Пара з кожного з корпусів ВКУ конденсується в поверхневому теплообміннику вакуумної системи. Теплообмінники останніх двох корпусів охолоджуються охолодженою в холодильниках до температури 278 – 280 К водою.

Суспензія після першого корпусу ВКУ 24 через переливний бачок надходить в бак 26 з мішалкою, із якого її насосом 27 подають в гідроциклон 28 для відділення кристалів натрію хлориду.

Суспензія натрію хлориду стікає в бак 29 з мішалкою, із якого насосом 30 її подають в другий розчинювач 9. Відділений від кристалів розчин натрію хлориду після гідроциклону 28 надходить у другий корпус ВКУ 31. Сюди подають 5 – 7 % води від маси розчину для компенсації зв'язаної в кристалогідрат шеніту води. Охолодження розчину здійснюється послідовно в другому 31, третьому 33, четвертому 35, п'ятому 37 і шостому 39 корпусах ВКУ. Охолоджена шенітова суспензія після шостого корпусу ВКУ 39 з температурою 293 К через переливний бачок стікає в бак-гідрозатор 41 з мішалкою. Із нього суспензію насосом 42 подають на згущувач 43. Згущена шенітова суспензія вивантажується в горизонтальну мішалку 44, із якої насосом 45 її подають на розділення в фільтруючу центрифугу 46. Фільтрат після центрифуги стікає в бак 47 і насосом 48 його подають в бак-гідрозатор 41 і з нього на згущувач шеніту для уловлення кристалів шеніту, які пройшли через фільтрувальну перегородку центрифуги.

Осад шеніту з центрифуги 46 вивантажують на стрічковий транспортер 49, яким подають на сушіння в сушильний барабан 50. Сушіння здійснюють димовими газами після спалювання в печі 51 природнього газу. Висушена калімагnezія надходить на стрічковий транспортер 52, яким її подають на затарювання і склад готової продукції.

Відділений від шеніту шенітовий розчин після згущувача шеніту 43 стікає в бак 53 і насосом 54 через підігрівач 55 його подають на розчинення конвертованої руди в другий розчинювач 9.

6.2. Техніко-економічні розрахунки технології одержання безхлоридного калійного добрива сульфатною конверсією калійно-магнієвих руд

На основі розрахунків матеріальних балансів виконані техніко-економічні розрахунки. Ціну на руду взяли за даними проекту відновлення виробництва калійних добрив на ВАТ «Оріана» за 2010 рік, ціну на природний мірабіліт прирівняли до ціни за лютий 2014 р. Видобування солі

технічної сіяної з доставкою із Артемівська до Калуша, ціну на енергоносії взяли за даними хімічного промислового підприємства за лютий 2014 р.

Склад розчинів і твердих фаз для розрахунку матеріальних балансів, отриманих у результаті лабораторних досліджень, наведені у табл. 6.1.

Таблиця 6.1 – Склад матеріальних потоків технології перероблення полімінеральних калійних руд на калімагнезію

Назва	Маса, т	Хімічний склад, % мас.							
		K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O	н.з.
Руда	100,0	8,40	5,03	1,32	11,00	20,41	28,69	6,03	19,12
Мірабіліт природний	24,7				14,77	1,21		54,82	
Конвертована руда	132,7	6,33	3,79	0,99	11,04	15,61	27,06	20,77	14,41
Галітовий залишок	70,6	0,67	2,10	1,59	20,34	28,73	16,51	16,38	13,68
Глинистий мул промитий	33,0	2,71	1,98	0,53	3,58	6,64	10,91	41,04	28,11
Насичений розчин	205,5	5,81	3,79	0,02	3,35	12,29	12,52	62,22	
Шеніт	38,9	18,33	5,30	0,08	0,60	0,93	45,02	29,74	0
Калімагнезія	29,2	24,36	7,58	0,10	0,73	1,21	59,82	6,20	0
Шенітовий розчин	155,6	3,28	3,14	0,01	3,85	14,71	4,59	70,42	0

* Вміст поживних речовин і домішок у калімагнезії, % мас.: K₂O – 29,35; MgO – 12,57; SO₄²⁻ – 59,82; Cl⁻ – 1,21. Сума поживних речовин, % мас.: K₂O + MgO + S = 61,86. Витяг Калію із руди в калімагнезію становить 84,6%.

Результати розрахунків наведені в табл. 6.2.

Частка матеріальних і енергетичних витрат у собівартості хімічної продукції становить 60 – 70 %. Тоді собівартість калімагнезії становитиме $1433,94 : 0,6 = 2389,90$ грн без ПДВ і 2867,88 грн з ПДВ. Ринкова ціна 1 тонни калімагнезії негранульованої в Україні становить 6000 грн (з ПДВ).

Таблиця 6.2 – Таблиця матеріальних та енергетичних витрат на 1 т калімагnezії

Назва статті витрат	Витрата на 1 т калімагnezії	Ціна одиниці, грн (без ПДВ)	Вартість на 1 т калімагnezії
Руда	3,425 т	120	411,00
Мірабіліт природний з доставкою	0,846 т	527	445,84
Газ природний	35,3 м ³	3450,26 за 1 тис. м ³	121,79
Пара	0,445 Гкал	523,0 за 1 Гкал	232,74
Охолодження у ВКУ	0,106 Гкал	1046 за 1 Гкал	110,88
Вода промислова	40 м ³	2,7923 за 1 м ³	111,69
Разом			1433,94

Прибуток від випуску 1 т калімагnezії становитиме 3132,12 грн, а рентабельність продукції – 109,2%. Якщо прийняти за аналогією з іншими виробництвами обсяг капітальних витрат на створення виробництва калімагnezії потужністю 1 млн т руди в рік рівним 2,0 млрд. грн., то термін окупності капітальних вкладень становитиме:

$$\frac{2 \cdot 10^9 \cdot 3,425}{1 \cdot 10^6 \cdot 3132,22} = 2,2 \text{ роки}$$

Отже, технологія перероблення полімінеральної калійно-магнієвої руди хлоридно-сульфатного типу з конверсією мінералів із привозним мірабілітом у шеніт дає змогу отримати безхлоридну калімагnezію зі ступенем вилучення Калію з руди в добриво 84,6 % без утворення надлишкових магнійхлоридних розчинів і необхідності їх випарювання і використання дорогих вакуум-випарних апаратів та енергоносіїв. Виробництво калімагnezії є високорентабельним і характеризується високими техніко-економічними показниками.

Результати теоретичних і експериментальних досліджень, а також виконаних матеріальних, енергетичних і техніко-економічних розрахунків дають змогу зробити такі висновки:

- технологія перероблення полімінеральної калійно-магнієвої руди хлоридно-сульфатного типу з конверсією мінералів із привозним мірабілітом у шеніт дає змогу отримати безхлоридну калімагнезію зі ступенем вилучення Калію з руди в добриво 84,6 % без утворення надлишкових шенітових розчинів і необхідності їх випарювання і використання дорогих вакуум-випарних апаратів та енергоносіїв;

- собівартість калімагнезії становитиме 2389,90 грн без ПДВ і 2867,88 грн з ПДВ. Ринкова ціна 1 тонни калімагнезії негранульованої в Україні становить 6000 грн (з ПДВ). Прибуток від випуску калімагнезії становитиме 3132,12 грн, а рентабельність продукції – 109,2 %, а термін окупності капітальних вкладень – 2,2 роки.

Основні результати цього розділу опубліковано в працях [182, 184].

ВИСНОВКИ

Внаслідок виконання дисертаційної роботи вирішено важливе науково-технічне завдання, яке полягає у розробленні нового технологічного процесу одержання безхлоридного калійного добрива сульфатною конверсією важкорозчинних сульфатних та легкорозчинних хлоридних калійних та калійно-магнієвих мінералів.

1. Існуючі технології перероблення полімінеральних калійних руд мають суттєві недоліки, зумовлені низьким витягом корисних компонентів, великим обсягом відходів, енерговитратністю, одержанням добрив низької якості. Досягнути істотного покращення технологічних та техніко-економічних показників виробництва безхлоридних калійних добрив можна з використанням конверсійних процесів.

2. Реакція конверсії зволоженого лангбейніту в шеніт з натрію сульфатом і калію хлоридом відбувається з виділенням більшої кількості теплоти, ніж без нього, тому що кристалогідрат натрію сульфату сприяє перебігу цієї реакції.

3. Результати рентгенофазового аналізу показали, що конверсія полімінеральної калійної руди з кристалогідратом натрію сульфату призводить до утворення суміші, яка містить легкорозчинні сульфатні мінерали і натрію хлорид, без утворення інших подвійних солей.

4. Ступінь конверсії зволоженого лангбейніту з натрію сульфатом і калію хлоридом у шеніт зростає з часом. Найвище його значення досягається за температур 303 – 323К. Для частинок лангбейніту з розміром 3 – 5 мм процес конверсії завершується практично протягом 5 – 10 діб. Зменшенням розміру частинок лангбейніту цей період можна скоротити.

5. Енергія активації процесу конверсії зволоженого лангбейніту натрію сульфатом і калію хлоридом становить 22 – 23 кДж/моль, а порядок реакції перебуває в межах 0,18 – 0,22. Процес відбувається у дифузійній, близькій до перехідної області.

6. У середовищі шенітового розчину за участі натрію сульфату і калію хлориду конверсія лангбейніту відбувається інтенсивніше ніж без натрію сульфату.

7. Для розчинення конвертованої в шеніт руди доцільною є температура розчинення близько 343 К, за якої досягається найбільше насичення розчину.

8. Для реалізації розробленого технологічного процесу в промислових умовах доцільно змішувати мірабіліт з подрібненою до розміру менше 3 – 5 мм і зволоженою полімінеральною рудою. Після витримування у буртах протягом 10 – 20 діб за температури довкілля хлоридні калійні та калійно-магнієві мінерали руди конвертують у легкорозчинний шеніт і натрію хлорид, а важкорозчинні лангбейніт та кізерит гідратуються до шеніту. Витрата мірабіліту становить близько 20 – 25 % від маси руди.

9. Розроблена технологія перероблення калійно-магнієвої руди хлоридно-сульфатного типу з конверсією мінералів із привозним мірабілітом у шеніт дає змогу отримати безхлоридну калімагнезію зі ступенем вилучення Калію з руди в добриво 84,6 % без утворення відхідних розчинів магнію хлориду.

10. Відходами технології є нерозчинений галітовий залишок, продукт конверсії – натрію хлорид, а також глинистий мул, які традиційно направляють на заповнення відпрацьованих шахтних пустот, що робить виробництво безхлоридних добрив екологічно безпечним.

11. Технологічний процес є високоефективним і економічно доцільним. За розробленою технологією собівартість 1 т калімагнезії становить 2867,88 грн. з ПДВ а ринкова ціна 1 тонни калімагнезії негранульованої в Україні – 6000 грн. (з ПДВ). Рентабельність продукції становить 109,2 %.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Сидоренко О.В. Надежды и опасения зернового рынка. Устойчивость производства зерна в контексте мировой продовольственной проблемы / О.В. Сидоренко // Зерно.– 2013.– № 2.– С. 28-31.
2. Dickson J.S. Growth markets for new fertilizers / J.S. Dickson // Industrial Minerals. – 27 February 2015. – P. 42-45.
3. Ковеня Т.В. Аналіз стану та споживання основних видів хімічної продукції в Україні в 2013 році. Прогнози оцінки функціонування хімічної промисловості України в 2014 році / Т.В. Ковеня // Хім. пром-сть України . 2014. № 3. – С. 3-28
4. Шестозуб А.Б. Деякі аспекти розвитку азотної промисловості / А.Б. Шестозуб, М.Д. Волошин, П. Желтостан // Сучасні проблеми нано-енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій. Тези доп. Міжнар. Наук.-техн. конф. 27-29 травня 1020 р. Харків. НТУ «ХПІ» Харків 2010. – С. 81-93.
5. Земсков А.Н. Перспективы освоения калийных месторождений в мире на современном этапе / А.Н. Земсков // Рудник будущего. 2011. № 1 (5). – С. 57-62.
6. Левин Б.В. Минеральные удобрения – значительный фактор мирового развития возобновляемых видов энергии и биополимеров / Б.В. Левин // Мир серы, N, P и K. 2011. № 6. – С. 4-25.
7. Ониани О.Г. Агрохимия калия / О.Г. Ониани // М.: Наука, 1981. -200 с.
8. Головков Б.Ю. Калий в прошлом, настоящем и будущем / Б.Ю. Головков, А.Г. Ломакин, Л.А. Рейбман // С-Петербург, ИПК "НП-ПРИНТ". – 2001. – 180 с.
9. Соя: решаем парадоксальные проблемы. Эффективное использование питательных элементов. Зерно, 2013. № 2.– С. 100-109.

10. Цуркан К. Элементарный Фигаро. Роль и значение калия в жизни растений, отечественный рынок калийных удобрений и его перспективы / К. Цуркан // Зерно. 2013, № 2. – С. 148-151.
11. Маслов. О. Элемент для стойкости / О. Маслов // Зерно.– 2009.– № 7.– С. 90-93.
12. Bruchholz H. Significance of nitrogen-potash ratio in complete fertilizers H. Bruchholz // Fertilisers News.– 1969.– V.14, No 4.– P. 35-38.
13. Zehler E. Potassium and magnesium sulphatefertilisers, advantages over non-sulphate forms in terms of crop quality and yield / E. Zehler // Int. Sulphur' 82: Conf. Proc. Conf. London 14-17 Nov. 1982. V. 1. London.– 1982.– P. 525-543.
14. Слюзар О. Сірка – один із основних елементів управління врожаєм / О. Слюзар // Зерно.– 2013.- № 3.- С. 179.
15. Маслов О. Кальций и магний в питании растений. / О. Маслов // Зерно. 2009. № 8.– С. 90-92.
16. Шкляев Ю.Н. Магний в жизни растений / Ю.Н. Шкляев // М.: Наука. 1981.– 96 с.
17. Stewart I.A. Langbeinite at a source sulphur, magnesium and potash for agricultural crops / I.A. Stewart // Int. Sulphur' 82: Conf. Proc. Conf. 14-17 Nov. 1982. V. 2. London. 1983. P. 821-831.
18. Грабовенко В.А. Производство бесхлорных удобрений / В.А. Грабовенко // Л.: Химия, 1980. – 256 с.
19. Мулярчук І.Ф. Слюди – сировина для виробництва калійних добрив та рідкісних металів / І.Ф. Мулярчук, М.Л. Вовкотруб, Т.Г. Цапко // Хім. пром.-сть України. 2000. № 6. – С. 16-20.
20. Billet J. The potash industry and its markets/ J. Billet // Proc.3 rd. ind. Miner. Int. Congr., Paris, 1978.– London 1978.– P. 25-27.
21. Месторождения калийных солей СССР. Методы их поисков и разведки / Под ред. В.И. Раевского и М.П. Фивега.– Л.: Недра 1973.– 344 с.

22. Иванов А.А. Минеральные соли в недрах Земли / А.А. Иванов // М.: Недра, 1973.– 80 с.
23. Иванов А.А. Галогенные формации / А.А. Иванов, М.Л. Воронова // М.: Недра, 1972.– 328 с.
24. Климов М.А. Калиеносные галогенные формации Предкарпатья и перспективы поисков месторождений калийных солей / М.А. Климов // Геология и полезные ископаемые соленосных толщ. Киев, Наукова думка, 1974. – С. 146-156.
25. Марусяк Р.О. Калійні добрива України, стан і перспективи / Р.О. Марусяк // Хім. пром.-сть України.– 1995, № 2.– С. 3-9.
26. Лобанова В.В. Вопросы петрографии калийных залежей Восточного Предкарпатья / В.В. Лобанова // В кн.: материалы изучения районов современного и ископаемого соленакопления. Тр. ВНИИГ, вып. 32. Л.Госхимиздат. 1956.– С. 164-214.
27. Валяшко М.Г. Закономерности формирования месторождений солей / М.Г. Валяшко // М.: МГУ, 1962. – 400 с.
28. Яржемский Я.Я. Калийные и калиеносные галогенные породы / Я.Я. Яржемский // Новосибирск.: Наука, Сибирское отд-е. 1967. – 136 с.
29. Ходькова С.В. Лангбейнит Предкарпатья и его парагенезисы / С.В. Ходькова // Литология и полезные ископаемые.– 1963.– № 6. – С. 73-85.
30. Жарков М.А. Палеозойские соленосные формации мира / М.А. Жарков // М.: Недра, 1974.– 392 с.
31. Филиппов В.К. Расчет фазовых равновесий в системе Na^+ , K^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} – H_2O при 50 °С / В.К Филиппов, Е.В. Коробкова, С.В. Петренко // Ж. прикл. химии.–1989. – Т.62, № 2.– С. 241-245.
32. Здановский А.Б. Кинетика растворения природных солей в условиях вынужденной конвекции / А.Б. Здановский // Л.: Госхимиздат. 1956. – 220 с.
33. Андреева Т.А. Термодинамические основы растворения электролитов в воде / Т.А. Андреева, Е.М. Бондаренко // Ж. физ. химии. 1986. Т. 60, № 8. – С. 2027-2030.

34. Янатьева О.К. Физико-химические исследования двойных сульфатов калия и магния / О.К. Янатьева // В сб. Исследование в области неорганических соединений. Л.: Наука. 1972.– С. 186-191.

35. Franco C. Calore di solurione di alcuni sali alcalini e di magnesio. Nota 1. Influenza della diliuzione / C. Franco, N. Giuseppe // Ann. Chimica. 1966. V. 56, No. 1-2. P. 30-47.

36. Robie R.A. Heat capacities and entropies from 8 to 1000 K of langbeinite ($K_2Mg_2(SO_4)_3$), anhydrite ($CaSO_4$) and of gypsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) to 325 K/ R.A. Robie, S. Russel-Robinson, B.S. Hemingway.- Thermochim acta. – 1989. – V. 139. – P. 67-81.

37. Клепцова Н.А. Оценка стандартной энтальпии образования сложных кислородных неоганических соединений / Н.А. Клепцова, Б.К. Касенов // Ж. общей химии. – 1991. – Т. 61, № 2. – С. 289-291.

38. Манева М. Энергия кристаллической решетки некоторых гидратированных неорганических солей / М. Манева, Д. Рабаджиева // (Софийский ун-т). Ж. неорган. химии. 1992. Т. 37, 3 7. – С. 1605-1610.

39. Ахумов Е.И. О величинах координационных чисел ионов в водных рас творах / Е.И. Ахумов // Ж. физ. химии. 1985. Т. 59, № 9.– С. 2375-2376.

40. Рабинович В.А. Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов / В.А. Рабинович // Л.: Химия, 1985.- 173 с.

41. Дракин С.И. Абсолютные значения энтальпий гидратации ионов в водном растворе / С.И. Дракин, О.К. Карлина // Ж. физ. химии. 1985. Т. 59, № 8. – С. 1912-1916.

42. Позин М.Е. Технология минеральных солей / М.Е. Позин // Т.1. Л.: Химия, 1970. – 792 с.

43. Афанасьев В.Н. Числа гидратации и состояние воды в гидратных сферах растворов хлорида и сульфата магния / В.Н. Афанасьев, А.Н. Устинов // Ж. неорган. химии.– 2012.– Т.57, № 8.– С. 1183-1198.

44. Pat. 3312098 (BRD)- Kl. C01 D 5/12. Verfahren zur Herstellung von künstlichen Langbeinit. Neitzel Ulrich, Tesch Gerhard, Zeutgraf Helmut. – 11.10.1984.

45. Dhar J.K. Crystallisation behaviour of the Tsokar lake brine at 750 and 95-1060 using Puga's geothermal energy / Dhar J.K., Mehta S.K., Kumar N. J // Indian Chem. Soc. 1989. V. 66, No. 5 P. 297-300.

46. Здановский А.Б. Политермическое испарение концентрата морской воды при температурах кипения / А.Б. Здановский, Ю.М. Тимошенко // Ж. прикл. химии. 1972. Т.17, № 1. – С. 259-261.

47. А.С. № 1411281 СССР, МКИЗ CO1D 5/00. Способ выделения сульфатных калийномagneзиевых солей из иаточных шенитовых растворов / А.И. Белоус, Л. Солиев, Я.Г. Горощенко и др. // № 4041763/31-26; заявл. 25.12.85; опубл. 21.07.88, Бюл. № 27.

48. Солиев Л. Исследование осадков солей, получаемых при переработке калийных хлоридно-сульфатных руд. / Л. Солиев, Я.Г. Горощенко, Б.И. Луценко, и др. // Компл. использование мин. сырья. 1983. Т.7. – С. 62-65.

49. Солиев Л. Переработка оборотных калийно-магнезиевых солей в производстве бесхлорных калийных удобрений / Л. Солиев, М.А. Горников, Н.М. Патриляк // Химическая технология. 1988. № 2. – С. 20-22.

50. Горбунова Т.В. Рентгенографические исследования водных растворов сульфата магния / Т.В. Горбунова, Г.И. Баталин // Укр. хим. журнал. 1986. Т. 52, № 9. – С. 924-927.

51. Выпарка шенитовых щелоков / О.Д. Кашкаров, Л.М. Пасевьева, М. Нурагдыев, А.Ч. Хошгельдыева // Известия АН Туркм. ССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. н. 1980. № 4. – С. 78-83.

52. Дрогомирецкий П.В. Получение технической соли и очищенного каинита из суспензий после второй стадии выпаривания избыточных растворов / П.В. Дрогомирецкий, О.А. Дрогомирецкая, С.И. Пришляк и др. // 10 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ. г. Черкассы 03.12.86. № 1412-хп.

53. А.С. № 548568 СССР, МКИЗ СО1D 5/00. Способ переработки шенитовых щелоков / П.В. Дрогомирецкий, О.А. Дрогомирецкая, Д.В. Гребенюк и др. // № 2076765/26; заявл. 20.11.74; опубл. 28.02.77, Бюл. № 8.
54. Кореневский С.М. Комплекс полезных ископаемых галогенных формаций / С.М. Кореневский // М.: Недра, 1973. – 300 с.
55. Стренк Ф. Перемешивание и аппараты с мешалками / Ф. Стренк // Пер. с польского Л.: Химия, 1975. – 384 с.
56. Ксензенко В.И. Теоретические основы процессов переработки галургического сырья / В.И. Ксензенко // М.: Химия. 1982 – 328 с.
57. Аксельруд Г.А. Растворение твердых веществ / Г.А. Аксельруд, А.Д. Молчанов // М.: Химия, 1977. – 272 с.
58. Хамский Е.В. Кристаллизация в химической промышленности / Е.В. Хамский // М.: Химия, 1979. – 344 с.
59. Каражанов Н.А. Основы кинетики растворения солей / Н.А. Каражанов // Алма-Ата, Наука Казахской ССР. 1989. – 192 с.
60. Галургия. Теория и практика. Под ред. И.Д. Соколова. Л.: Химия, 1983. – 368 с.
61. Шервуд Т. Массопередача. Пер. с английского / Т. Шервуд, Р. Пиффорд, Ч. Уилки // М.: Химия, 1982. – 696 с.
62. Справочник по растворимости солевых систем. Т. II – 1. Под ред. А.Д. Пельша. Л.: Химия 1975. – 552 с.
63. Справочник по растворимости солевых систем. Т. II – 2. Под ред. А.Д. Пельша. Л.: Химия 1975. – С. 552-1064.
64. Коробкова Е.В. Растворимость солевых водных систем / Е.В. Коробкова // Труды ВНИИГ. Вып. 74. Л.: ВНИИГ. 1987. – С. 127-145.
65. Горощенко Я.Г. Основное направление в методологии физико-химического анализа сложных и многокомпонентных систем / Я.Г. Горощенко, Л. Солиев // Ж. неорган. химии. 1987. Т. 32, № 7. – С. 1676-1681.

66. Петренко С.В. Система Na^+ , K^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} - H_2O при температурах до 140 °С / С.В. Петренко, В.М. Валяшко, Г. Цигенбалг // Ж. неорганич. химии. – 1992. – Т.37, № 9. – С. 2111-2120.
67. Солиев Л. Фазовые равновесия в системе Na^+ , K^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} – H_2O при 25 °С / Л. Солиев // Укр. хим. ж. – 1990. – Т. 56, № 7. – С. 688-692.
68. Солиев Л. Фазовые равновесия в системе Na^+ , K^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} – H_2O при 55 °С / Л. Солиев // Укр. хим. ж. – 1988. – Т. 54, № 2. – С. 121-124.
69. Ziegenbalg G. Ein beitrage zu den Fest-Flüssigs Phasengleichgewichten des quinären Systems der oceanischen Salze / G- Ziegenbalg, H.-H Emons, T. Fanghänel // Kali und Steinsalz. – 1991. – B. 10, h. 11. – S. 366-376.
70. Harvie C.E. The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na^+ , K^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} – H_2O system from zero to high concentration at 25 °С / C.E. Harvie, J.H. Weare // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1980. – V. 44, No. 7.
71. Autenrith H. Das sechskomponenten System Na^+ , K^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} – H_2O bei 90 °c und seine Anwendung auf Schlammprobleme der Kalisalzverarbeitung / H. Autenrith, G. Braune // Kali und Steinsalz. – 1959. – B. 2, Nr. 12. – S. 395-405.
72. Rowe J.J. The quinary reciprocal salt system Na^+ , K^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} – H_2O a review of the literature with new data / J.J. Rowe, G.W. Morey, C.S. Zen // Geol. Surv. Profess. Pap. 1972. – No. 741. 37 pp.
73. Ziegenbalg G- Ein Beitrag zu den Fest-Flüssig-Phasengleichgewichten des quinären Systems der ozeanischen Salze G- Ziegenbalg, H.-H- Emons, T. Fanghänel // Kali und Steinsalz – 1991. B. 10, H. 11 – S. 366-376.
74. Позин М.Е. Физико-химические основы неорганической технологии / М.Е. Позин, Р.Ю. Зинюк // Л.: Химия 1985 – 384 с.
75. Кумок В.Н. Аддитивное представление энтропий растворения и образования «ионных» соединений / В.Н. Кумок, О.М. Кулешова // Ж. физ. химии. 1985. Т. 59, № 2. – С. 318- 321.

76. Мураева О.А. Прогнозирование свойств пересыщенных водных растворов солей / О.А. Мураева, В.Д. Евтушенко, В.М. Кошкин // Хим. технология. 1985, № 6. – С. 25-27.

77. Колкер А.Р. Математическое моделирование термодинамических свойств водно-солевых систем. II. Расчет гидратных чисел солей в бинарных растворах / А.Р. Колкер // Ж. физ. химии. – 1988. – Т. 62, № 1. – С. 36-38.

78. Чарыков Н.А. Термодинамический расчет теплот растворения твердых фаз в растворах электролитов на примере системы $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ при температуре 273-373 К / Н.А. Чарыков, С.А. Назаров, Л.В. Пучков и др. // Ж. прикл. химии. 1992. Т. 65, № 2. – С. 241-249.

79. Здановский А.Б. Методика расчетов извлечения солей из каспийской воды в заводском и бассейновом хозяйстве / А.Б. Здановский // Ж. прикл. химии 1996. Т. 69, № 9. – С. 1427-1431.

80. Здановский А.Б. Коэффициенты высаливания (всаливания) в трехкомпонентных растворах солей при 0 °С / А.Б. Здановский // Ж. неорган. химии. 1987. Т.32. №. 9. – С. 2327-2329

81. Ulrich J. Einfluß von MgCl_2 auf das Kristallwachstum von NaCl und KCl aus wäßrigen Lösungen J. Ulrich, A. König. Chem. Ind. Techn. 1991. B. 63. Nr. 1. S. 55-56.

82. Зелинман А.Н. Теория гидромеханических процессов / А.Н. Зелинман, Г.Н. Вальдман // М: Металлургия. 1975. – 504 с.

83. Chema M'barek Ben. Exploration systematique de la cinetique de rehydratation d'un sel renversible. II. Essai de generalization des lois cinetiques. Chema M'barek Ben, Lullemant M., Bertrand G. Thermochim acta. 1986/ V. 108. P. 289-303.

84. Барре Н. Кинетика гетерогенных процессов / Н. Барре // Пер. с французского М.: Мир, 1976. – 399 с.

85. Гребенюк Д.В. Исследование процесса гидратации лангбейнита в растворах природных солей / Д.В. Гребенюк, Н.П. Опанасик, Н.Н. Подобайло и др. // Ж. прикл. химии. 1985. Т. 58, № 9. – С. 2118-2120.

86. Гребенюк Д.В. Исследование гидратации природного лангбейнита в условиях низких температур / Гребенюк Д.В., Опанасик Н.П., Козельский Р.П. и др. // Ж. прикл. химии. 1982. Т. 55, № 6. – С. 1407-1408.

87. Nyvlt J. Effect of the rate of stirring on crystal size in precipitating or salting –out systems / J. Nyvlt, S. Zacek // Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1986. V. No. 8. – P. 1609-1617.

88. König A. Untersuchungen zur Kristallisationskinetik leichtlöslicher Salze bei hohen übersättigungen / A. König, H. Emons // Freiburger Forschungshefte. 1988. Nr. 776. – S. 113-124.

89. Федоров С.П. К теории массовой кристаллизации из растворов / С.П. Федоров, О.Ф. Московец, В.С. Варламова // Ж. физ. химии. 1987. Т.61, № 2. – С. 385-389.

90. Akal M.M. Secondary nucleation rate of sodium chloride under differenz stirring conditions / M.M. Akal, Z.A. Ebrahim, M.N. Nassar // J. Cryst. Growth. 1986. V. 78, No. 3. – P. 528-532.

91. Врагов А.П. К расчету оптимальных параметров процесса массообмена при кристаллизации солей из растворов / А.П. Врагов // Ж. прикл. химии. 1988. Т. 61, № 4. – С. 794-799.

92. Freiin R. Zur Kenntnis der Magnesiumsulfathydrate und der Effloreszenzen des Kieserits von Hartsalzen / R. Freiin, R. Kühn // Kali und Steinsalz. – 1967. В. 4. Н. 10. – S 326-340.

93. Кузнецова Е.М. Описание активности воды в растворах сильных электролитов любого валентного типа / Кузнецова Е.М., Данар Г.М. // Ж. физ. химии. 1986. Т.60, № 2. – С. 494-495.

94. Колкер А.Р. Математическое моделирование термодинамических свойств водно-солевых систем. I. Расчет концентрационной зависимости активности воды в бинарных системах / А.Р. Колкер // Ж. физ. химии. – 1988. – Т. 62, № 1. – С. 30-35.

95. Каражанов Н.А. Исследование скоростей растворения и растворимости минералов борнокалийной руды в растворах солей / Н.А.

Каражанов, Г.П. Косенко, С.К. Сарсенов и др. // Тр. ин-та хим. наук АН КазССР. 1981. Т. 54. – С. 64-80.

96. Кондратьев В.Н. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону/ Л.В. Гурвич, Г.В. Карачевцев, В.Н. Кондратьев, Ю.А. Лебедев, В.А. Медведев, В.К. Потапов, Ю.С. Ходеев. М.: Наука, 1974. – 154с.

97. Горбунова Т.В. Рентгенографическое исследование водных растворов сульфата магния / Т.В. Горбунова, Г.И. Баталин // Укр. хим. ж. 1986. Т. 52, № 9. – С. 924-927.

98. Булгаков О.В. Определение чисел гидратации сильных электролитов по плотности их растворов / О.В. Булгаков, В.Н. Андреев // Ж. физ. химии 1987. Т. 61, № 2. – С. 377-379.

99. А.С. № 960123 СССР, МКИЗ СО1D 3/08, СО1D 5/00. Способ выделения поваренной соли и каинита из шенитовых щелоков / Л.И. Нестор, И.М. Савчак, А.Б. Мазуркевич и др. // № 32355370/23-26 заявл. 17.11.80; опубл. 23.09.82, Бюл. № 35.

100. А.С. № 1002242 СССР, МКИЗ СО1D 5/00. Способ получения каинита из шенитового раствора / Н.В. Хабер, А.Б. Мазуркевич, Ю.Н. Лунькова и др. // № 3361296/23-26; заявл. 08.10.81; опубл. 07.03.83, Бюл. № 9.

101. Pat. Nr. 244746 DDR C05D 100 Verfahren zur Verarbeitung polymineralischer Hartsalze / G. Döring, H. Scherzberg, W. Ulrich u.a. // 24.12.85 – 15.04.87.

102. Beck R. Untersuchungen ausgewählten Isothermen des quinären Systems Na^+ , K^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} – H_2O im Bereich der Natrium Carnallit Sättigung / R. Beck, H. Emons, H. Holldorf // Freiburger Forschungshefte. A 628. 1981. – S. 7-17.

103. Окрепкий І.М. Регулююча роль складу розчинника при переробці полі мінеральних калійних руд / І.М. Окрепкий, Б.М. Яремчук // Хім. пром.-сть України. 1999. № 6. – С. 16-21.

104. Пасевьева Л.М. Растворимость при 40°C каинита в четверной взаимной системе хлоридов и сульфатов магния и калия / Л.М. Пасевьева, М. Нурагдыев, О.Д. Кашкаров // Изв. АН Туркм. ССР. Сер. физ.-тех., хим. и геол. н. 1977. № 6. – С. 87-92.

105. Здановский А.Б. Коэффициенты высаливания (всаливания) в трехкомпонентных растворах электролитов / А.Б. Здановский // Ж. неорган. химии. 1978. Т.23. №. 11. – С. 3078-3083.

106. Ковалишин И.И. Уточнение степени растворения лангбейнита при переработке полиминеральных руд на КХМК / И.И. Ковалишин, Д.В. Гребенюк, И.М. Окрепкий и др. // Труды ВНИИГ, вып. 74, 1975. – С. 75-78.

107. А.С. № 1096217 СССР, МКИЗ СО1D 5/12. Способ получения шенита / Б.Н. Яремчук, Р.П. Козельский, С.Т. Вовк и др. // № 3519586/23-26; заявл. 20.08.82; опубл. 07.06.84, Бюл. № 21.

108. А.С. № 939385 СССР, МКИЗ СО1D 5/00. Способ переработки калийсодержащих полиминеральных руд / Я.Г. Горощенко, Л. Солиев, Л.Т. Савченко и др. // № 2970166/23-26; заявл. 18.06.80; опубл. 30.06.82, Бюл. № 24.

109. Иванченко Л.В. Технологія комплексного перероблення полімінеральних руд Прикарпаття методом сульфатного вилуговування / Л.В. Иванченко // автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.01 «Технологія неорган. речовин».- Дніпропетровськ, 2013. – 26с.

110. А.С. № 808366 СССР, МКИЗ СО1D 5/12. Способ получения шенита из полиминеральных калийных руд / В.М. Ковзель, Г.П. Баранов, В.А. Постников и др. // № 2679402/23-26; заявл. 03.10.78; опубл. 28.02.1981, Бюл. № 8.

111. А.С. № 1011520 СССР, МКИЗ СО1D 5/12. Способ получения шенита / Я.Г. Горощенко, Л.С. Солиев, В.Л. Марданенко и др. // № 3248895/23-26; заявл. 30.12. 85 ; опубл. 15.04.83, Бюл. № 14.

112. А.С. № 941288 СССР, МКИЗ СО1D 5/08. Способ получения калийно-магниевого шенита / Я.Г. Горощенко, Л. Солиев, Я.Г.,

В.К. Марданенко и др. // № 2872581/23-26; заявл. 18.01.80 ; опубл. 07.07.82, Бюл. № 25.

113. Костів І.Ю. Дослідження технології виділення каїніту із розчинів переробки полімінеральних калійних руд / І.Ю. Костів // Хім. пром.-сть України. – 1995. – № 2. – С. 50-56.

114. Горощенко Я.Г. О кристаллизации калиймагниевого шенита из хлоридмагниевого растворов / Я.Г. Горощенко, Л. Солиев, В.К. Марданенко, Л.А. Борисенко // Ж. прикл. химии. 1982. № 10. – С. 2393.

115. Костив И.Ю. Кинетика реакции конверсии природного лангбейнита с раствором хлорида магния / И.Ю. Костив, В.Т. Яворский, Т.В. Мазур // Ж. прикл. химии. – 2001. – Т.74, № 5. – С. 705-708.

116. Костів І.Ю. Новий підхід до проблеми хлоридмагнієвих відходів переробки полі мінеральних калійних руд / І.Ю. Костів // Хім. пром.-сть України. – 1995. – № 5. – С. 47-51.

117. Хацевич О.М. Переробка полімінеральних калійних руд Прикарпаття з конверсією лангбейніту в каїніт / О.М. Хацевич, І.Ю. Костів // Вісник Черкаського державного технол. ун-ту. – 2005. – № 3. – С. 145-148.

118. Карпец М.В. Исследование процесса конверсии лангбейнитовой суспензии в шенит / М.В. Карпец, И.Ю. Костив // Ж. прикл. химии. – 2008. – Т. 81, № 6. – С. 904-907.

119. Карпец М.В. Кинетика процесса конверсии лангбейнита в шенит в насыщенном растворе / М.В. Карпец, И.Ю. Костив // Ж. прикл. химии. – 2008. – Т. 81, № 5. – С. 705-708.

120. Карпець М.В. Полімінеральні калійні руди Прикарпаття. Перероблення з розчиненням у воді / М.В. Карпець, І.Ю. Костів // Хім. пром.-сть України. – 2007. – № 2. – С. 29-32.

121. Карпець М.В. Дослідження процесу конверсії каїнітової суспензії в лангбейнітову / М.В. Карпець, І.Ю. Костів // Вісник Черкаського державного технол. ун-ту. – 2007. – № 3-4. – С. 204-207.

122. Пат. № 84351. МКВ C01D 5/00, C01D 3/00, C01F 5/00. Спосіб одержання шеніту із полімінеральної калійної руди / І.Ю. Костів, М.В. Карпець, М.В. Хабер. Заявл.№ а 2007 00407 15.01.07; опубл. 10.10.08. Бюл. № 19.

123. Технологическая схема переработки полиминеральных калийных руд Стебниковского месторождения с получением бесхлорных удобрений / Д.В. Гребенюк и др. // Матер. отр. конф. Калушского филиала ВНИИГ. Калуш, 6-7 апреля 1989 г., С. 28-35. Деп. В ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы 06.12.89 № 983-хп-89.

124. Гребенюк Д.В. Переработка лангбейнитовых руд с целью получения бесхлорных калийных удобрений: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.01 «Технологія неорган. речовин» / Д.В. Гребенюк // Минск, 1986. – 18 с.

125. А.С. № 1096216 СССР, МКИЗ СО1D 5/00. Способ выщелачивания соединений калия и магния из лангбейнитовых руд / Д.В. Гребенюк, И.И. Ковалишин, Р.А. Марусяк и др. // № 3478690/23-26; заявл. 02.08.82; опубл. 07.06.84, Бюл. № 21.

126. Яремчук Б.М. Техніко-економічний аналіз деяких основних технологічних схем переробки полімінеральних калійних руд Прикарпаття / Б.М. Яремчук, Д.В. Гребенюк // Хімічна промисловість України, 2001, № 1. – С. 62-68.

127. Грабовенко В.А. Производство безхлорных калийных удобрений / В.А. Грабовенко // Л.: Химия, 1980. – 256 с.

128. А.С. № 1574536 СССР, МКИЗ СО1D 1/04, СО1D 5/00. Способ получения сульфатного калийно-магниевого удобрения / Н.И. Блаживский, И.Ю. Костив. В.Т. Яворский // № 4348962/31-26; заявл. 02.11.87; опубл. 30.06.90, Бюл. № 24.

129. Яворский В.Т. Переработка растворов хвостохранилищ калийных производств Прикарпаття в кондиционные продукты / В.Т. Яворский, Т.В.

Перекупко, К.И. Блаживский и др. // Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2012. № 5. – С. 71-73.

130. Пат. 75809 Україна МКВ6 C01D 5/00; C01F 5/00; C01D 1/00. Спосіб переробки полімінеральної калійної руди / І.Ю. Костів, М.В. Хабер, О.М. Хацевич // № 20040907612; заявл. 2009.2004; опубл. 15.05.2008. Бюл. № 5.

131. Кашкаров О.Д., Технология калийных удобрений / О.Д. Кашкаров, И.Д. Соколов // Л.: Химия. 1978.– 248 с.

132. Pat. Nr. 244966 DDR C01D 5 00 Verfahren zur doppelten Umsetzung von Kaliumchlorid und Magnesiumsulfat / H. Scherzberg, G. Döring, H. Georgi // u.a. 23.12.85 22.04.87.

133. Pat. Nr. 156255 DDR C01 D 512. Verfahren zur Herstellung von Kaliumsulfat / H. Scherzberg, H. Busch, K. Weissenborn // 12.02.81 No 2275713; 11.08.82.

134. А.С. № 608762 СССР, МКИЗ C01D 5/06. Способ растворения полиминеральной хлоридно-сульфатной калийной руды // О.Д. Лях, Л.В. Писарев, А.П. Рубель // № 2033803/23-26; заявл. 17.06.74; опубл. 30.05.1978, Бюл. № 20.

135. Костив.И.Ю. Исследование процесса выпаривания растворов в системе K^+ , Mg^{2+} , $Na^+//Cl^-$, $SO_4^{2-} - H_2O$ при температуре 50 – 110 °С / И.Ю. Костив // Ж. прикл. химии. 1990, Т. 63, № 1. С. 3 – 8.

136. Окрепкий И.М. Получение шенита из гидратированных полиминеральных калийных руд с повышенным соотношением $KCl / MgSO_4$ / И.М. Окрепкий, З.М. Кучера, Н.Н. Подобайло // Исслед. в области технол. добычи и перераб. калийных руд Прикарпатья. Калуш. 1985. С. 55-63. Деп. в ОНИИТЕХИМ, г. Черкасы. 18.12.85. № 1177-хп.

137. Солиев Л. Исследование условий кристаллизации сульфатных калийных солей из хлоридно-сульфатных растворов / Л. Солиев, Я.Г. Горощенко // Хим. технология. – 1982. – №3. – С. 17-19.

138. Солиев Л. Исследование осаждения сульфатных калийно-магниевых солей из многокомпонентных растворов / Л. Солиев, Я.Г.

Горощенко, М.А. Горникова, Н.М. Патриляк // Ж. прикл. химии. – 1990. – Т.63, № 7. – С. 1579-1581.

139. Сердюк В.В. Влияние ионов на скорость растворения солей / В.В. Сердюк, А.М. Сазонов, А.Б. Порай-Кошиц // Ж. физ. химии. – 1978. – Т.52, № 11. – С. 2919-2921.

140. А.С. № 1608118 (СССР), Кл. C01 D 5/12. Способ получения шенита / С.Т. Вовк, Д.В. Гребенюк, В.И. Давыбида и др. // №43997883/23-26 Оpubл. 29.03.88. Б.И. № 43.

141.Ерайзер Л.М. Безвідхідна переробка калійних руд Прикарпаття та утилізація відходів / Л.М. Ерайзер, Л.В. Іванченко // Сучасні проблеми нано-енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій. Тези доп. Міжнар. наук.-техн. конф. 27-29 травня 1020 р. Харків. НТУ «ХПІ» Харків 2010. – С. 282-284.

142. А.С. № 579223 СССР, МКИЗ СО1D 5/00. Способ переработки полиминеральных калийных руд /А.Б. Мазуркевич, И.В. Жаровский, О.Н. Романенко и др. // № 2034207; заявл. 11.06.74; опубл. 05.11.1977, бюл. № 41.

143. Данилов В.П. Растворимость шенита в системе $2\text{KCl} + \text{MgSO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2 - [\text{H}_2\text{O} + 20 \% \text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ при 25 °С / В.П. Данилов, В.Т. Орлова, Н.А. Буйневич, Е.А. Фролов // Ж. неорган. химии. – 199.- Т.44, « 5. – С. 815-816.

144. Кичинова А.Г. Исследование растворимости сульфатов и хлоридов калия и натрия в четверных системах / А.Г Кичинова, Д.А. Акыев. Изв. АН Туркм // ССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. н. 1980. № 6. – С. 81-86.

145. А.С. № 808365 СССР, МКИЗ СО1D 5/08. Способ получения сульфата калия / Д.А. Акыев, М.Н. Набиев, А.Г. Кичикова и др. // № 2673851/23-26; заявл. 10.10.78; опубл. 28.02.81.

146. Кичинова А.Г. Исследование конверсии мирабилита и хлористого калия в водно-аммиачной среде / А.Г. Кичинова, Д.А. Акыев, Т.Д. Агакишиев // Изв. АН Туркм. ССР. Сер. физ.- техн., хим. и геол. н. 1986. № 2. – С. 51-55.

147. Hellmold V. Verfahren von Natriumsulfat / Hellmold V., Kau H., Münster G. Scheiitz W.- Chem.-Ing.-Techn.1989. B.61.H.12. S. 933-940.
148. Jönsson S. Diskussion der Na_2SO_4 – kristallisation aus verschiedenen Ausgangslösungen und unter Einsatz von unterschiedlichen Kristallisatoren und Verfahren / S. Jönsson // Freiburger Forschungshefte. 1999. A 863. – S. 104-112.
149. Юнусова З. Получение сульфатно-калийных удобрений из природного тенардита и хлористого калия методом конверсии / З. Юнусова, М. Давранов, К. Ногоев и др. // Язв. АН кирг. ССР. Хим. технол. и биол. науки. 1989. № 3. – С. 42-45.
150. Соколовский А.А. применение равновесных диаграмм растворимости в технологии минеральных солей / А.А. Соколовский, Е.Л. Яхонтова // М.: Химия, 1982. – 264 с.
151. Шихеева Л.В. Влияние временных факторов и количества галита на процесс извлечения Na_2SO_4 из раствора методом высаливания / Л.В.Шихеева, Л.В.Макарова // Ж. прикл. химии. 1979. Т. 52, № 12. – С. 2655-2659.
152. Сульфат натрия: обзор мирового производства. Евразийский химический рынок. – 2009, № 5 (53). – С. 60-67.
153. Валюжинич Р.Н. Сульфат натрия. Производство и потребление продукта в странах мира / Р.Н. Валюжинич, Р.М. Черкасова // Харьков, 1990. – 48 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы 17.04.90 № 308-хп 90.
154. Scherzberg H. Neues Verfahrens-und Apparatkonzept zur Herstellung von Kaliumsulfat aus Natriumsulfat Scherzberg, Schmitz R, Wohlk W. Chemische Technik BRD. 1991- 20, № 6. S. 41-42,44,46,48.
155. Pat. 273427 DDR C01 D 5/00 Verfahren zur Erhöhung Wertstoffausbeute bei der Glaseritkristallisation / H. Scherzberg_ G. Döring, K. Behme u.a. // 28.06-88, Nr. 3172325; 15.11.89.
156. Pat. No 4533536 USA. C01D 5/06, C01B17/96,C01F 5/34. Process for the manufacture of potassium sulphate by treating solutions containing magnesium chloride and potassium chloride / M. Bichara, E. Wendling, m. Bodu. // 11.03.82 – 16.09.83. – № 4.

157. Neitzel U. Neue Verfahren und Proekte zur Herstellung von K_2SO_4 / U. Neutzel // Kali und Steinsalz- 1986. B. 9, H.8. – S. 257-261.
158. Pat. No 2583412 France. C05D 1/04, C01D 5/12. Procédé de preparation de sulfate de potasse par voie humide a partir de carnallite et d'un derive sulfate choisi parmi le sulfate de sodium et d'epsomite / M. Bichara, J.P. Koensgen, R. Zurbach. – 17.06.85-19.12.86.
159. Mazzarotta B. Crystallisation of potassium sulphate from glaserite / B. Mazzarotta // Cryst. Res. and Technol. 1989. V. 24, No. 5. – P. 503-515.
160. Drissen A. Salt and other naturally occurring sodium compounds/ A. Drissen // Australl. Miner. Ind. Annu. Rev. Canberra, 1988. P. 210-214.
161. Методы анализа рассолов и солей / Под ред.. Ю.В. Морачевского и Е.. Петровой. М.-Л.: Химия, 1964. – 404 с.
162. Кашкаров О.Д. Технология калийных удобрений / О.Д. Кашкаров, И.Д. Соколов //Л.: Химия, 1978. – 248 с.
163. Лазаренко.Є.К. Курс мінералогії Ч.2. Опис мінералів / Є.К. Лазаренко // Львів, 1959. – 656 с.
- 164.Викторов М.М. Графические расчеты в технологи неорганических веществ / М.М. Викторов //Л.: Химия, 1972. – 464 с.
165. Здановський А.Б. Справочник експериментальних даних по розчинимості багатокомпонентних водно-солевих систем / А.Б. Здановський, Е.І. Ляховська, Р.Э. Шлеймович // Гос. изд. хим. л-ри, Т. 11., 1954. – С. 673-1272.
166. М.Х. Карапетьянц. Общая и неорганическая химия / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин // М.: Химия. – 1981.-632 с.
167. Герасимов Я.И. Курс физической химии. Т.1. / Я.И Герасимов, В.П. Древинг, Е.Н. Еремин и др. Под ред Я.И. Герасимова // М.: Химия, 1970. – 592 с.
168. Лидин Р.А. Справочник по неорганической химии / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко // М.: Химия. – 1987. – 320 с.

169. Верягин У.д. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник / У.Д. Верягин, В.П. Маширев, Н.Г. Рязцев и др. // М.: 1965. – 460 с.

170. Гурвич Л.В. энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Л.В. Гурвич, Г.В. Карачевцев, В.Н. Кондратьев и др. // М: Наука, 1974. – 154с.

171. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К. П. Мищенко, А.А. Равделя. Л.: Химия, 1974. – 200с.

172. Лунькова Ю.Н. Производство концентрированных калийных удобрений из полиминеральных руд / Ю.Н. Лунькова, Н.В. Хабер // Киев, Техника. 1980 – 158 с.

173. Хацевич О.М. Технологія перероблення полімінеральної калійної руди з конверсією важкорозчинних мінералів у каїніт. Дис. канд. тех. наук. Львів 2007. – С. 20.

174. Костив И.Ю. О методике исследования кинетики растворения природного лангбейнита / И.Ю. Костив, Н.И. Блаживский, В.Т. Яворский // Львов. Политехн. Ин-т, Львов, 1984, 11 с, ил. – Рук. Деп. В УкрНИИТИ 26.02.85, № 424 Ук-85 Деп.

175. Brdicka R. Grundlagen der physikalischen Chemie / R. Brdicka // Berlin-VEB deutscher Verlag der Wissenschaften- 1971. – 1048s.

176. Яворський В.Т. Загальна хімічна технологія / В.Т. Яворський, Т.В. Перекупко, З.О. Знак, Л.В. Савчук // Видавництво Львівської політехніки, Львів. 2014. – 538с.

177. Походенко Л.А. Исследование процесса вторичного солеобразования при растворении полиминеральной калийной руды в оборотных растворах / Л.А. Походенко, И.Ю. Костив, И.М. Окрепкий // В кн.: Химия и хим. технол. Вестник Львов. политехнического ин-та № 111. Львов. 1977, С. 76-79.

178. Артус М.І. Дослідження реакцій конверсії хлоридних калійних і калійно-магнієвих мінералів із натрій сульфатом / М.І. Артус, І.Ю. Костів //

Вісник Прикарпатського національного університету ім. В. Стефаника – 2011. – Серія Хімія, Випуск 11. – С. 77-81.

179. Костів І.Ю. Полімінеральні калійні руди Прикарпаття. Перероблення з гідратацією лангбейніту і конверсією хлоридних калійних мінералів із мірабілітом у шеніт/ І.Ю. Костів, М.І. Артус // Хімічна промисловість України – 2011. № 5(106). – С.17-25.

180. Артус М.І. Реакція конверсії поверхні природного лангбейніту з натрій сульфатом і калій хлоридом у шеніт / М.І. Артус, І.Ю. Костів // Фізика і хімія твердого тіла – 2013. – Т. 14, №1. – С. 136-136.

181. Артус М.І. Дослідження процесу конверсії натрій сульфату, калій і магній хлориду в середовищі шенітового розчину / М.І. Артус // Хімічна промисловість України – 2013. – №6(119). – С. 3-7.

182. Артус М.І. Безхлорний шеніт. Перероблення полімінеральних калійних руд шляхом конверсії хлоридних калійних і калійно-магнієвих мінералів із натрій сульфатом / М.І. Артус, І.Ю. Костів // Хімічна промисловість України – 2014. – №2(121). – С. 53-57.

183. Artus M. Kinetics of Langbeinite Conversion into Schenite in the Presence of Mirabilite, Sylvine and Water / M. Artus, I.Kostiv // Chemistry and Chemical Technology – 2014. – Vol. 8, No. 4. – P. 455 – 459.

184. Пат. 106926 Україна, МПК (2014.01) C01F 5/40 (2006.01) C01D 5/00. Спосіб одержання шеніту з полімінеральної калійної руди / М.І. Артус, І.Ю. Костів // № а 2013 02010; Заявл. 18.02.2013; Опубл. 27.10.2014, Бюл. № 20.

185. Артус М. І. Полімінеральні калійно-магнієві руди. Розчинення конвертованої з мірабілітом руди у оборотних шенітових розчинах / М.І. Артус, І.Ю. Костів // Хімічна промисловість України – 2014. – №6(125).– С. 39 – 43.

186. Kostiv I.Y. Processing polymineral potassium ore from the conversion of potassium chloride and potassium-magnesium minerals with sodium sulfate /

I.Y. Kostiv, M.I. Artus // XVII International Salt Symposium «Quo Vadis Sal». – Krakow – Wieliczka, 2012. – P. 75-78.

187. Artus M.I. Study of Kinetic Dependencies of Conversion Process of Natural Surfaces Langbeinite With Sodium Sulfate and Potassium Chloride in Shenite / M.I. Artus, I.Y. Kostiv // XIV International Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. – Ivano-Frankivsk, 2013. – P. 523.

188. Костів І.Ю. Дослідження процесу конверсії природного лангбейніту з натрій сульфатом і калій сульфатом у шеніт / І.Ю. Костів, М.І. Артус // VI Міжнародна науково-технічна конференція «Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем». – Збірник наукових праць Т.1. – Одеса, 2013. – С. 139-140.

189. Артус М.І. Перероблення полімінеральних калійно-магнієвих руд конверсією з природним мірабілітом / М.І. Артус, І.Ю. Костів // V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. – Київ, 9-11 квітня 2014.

190. Артус М.І. Безхлоридне калійне добриво. Технологія конверсії мірабіліту з калій хлоридом у хлоридмагнієвому розчині / О.М. Хацевич, М.І. Артус, І.Ю. Костів // Хімічна промисловість України – 2015. – №3(128). – С. 37 – 42.

191. Artus M. Conversion of Langbeinite and Kieserite in Schoenite With Mirabilite and Sylvite in Water and Schoenite Solution / M. Artus, I. Kostiv // J. Chem. Eng. Process. Technol. 2015 Volume 6, Issue 2.

192. Артус М.І. Технологія безхлоридного добрива з конверсією калійно-магнієвих мінералів із натрій сульфатом // VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології». – Збірник наукових праць Т.1. – Дніпропетровськ 27-29 квітня 2015. – С. 169.

Додаток А

Таблиця А.1 – Результати дослідження процесу конверсії натрій сульфату, калію хлориду і магнію хлориду в середовищі шенітового розчину за температури 323К

Час, хв	Склад рідких фаз, мас. %						
	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O
10	2,27	4,42	0,05	4,15	14,02	10,04	65,05
20	2,26	4,41	0,10	4,07	13,43	10,76	64,97
30	2,27	4,37	0,08	4,10	13,12	11,04	65,02
після додавання калію хлориду							
40	5,37	4,18	0,08	3,35	14,95	10,06	62,01
50	5,47	3,85	0,05	3,35	16,56	6,62	64,10
60	5,39	3,84	0,05	3,21	16,79	5,89	64,83
Склад твердих фаз, мас. %							
10	0,03	0,49	0,03	33,82	35,29	24,90	5,44
20	0,22	0,86	0,02	32,03	40,92	15,22	10,73
30	0,24	1,37	0,03	28,94	41,98	9,39	18,05
після додавання калію хлориду							
40	21,91	1,33	0,02	16,54	42,45	9,29	8,46
50	15,45	3,56	0,02	11,79	26,11	22,37	20,70
60	15,38	3,82	0,03	11,01	24,35	24,08	21,33

Додаток А

Таблиця А.2 – Результати дослідження процесу конверсії натрію сульфату, калію хлориду і магнію хлориду в середовищі шенітового розчину за температури 333 К

Час, хв	Склад рідких фаз, мас. %						
	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O
10	2,35	4,36	0,05	4,36	13,85	10,59	64,44
20	2,36	4,37	0,07	4,45	13,52	11,32	63,09
30	2,34	4,33	0,04	4,55	13,42	11,41	63,91
після додавання калію хлориду							
40	6,12	3,85	0,05	3,66	15,76	9,17	61,39
50	6,31	3,78	0,11	3,41	17,49	6,39	62,51
60	5,94	3,78	0,06	3,37	17,27	6,03	63,55
Склад твердих фаз, мас. %							
10	0,66	0,49	0,08	35,49	36,60	23,44	0,24
20	0,83	0,49	0,05	35,63	52,14	6,89	3,97
30	0,27	0,43	0,10	35,96	54,61	3,44	5,19
після додавання калію хлориду							
40	16,35	2,53	0,22	14,57	32,88	16,52	16,93
50	14,80	3,70	0,09	12,66	25,12	25,44	18,19
60	14,51	3,74	0,13	10,97	23,40	24,15	23,10

Додаток А

Таблиця А.3 – Результати дослідження процесу конверсії натрію сульфату, калію хлориду і магнію хлориду в середовищі шенітового розчину за температури 343К

Час, хв	Склад рідких фаз, мас. %						
	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O
10	2,41	4,26	0,16	4,47	13,55	11,17	63,98
20	2,33	4,30	0,16	4,49	13,52	11,31	63,89
30	2,43	4,28	0,18	4,52	13,56	11,41	63,62
після додавання калію хлориду							
40	6,58	3,94	0,26	3,35	15,48	10,30	60,09
50	6,58	3,63	0,38	3,38	17,35	6,91	61,77
60	6,57	3,82	0,40	3,00	17,51	6,68	62,02
Склад твердих фаз, мас. %							
10	0,80	1,46	0,020	27,85	41,28	9,52	18,89
20	0,22	0,30	0,50	36,40	54,66	4,67	3,25
30	0,13	0,55	0,13	35,90	55,75	2,12	5,42
після додавання калію хлориду							
40	16,17	1,18	0,28	1,19	14,73	7,21	59,24
50	12,47	3,66	0,12	2,54	8,29	24,16	48,76
60	10,46	3,70	0,15	0,86	7,43	19,56	57,83

Додаток А

Таблиця А.4 – Результати дослідження процесу конверсії натрію сульфату, калію хлориду і магнію хлориду в середовищі шенітового розчину за температури 353К

Час, хв	Склад рідких фаз, мас. %						
	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O
10	2,25	4,36	0,05	4,80	13,94	11,28	63,32
20	2,28	4,32	0,04	4,63	13,54	11,32	63,87
30	2,21	4,34	0,04	4,68	13,56	11,38	63,79
після додавання калію хлориду							
40	7,19	4,15	0,05	3,13	15,83	10,44	59,21
50	6,61	4,03	0,05	3,75	15,91	10,44	59,21
60	6,99	3,95	0,05	3,59	16,56	9,40	59,46
Склад твердих фаз, мас. %							
10	-	1,17	0,20	31,44	47,20	6,86	13,13
20	0,20	0,59	0,14	36,20	56,15	2,49	4,23
30	0,1	0,58	0,16	36,43	56,94	1,81	4,98
після додавання калію хлориду							
40	0,35	0,59	0,11	35,39	55,62	1,64	6,30
50	1,52	0,72	0,08	33,17	52,77	2,73	9,01
60	0,44	2,62	0,20	26,80	37,83	16,12	15,99

Додаток Б

Таблиця Б.1 – Залежність складу рідких фаз після розчинення продуктів конверсії і ступеня конверсії лангбейніту (α) від тривалості процесу за температури 273 К

Час, год.	Час розчинення, хв.	Склад рідких фаз, мас. %							α , %
		K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O	
0	10	2,20	0,19	0,01	1,40	1,97	3,71	90,52	17,64
	15	3,07	0,25	0,01	0,91	1,97	3,99	89,80	
24	10	2,59	0,35	0,01	1,08	1,81	4,40	89,77	12,32
	15	2,79	0,40	0,01	1,04	1,84	4,69	89,24	
48	10	2,68	0,36	0,01	1,12	1,89	4,52	89,43	15,33
	15	30,3	0,46	0,01	1,28	2,11	5,39	87,72	
72	10	2,46	0,37	0,02	1,24	1,75	4,74	89,42	14,79
	15	2,59	0,43	0,02	1,25	1,85	5,06	88,80	
120	10	2,65	0,38	0,01	1,26	1,94	4,80	88,96	15,16
	15	2,79	0,44	0,01	1,15	1,91	5,01	88,70	
168	10	2,63	0,41	0,02	1,12	1,80	4,82	89,19	17,16
	15	2,73	0,45	0,02	1,03	1,74	4,97	89,07	
240	10	2,83	0,42	0,01	1,02	1,79	4,88	89,04	20,07
	15	2,70	0,51	0,01	1,04	1,81	5,08	88,85	
360	10	2,69	0,49	0,01	1,07	1,81	5,04	88,89	23,03
	15	2,81	0,52	0,01	1,05	1,81	5,27	88,53	
480	10	2,83	0,52	0,01	1,07	1,83	5,33	88,41	25,95
	15	2,99	0,55	0,01	1,07	1,83	5,64	87,91	

Додаток Б

Таблиця Б.2 – Залежність складу рідких фаз після розчинення продуктів конверсії і ступеня конверсії лангбейніту (α) від тривалості процесу за температури 293 К

Час, год.	Час розчинення, хв.	Склад рідких фаз, мас. %							α , %
		K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	Cl^-	SO_4^{2-}	H_2O	
0	10	2,20	0,19	0,01	1,40	1,97	3,71	90,52	17,64
	15	3,07	0,25	0,01	0,91	1,97	3,99	89,80	
24	10	2,62	0,35	0,01	1,23	1,85	4,66	89,29	13,25
	15	2,60	0,41	0,01	1,21	1,84	4,85	89,09	
48	10	2,64	0,40	0,01	1,19	1,87	4,77	89,13	16,07
	15	2,64	0,44	0,01	1,25	1,84	5,12	88,71	
72	10	2,63	0,41	0,01	1,25	1,87	4,93	88,91	17,84
	15	2,71	0,47	0,01	1,09	1,90	4,90	88,93	
120	10	2,91	0,46	0,01	1,19	1,94	5,25	88,25	21,47
	15	2,90	0,51	0,01	1,26	1,93	5,59	87,81	
168	10	2,44	0,47	0,01	1,50	1,98	5,35	88,23	21,95
	15	2,87	0,51	0,01	1,31	1,98	5,64	87,67	
240	10	3,03	0,52	0,01	1,31	2,01	5,80	87,32	24,73
	15	2,96	0,52	0,01	1,19	1,90	5,61	87,82	
360	10	2,77	0,50	0,01	1,35	1,95	5,55	87,88	24,77
	15	2,91	0,54	0,01	1,25	1,90	5,74	87,66	
480	10	2,96	0,54	0,01	1,19	1,83	5,77	87,71	28,6
	15	3,07	0,59	0,01	1,18	1,91	5,99	87,26	

Додаток Б

Таблиця Б.3 – Залежність складу рідких фаз після розчинення продуктів конверсії і ступеня конверсії лангбейніту (α) від тривалості процесу за температури 303 К

Час, год.	Час розчинення, хв.	Склад рідких фаз, мас. %							α , %
		K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O	
0	10	2,20	0,19	0,01	1,40	1,97	3,71	90,52	17,64
	15	3,07	0,25	0,01	0,91	1,97	3,99	89,80	
24	10	2,76	0,42	0,01	0,13	1,91	4,83	88,95	17,89
	15	2,86	0,46	0,01	0,16	1,95	5,13	88,44	
48	10	2,83	0,47	0,01	1,07	1,90	4,99	88,72	21,69
	15	2,86	0,50	0,01	1,11	1,93	5,24	88,35	
72	10	2,81	0,50	0,01	1,17	1,87	5,38	88,25	25,27
	15	2,80	0,55	0,01	1,24	1,88	5,69	87,83	
120	10	2,82	0,54	0,01	1,23	1,90	5,60	87,89	27,80
	15	2,86	0,57	0,01	1,19	1,84	5,79	87,75	
168	10	2,90	0,55	0,02	1,20	1,83	5,82	87,68	29,13
	15	2,95	0,59	0,02	1,20	1,83	6,04	87,38	
240	10	2,80	0,57	0,01	1,19	1,78	5,79	87,87	30,01
	15	2,88	0,60	0,01	1,22	1,79	6,04	87,47	
360	10	2,98	0,58	0,01	1,09	1,78	5,85	87,70	31,72
	15	2,98	0,62	0,01	1,15	1,79	6,12	87,33	
480	10	2,87	0,58	0,02	1,15	1,82	5,80	87,77	31,59
	15	2,90	0,62	0,02	1,18	1,82	6,05	87,41	

Додаток Б

Таблиця Б.4 – Залежність складу рідких фаз після розчинення продуктів конверсії і ступеня конверсії лангбейніту (α) від тривалості процесу за температури 313 К

Час, год.	Час розчинення, хв.	Склад рідких фаз, мас. %							α , %
		K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O	
0	10	2,20	0,19	0,01	1,40	1,97	3,71	90,52	17,64
	15	3,07	0,25	0,01	0,91	1,97	3,99	89,80	
24	10	2,65	0,37	0,02	1,16	1,89	4,65	89,26	14,13
	15	2,77	0,42	0,02	1,11	1,89	4,86	88,94	
48	10	2,75	0,43	0,02	1,20	1,84	5,12	88,65	18,71
	15	2,66	0,47	0,02	1,20	1,85	5,18	88,62	
72	10	2,85	0,47	0,02	1,27	2,00	5,36	88,02	22,38
	15	2,74	0,51	0,02	1,28	1,88	5,56	88,01	
120	10	2,81	0,50	0,03	1,18	1,85	5,45	88,18	24,68
	15	2,83	0,54	0,03	1,20	1,86	5,66	87,88	
168	10	2,86	0,51	0,02	1,24	1,91	5,59	87,88	25,30
	15	2,98	0,54	0,03	1,20	1,90	5,80	87,55	
240	10	2,88	0,52	0,03	1,14	1,83	5,60	87,99	26,69
	15	2,94	0,56	0,03	1,13	1,82	5,81	87,71	
360	10	2,66	0,54	0,03	1,33	1,88	5,71	87,84	27,63
	15	2,93	0,57	0,03	1,17	1,87	5,83	87,59	
480	10	2,75	0,52	0,02	1,20	1,83	5,53	88,15	26,42
	15	2,87	0,56	0,03	1,19	1,84	5,77	87,75	

Додаток Б

Таблиця Б.5 – Залежність складу рідких фаз після розчинення продуктів конверсії і ступеня конверсії лангбейніту (α) від тривалості процесу за температури 323 К

Час, год.	Час розчинення, хв.	Склад рідких фаз, мас. %							α , %
		K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O	
0	10	2,20	0,19	0,01	1,40	1,97	3,71	90,52	17,64
	15	3,07	0,25	0,01	0,91	1,97	3,99	89,80	
24	10	2,46	0,34	0,01	1,27	1,83	4,56	89,46	11,33
	15	2,58	0,38	0,01	1,26	1,78	4,90	89,09	
48	10	2,61	0,43	0,01	1,18	1,81	4,94	89,03	19,07
	15	2,69	0,48	0,01	1,19	1,80	5,22	88,65	
72	10	2,69	0,48	0,01	1,22	1,78	5,33	88,50	20,34
	15	2,70	0,45	0,01	1,42	1,89	5,52	88,01	
120	10	3,00	0,55	0,01	1,25	1,91	5,90	87,39	28,27
	15	2,99	0,57	0,01	1,22	1,87	5,93	87,41	
168	10	2,70	0,59	0,02	1,45	1,99	6,01	87,25	31,25
	15	3,83	0,61	0,02	0,84	1,99	6,21	86,50	
240	10	3,03	0,59	0,02	1,09	1,80	5,89	87,60	31,86
	15	3,07	0,62	0,02	1,14	1,82	6,14	87,21	
360	10	2,99	0,61	0,02	1,19	1,92	6,00	87,28	32,98
	15	3,09	0,62	0,02	1,19	1,87	6,23	86,99	
480	10	3,09	0,60	0,02	1,25	1,89	6,23	86,88	32,88
	15	3,10	0,63	0,02	1,26	1,90	6,32	86,77	

Додаток Б

Таблиця Б.6 – Залежність складу рідких фаз після розчинення продуктів конверсії і ступеня конверсії лангбейніту (α) від тривалості процесу за температури 333 К

Час, год.	Час розчинення, хв.	Склад рідкої фази, мас. %							α , %
		K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O	
0	10	2,20	0,19	0,01	1,40	1,97	3,71	90,52	17,64
	15	3,07	0,25	0,01	0,91	1,97	3,99	89,80	
24	10	2,66	0,28	0,01	1,20	2,05	4,10	89,71	6,23
	15	2,68	0,32	0,01	1,18	1,99	4,35	89,47	
48	10	2,47	0,30	0,01	1,14	1,82	4,16	90,11	8,48
	15	2,54	0,35	0,01	1,12	1,82	4,40	89,77	
72	10	2,59	0,32	0,01	1,17	1,85	4,40	89,66	9,50
	15	2,58	0,36	0,01	1,21	1,85	4,65	89,33	
120	10	2,58	0,32	0,01	1,28	1,90	4,58	87,32	10,05
	15	2,60	0,37	0,01	1,22	1,88	4,67	89,25	
168	10	2,61	0,33	0,02	1,28	1,90	4,68	89,17	11,15
	15	2,73	0,38	0,02	1,24	1,91	4,91	88,81	
240	10	2,58	0,36	0,01	1,25	1,87	4,72	89,20	13,09
	15	2,66	0,40	0,01	1,27	1,93	4,91	88,82	
360	10	2,73	0,39	0,01	1,23	1,94	4,88	88,82	15,48
	15	2,74	0,43	0,02	1,27	1,94	5,13	88,48	
480	10	2,84	0,42	0,02	1,24	2,02	5,04	88,42	16,77
	15	2,92	0,43	0,02	1,23	1,99	5,21	88,20	

Додаток В

Таблиця В.1 – Залежність складу рідких фаз після розчинення продуктів конверсії і ступеня конверсії (α) лангбейніту різного гранулометричного складу від тривалості процесу за температури 303 К

Час, год.	Час розчинення, хв.	Склад рідких фаз, мас. %							α, %
		K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O	
Фракція 1-3 мм									
0	10	2,20	0,19	0,01	1,40	1,97	3,71	90,52	17,64
	15	3,07	0,25	0,01	0,91	1,97	3,99	89,80	
120	10	2,82	0,62	0,09	1,06	1,55	6,26	87,60	46,48
	15	2,81	0,68	0,05	1,07	1,55	6,40	87,43	
240	10	2,96	0,71	0,11	1,01	1,61	6,63	8697	55,20
	15	2,98	0,76	0,06	0,98	1,59	6,71	8692	
Фракція 3-5 мм									
0	10	2,20	0,19	0,01	1,40	1,97	3,71	90,52	17,64
	15	3,07	0,25	0,01	0,91	1,97	3,99	89,80	
120	10	2,82	0,55	0,08	1,06	1,70	5,76	88,01	36,90
	15	2,69	0,57	0,04	1,05	1,66	5,60	88,38	
240	10	2,81	0,68	0,05	0,99	1,54	6,25	87,67	50,75
	15	2,85	0,71	0,04	0,95	1,53	6,34	87,57	

Додаток В

Таблиця В.2 – Залежність ступеня гідратації лангбейніту, в присутності натрію сульфату, шенітовим розчином з додаванням безводного натрію сульфату і без нього, від тривалості процесу за температури 313 К

Час, год.	Час розчинення, хв.	Склад рідкої фази, мас. %							α, %
		K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O	
Гідратація лангбейніту									
0	10	2,20	0,19	0,01	1,40	1,97	3,71	90,52	17,64
	15	3,07	0,25	0,01	0,91	1,97	3,99	89,80	
24	10	2,89	0,57	0,01	0,00	1,98	3,11	91,45	23,56
	15	2,94	0,69	0,01	0,00	1,99	3,42	90,95	
48	10	3,23	0,75	0,01	0,00	2,27	3,42	90,32	32,98
	15	3,27	0,78	0,01	0,09	2,35	3,75	89,92	
72	10	3,14	0,68	0,01	0,04	2,06	3,86	90,21	35,15
	15	3,17	0,74	0,01	0,07	2,09	4,16	89,77	
120	10	3,44	0,79	0,01	0,09	2,18	4,22	89,46	37,26
	15	3,46	0,85	0,01	0,07	2,20	4,24	88,70	
168	10	3,19	0,84	0,01	0,00	2,32	4,27	89,30	38,68
	15	4,13	0,84	0,01	0,01	2,26	4,588	88,56	
240	10	3,57	0,68	0,01	0,02	2,38	4,28	88,92	40,20

Продовження табл. В.2.

	15	3,60	0,69	0,02	0,25	2,43	4,47	88,54	
360	10	3,66	0,77	0,01	0,11	2,44	4,41	88,31	41,58
	15	3,61	0,75	0,02	0,06	2,36	4,67	88,42	
480	10	3,63	0,79	0,02	0,04	2,38	4,72	88,42	42,00
	15	3,62	0,80	0,02	0,05	2,40	4,77	88,34	
Гідратація лангбейніту за участі натрію сульфату									
0	10	2,20	0,19	0,01	1,40	1,97	3,71	90,52	17,64
	15	3,07	0,25	0,01	0,91	1,97	3,99	89,80	
24	10	2,65	0,37	0,02	1,16	1,89	4,65	89,26	14,13
	15	2,77	0,42	0,02	1,11	1,89	4,86	88,94	
48	10	2,75	0,43	0,02	1,20	1,84	5,12	88,65	18,71
	15	2,66	0,47	0,02	1,20	1,85	5,18	88,62	
72	10	2,85	0,47	0,02	1,27	2,00	5,36	88,02	22,38
	15	2,74	0,51	0,02	1,28	1,88	5,56	88,01	
120	10	2,81	0,50	0,03	1,18	1,85	5,45	88,18	24,68
	15	2,83	0,54	0,03	1,20	1,86	5,66	87,88	
168	10	2,86	0,51	0,02	1,24	1,91	5,59	87,88	25,30
	15	2,98	0,54	0,03	1,20	1,90	5,80	87,55	
240	10	2,88	0,52	0,03	1,14	1,83	5,60	87,99	26,69
	15	2,94	0,56	0,03	1,13	1,82	5,81	87,71	

Продовження табл. В.2.

360	10	2,66	0,54	0,03	1,33	1,88	5,71	87,84	27,63
	15	2,93	0,57	0,03	1,17	1,87	5,83	87,59	
480	10	2,75	0,52	0,02	1,20	1,83	5,53	88,15	26,42
	15	2,87	0,56	0,03	1,19	1,84	5,77	87,75	
Гідратація лангбейніту в шенітовому розчині з додаванням безводного натрію сульфату									
0	10	2,43	0,32	0,01	1,30	2,38	3,77	89,79	29,43
	15	2,45	0,38	0,01	1,28	2,46	3,87	89,55	
24	10	2,43	0,43	0,01	1,36	2,42	4,25	89,11	8,75
	15	2,49	0,47	0,01	1,33	2,42	4,45	88,83	
48	10	2,42	0,46	0,01	1,35	2,39	4,40	88,97	11,57
	15	2,51	0,50	0,01	1,33	2,38	4,63	88,64	
72	10	2,66	0,48	0,01	1,30	2,44	4,59	88,52	13,56
	15	2,63	0,53	0,01	1,31	2,42	4,78	88,32	
120	10	2,61	0,49	0,01	1,30	2,42	4,59	88,58	14,37
	15	2,63	0,54	0,01	1,36	2,44	4,90	88,13	
168	10	2,71	0,51	0,01	1,31	2,50	4,72	88,24	16,13
	15	2,76	0,55	0,01	1,29	2,49	4,92	87,98	
240	10	2,94	0,53	0,01	1,17	2,47	4,81	88,08	17,59
	15	2,72	0,57	0,01	1,34	2,50	5,00	87,87	
360	10	2,67	0,57	0,01	1,41	2,45	4,91	88,04	15,95

Продовження табл. В.2.

	15	2,75	0,55	0,01	1,39	2,47	5,12	87,71	
480	10	2,69	0,51	0,01	1,17	2,42	4,48	88,73	15,49
	15	2,81	0,55	0,01	1,35	2,45	5,11	87,73	
Гідратація лангбейніту в шенітовому розчині без натрію сульфату									
0	10	2,71	0,36	0,01	0,29	2,88	1,46	92,29	26,11
	15	2,79	0,40	0,01	0,25	2,88	1,70	92,00	
24	10	2,90	0,47	0,01	0,21	2,86	2,00	91,55	8,1
	15	2,91	0,52	0,01	0,24	2,85	2,27	91,22	
48	10	2,81	0,52	0,01	0,20	2,75	2,20	91,52	11,4
	15	2,85	0,57	0,01	0,21	2,74	2,49	91,13	
72	10	3,04	0,52	0,01	0,15	2,84	2,28	91,16	11,87
	15	3,06	0,57	0,01	0,17	2,82	2,57	90,80	
120	10	2,98	0,56	0,01	0,22	2,86	2,46	90,91	14,41
	15	3,09	0,60	0,01	0,19	2,84	2,76	90,51	
168	10	3,16	0,58	0,01	0,18	2,93	2,59	90,55	15,62
	15	3,24	0,62	0,01	0,17	2,91	2,84	90,23	
240	10	3,07	0,59	0,01	0,23	2,89	2,67	90,55	16,67
	15	3,07	0,63	0,01	0,21	2,85	2,87	90,36	
360	10	3,30	0,62	0,01	0,24	3,00	2,93	89,91	18,7
	15	3,31	0,65	0,01	0,25	2,99	3,14	89,65	

Продовження табл. В.2.

480	10	3,35	0,67	0,01	0,20	2,93	3,21	89,64	22,26
	15	3,39	0,07	0,01	0,21	2,93	3,43	89,33	

Додаток В

Таблиця В.3 – Залежність ступеня гідратації кізериту з натрію сульфатом і калію хлоридом від тривалості процесу за температури 313 К

Час, год.	Час розчинення, хв.	Склад рідких фаз, мас. %							α , %
		K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	Cl^-	SO_4^{2-}	H_2O	
0	10	1,55	0,26	0,00	3,97	6,06	3,04	85,12	44,36
	15	1,53	0,28	0,00	1,03	6,09	3,18	84,88	
24	10	1,56	0,45	0,00	3,89	5,98	3,73	84,39	31,29
	15	1,50	0,47	0,00	3,94	6,03	3,78	84,27	
48	10	1,49	0,56	0,00	3,86	5,88	4,18	84,02	48,76
	15	1,50	0,57	0,00	3,86	5,87	4,20	84,00	
72	10	1,64	0,60	0,00	3,83	5,94	4,35	83,64	57,54
	15	1,60	0,61	0,00	4,79	7,39	4,37	81,24	
120	10	1,57	0,66	0,00	3,89	6,01	4,55	83,32	57,46
	15	1,64	0,56	0,00	4,00	5,94	4,55	83,30	
168	10	1,63	0,69	0,00	3,82	5,91	4,70	83,26	70,54
	15	1,65	0,70	0,00	3,78	5,89	4,71	83,28	

Продовження табл. В.3.

240	10	1,58	0,71	0,00	3,81	5,88	4,77	83,28	73,03
	15	1,57	0,71	0,00	3,79	5,85	4,73	83,34	
360	10	1,58	0,69	0,00	3,85	5,88	4,76	83,24	70,70
	15	1,58	0,69	0,00	3,87	5,91	4,77	83,17	
480	10	1,65	0,69	0,00	3,84	5,94	4,76	83,11	71,46
	15	1,60	0,70	0,00	3,87	5,93	4,78	83,12	

Додаток Г

Таблиця Г.1 – Результати розчинення конвертованої полімінеральної калійної руди з калію хлоридом в шенітовому розчині за різних температур та співвідношень Т:Р

Час, хв	Склад рідких фаз, мас. %						
	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O
Т:Р=1: 2; 313 К							
10	4,92	3,64	0,03	4,40	15,06	9,27	62,68
15	4,83	3,68	0,03	4,18	15,03	8,83	63,42
20	4,93	3,76	0,03	4,34	15,48	9,02	62,44
25	4,69	3,69	0,03	4,37	15,32	8,72	63,18
30	4,75	3,59	0,03	4,45	15,14	8,79	63,26
45	4,66	3,56	0,03	5,69	15,34	9,34	62,29
Т:Р=1: 2; 323 К							
10	5,12	3,66	0,03	4,31	14,94	9,53	62,41
15	5,18	3,68	0,03	4,42	15,22	9,54	61,93
20	5,15	3,60	0,03	4,57	15,47	9,13	62,05
25	4,82	3,56	0,03	4,48	15,44	8,47	63,20
30	4,82	3,54	0,03	4,37	15,48	8,06	63,70
45	4,60	3,51	0,03	4,39	15,63	7,51	64,34
Т:Р=1: 2; 333 К							
10	5,29	3,52	0,03	4,74	15,12	9,89	61,41
15	5,12	3,51	0,03	4,48	14,99	9,26	62,62
20	5,97	3,98	0,04	5,45	17,78	10,46	56,31

Продовження табл. Г.1.

25	5,11	3,41	0,03	4,70	15,42	8,77	62,56
30	5,05	3,53	0,03	4,64	15,55	8,85	62,34
45	4,92	3,37	0,03	4,74	15,57	8,24	63,14
T:P=1: 2; 343 K							
10	5,18	3,47	0,03	4,78	15,12	9,65	61,76
15	5,28	3,55	0,03	5,33	16,28	9,68	59,85
20	5,52	3,70	0,03	4,90	16,23	9,71	59,91
25	5,66	3,75	0,03	4,88	16,25	9,97	59,46
30	6,97	4,56	0,03	9,61	20,04	11,86	50,62
45	5,87	3,84	0,03	5,23	17,27	9,99	57,77
T:P=1: 2; 353 K							
10	5,27	3,80	0,02	4,56	15,44	10,14	60,76
15	4,89	3,77	0,02	4,81	15,43	10,09	61,00
20	5,57	3,76	0,02	4,70	15,45	10,07	60,43
25	5,75	3,76	0,02	4,33	15,49	10,05	60,60
30	5,33	3,76	0,02	5,41	15,46	9,94	60,97
45	5,36	3,73	0,02	4,38	15,37	9,72	61,43
T:P=1:1,8; 323 K							
10	5,17	3,65	0,03	4,29	14,97	9,53	62,36
15	5,08	3,65	0,03	4,36	14,95	9,62	62,31
20	4,95	3,60	0,03	4,09	14,90	8,73	63,7
25	4,81	3,57	0,02	4,10	15,07	8,25	64,18

Продовження табл. Г.1.

30	5,64	4,28	0,03	5,03	18,49	9,37	57,16
45	4,67	2,85	0,02	2,65	12,29	5,93	71,59
T:P=1:1,6; 323 K							
10	5,24	3,78	0,02	3,44	14,80	8,59	64,13
15	5,22	3,86	0,03	4,08	14,99	9,93	61,89
20	5,02	3,77	0,02	4,06	14,95	9,37	62,81
25	4,99	3,77	0,02	4,00	15,29	8,72	63,21
30	4,77	3,76	0,03	4,13	15,70	8,15	63,46
45	4,55	3,61	0,02	4,16	15,62	7,46	64,58

Додаток Г

Таблиця Г.2 – Результати розчинення конвертованої полімінеральної калійної руди з калію хлоридом та натрій сульфатом в шенітовому розчині

Час, хв	Склад рідких фаз, мас. %						
	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O
T:P=2:1; + 10г Na ₂ SO ₄ 323 К							
10	4,77	3,63	0,02	4,42	14,59	9,74	62,83
15	4,77	3,60	0,02	4,44	14,52	9,72	62,93
20	4,83	3,59	0,02	4,35	14,59	9,52	63,1
25	4,64	3,55	0,02	4,31	14,64	8,94	63,9
30	4,56	3,46	0,02	4,42	14,89	8,40	64,25
45	4,37	3,43	0,02	4,52	15,24	7,76	64,66
T:P=2:1; + 20г Na ₂ SO ₄ 323 К							
10	4,62	3,49	0,02	4,77	14,15	10,35	62,6
15	4,34	3,57	0,02	5,20	14,70	10,45	61,72
20	4,74	3,52	0,02	4,61	14,31	10,01	62,79
25	4,65	3,46	0,02	4,59	14,5	9,36	63,42
30	4,40	3,42	0,02	4,68	14,67	8,87	63,94
45	4,34	3,38	0,02	4,80	15,14	8,29	64,03

Додаток Г

Таблиця Г.3 – Результати розчинення конвертованої полімінеральної калійної руди з калію хлоридом за різної кількості натрію сульфату в шенітовому розчині за 323 К і тривалості розчинення 15 хв

Час, хв	Склад рідких фаз, мас. %						
	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	Cl^-	SO_4^{2-}	H_2O
T:P=1:1,8							
15хв	4,88	3,71	0,02	4,07	14,71	9,31	63,30
р. фаза	3,27	3,38	0,02	4,41	15,46	5,68	67,78
тв. фаза	16,57	5,38	0,07	4,04	7,55	40,02	26,37
T:P=1:1,8; + 10г Na_2SO_4							
15хв	5,01	3,71	0,02	4,21	14,45	10,07	62,53
р. фаза	3,43	3,40	0,02	4,17	15,47	5,43	68,09
тв. фаза	17,48	5,64	0,08	2,92	6,33	41,51	26,02
T:P=1:1,8; + 20г Na_2SO_4							
15хв	4,61	3,63	0,02	4,55	14,37	10,12	62,69
р. фаза	3,55	3,38	0,03	4,32	14,98	6,26	67,69
тв. фаза	16,67	5,39	0,07	3,60	6,57	40,57	27,14
T:P=1:1,8; + 30г Na_2SO_4							
15хв	4,38	3,64	0,03	4,91	14,56	10,36	62,14
р. фаза	3,02	3,10	0,02	5,11	14,94	6,45	67,36
тв. фаза	16,88	5,30	0,08	3,22	6,62	39,63	28,27

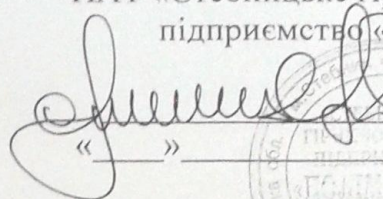
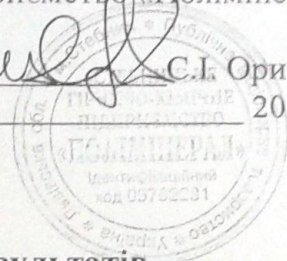
Додаток Г

Таблиця Г.4 – Результати розчинення конвертованої полімінеральної калійної руди за участю калію хлориду та різної кількості бішофіту в шенітовому розчині за 323 К і тривалості розчинення 15 хв

Час, хв	Склад рідких фаз, мас. %						
	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O
T:P=1:1,8; +15г MgCl ₂ ·6H ₂ O							
15хв	5,10	3,90	0,02	4,07	15,18	9,68	62,05
р. фаза	3,57	3,69	0,02	3,97	16,00	5,64	67,10
тв. фаза	16,70	5,10	0,1	3,61	8,88	36,44	29,17
T:P=1:1,8; + 30г MgCl ₂ ·6H ₂ O							
15хв	4,96	4,08	0,02	3,80	15,28	9,54	62,30
р. фаза	3,40	3,89	0,02	3,61	15,81	5,75	67,51
тв. фаза	18,33	6,04	0,16	5,45	12,19	41,67	16,15
T:P=1:1,8; + 45г MgCl ₂ ·6H ₂ O							
15хв	4,98	4,34	0,02	3,71	15,83	9,64	61,48
р. фаза	3,36	4,41	0,02	2,92	15,39	6,87	67,02
тв. фаза	22,69	4,34	0,12	2,04	15,31	28,83	29,67
T:P=1:1,8; + 40г MgCl ₂ ·6H ₂ O							
15хв	4,59	3,55	0,02	4,85	13,65	11,37	61,97
р. фаза	3,24	3,69	0,03	4,05	14,46	5,72	67,00
тв. фаза	15,73	5,41	0,09	4,84	9,75	37,84	26,33

Додаток Д

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Генеральний директор
ПАТ «Стебницьке гірничо-хімічне
підприємство «Полімінерал»

 С.І. Оринчак
« » 2016 р.


А К Т

про використання (впровадження) результатів
дисертаційної роботи «Одержання безхлоридного калійного добрива
сульфатною конверсією калійно-магнієвих руд»
автора Самборської Марії Ігорівни

Комісія в складі

Голова: Фаб'як Іван Степанович, головний інженер.

Члени комісії: Драновська Арета Василівна, гідрогеолог;

Мотика Орест Миколайович, ст. маркшейдер.

Склали цей акт про те, що результати дисертаційної роботи «Одержання безхлоридного калійного добрива сульфатною конверсією калійно-магнієвих руд» автора Самборської Марії Ігорівни, яка подана на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук, розглянуті комісією і будуть використані під час розроблення ТЕО відновлення виробництва безхлоридних калійно-магнієвих добрив на базі полімінеральних калійних руд приватного підприємства «Стебницьке гірничо-хімічне підприємство «Полімінерал».

За результатами розробки автором отриманий патент України №106926 «Спосіб одержання шеніту з полімінеральної калійної руди», заявку подано 18.02.13; опубліковано. 27.10.14, Бюл. № 20.

Використання результатів дисертаційного дослідження дасть змогу значно скоротити технологічну схему закладену у проект реконструкції підприємства, уникнути утворення та необхідності випарювання надлишкових шенітових розчинів і пов'язаних з ним витрат енергоносіїв і капітальних витрат, збільшити витяг цінних компонентів із руди в безхлоридне калійно-магнієве добриво, та інші продукти, підвищити їх якість, а також підвищити екологічність виробництва завдяки використанню твердих відходів для заповнення відпрацьованих шахтних пустот.



Голова комісії

І.С. Фаб'як

Член комісії

А.В. Драновська

Член комісії

О.М. Мотика

прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника

20 р.