

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

БАКАЛАВРСЬКА РОБОТА

**на тему: «Одержання, властивості, застосування сингеніту
як добрива пролонгованої дії»**

Виконала:

студентка IV курсу, групи Х(з.ф.)-41
спеціальності 102- Хімія

Пелех Дарина

Керівник:

доцент кафедри хімії,
к.т.н. Хацевич О.М.

Рецензент:

доцент кафедри хімії,
к.т.н. Микитин І.М.

м. Івано-Франківськ, 2023

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
Розділ 1.ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	
1.1. Загальний аналіз ресурсів природи для одержання калійних добрив...	7
1.2. Основні форми калійних добрив	7
1.3. Гумати калію - ефективне добриво.....	9
1.4. Основні поживні речовини –для рослин, тварин, людей.....	10
1.5. Видобуток сирової калійної руди –поклади та наявні калійні солі.....	11
1.5.1. Мінеральні добрива – способи переробки.....	12
1.5.2. Термічне розчинення.....	12
1.5.3. Флотація.....	12
1.5.4. Процес ESTA(електростатичний процес).....	13
1.6. Калій та магній – запорука підвищення врожайності та якості.....	13
Розділ 2. ВИВЧЕННЯ УМОВ КРИСТАЛІЗАЦІЇ СИНГЕНІТУ З РОЗЧИНІВ КАЛІЙНИХ СОЛЕЙ	16
2.1. Система $\text{CaSO}_4\text{--H}_2\text{O}$: фази та структури.....	16
2.2.Вплив домішок розчинних солей на температуру фазових переходів.....	20
2.3.Опис кристалізації гіпсу: виникнення, кінетика росту кристалів та морфологія.	21
2.3.1. Іонне заміщення в гіпсі та споріднених з ним фазах.....	22
2.3.2. Напівгідрат кальцію сульфат та зв'язані з ним фази.....	23
2.4. Іонне заміщення катіонами Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} та рідкоземельних елементів у гіпсі.	24
2.4.1. Взаємодія калійних солей з гіпсом.	25
2.5. Загальна характеристика та властивості природного полігаліту	26
Розділ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ КРИСТАЛІЗАЦІЇ СИНГЕНІТУ З РОЗЧИНІВ КАЛІЙНИХ СОЛЕЙ	28
3.1. Дослідження впливу температури і тривалості процесу на ступінь перетворення гіпсу в сингеніт.....	29
3.2. Вивчення впливу температури на вихід сингеніту	31
3.3.Вплив концентрації розчину каїніту на процес отримання сингеніту.....	35
3.4. Дослідження режиму висушування сингеніту.....	36

3.5. Залежність виходу сингеніту від часу кристалізації.....	37
Розділ 4. ОДЕРЖАННЯ СИНГЕНІТУ ТА ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ	
4.1. Шляхи підвищення якості і виходу сингеніту.....	39
4.2 Одержання сингеніту з шеніту.....	40
4.3. Одержання сингеніту з глазериту.....	41
4.4. Перспективи отримання сингеніту (калушиту).....	42
4.5. Використання розчину Домбровського кар'єру для одержання добрива...	44
4.6. Застосування сингеніту як добрива пролонгованої дії.....	48
Висновки.....	50
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	52
ДОДАТКИ.....	54

ВСТУП

Актуальність теми. Мінеральне живлення рослин відіграє важливу роль у фізіологічних і біологічних процесах, що відбуваються у рослинних системах. Дефіцит мікро- і макрокомпонентів позначається на розвитку, росту і продуктивності. Три основні компоненти Калій, Нітроген, Фосфор є дуже важливими для росту, розвитку і живлення рослин. Тому дуже важливо, при вирощуванні сільськогосподарських культур, щоб рослини отримували з ґрунтів в достатній кількості ці елементи. Найбільший дефіцит виникає за калієм, як елементом, що найбільше виноситься з ґрунтів при вирощуванні пшениці, кукурудзи, картоплі, буряка, пасльонових. Крім того, сучасна ситуація в країні, що зв'язана з відсутністю виробництва калійних добрив, теж внесла негативний наслідок в стан ґрунтів. При тому, що в Україні можна отримувати ефективні сульфатні форми калійних добрив, тому що є достатньо необхідної сировини. Також Нью-Мексико відоме у світі найбільшими родовищами калійних рудників, ще значний видобуток калію ведуть в Іспанії, Китаї, Італії та Німеччині. У багатьох країнах світу планується нарощувати видобуток сировини для одержання калійних добрив, що спричинене збільшенням світового попиту та зменшенням вмісту вже видобутих запасів.

Одною з нових форм калійних добрив, що можна успішно випускати в Україні є сингеніт. Сингеніт можна добути з таких мінералів, як сильвін і сильвініт ($KCl + NaCl$). Наша країна має значні запаси полімінеральних калійних руд (більше 7,3 млрд. тонн полімінеральної сировини), які дозволяють виробляти калійні добрива сульфатного типу.

Поклади природних полімінеральних калійних солей видобувають і переробляють на калійні добрива для забезпечення потреб сільськогосподарських товаровиробників і нормального функціонування ґрунтів. Якщо розглядати світові тенденції, то найбільший відсоток використання калію при вирощуванні с/г культур припадає на такі країни, як Китай, Бразилія, США, Індія, Індонезія, Малайзія, які в цілому споживають понад 70 % світового виробництва калійних добрив.

Мета роботи: проаналізувати можливість отримання нових форм калійних добрив, зокрема сингеніту, на основі розчинів калійних солей та гіпсу; вивчити вплив на процес кристалізації концентрації вихідного розчину, кількості і розмірів частинок гіпсу, температури і часу кристалізації.

Для досягнення поставленої мети потрібно вирішити наступні **завдання:**

- проаналізувати ресурсну базу одержання калійних добрив в Україні та світі;
- розглянути класифікацію існуючих видів калійних добрив, особливості їх добування та застосування;
- вивчити поведінку кальцій сульфату і його природних сполук у сольових системах;
- дослідити оптимальні умов отримання сингеніту: вивчити вплив концентрації розчину калійних солей, кількості доданого гіпсу, його гранулометричного складу, температури, часу на вихід кінцевого продукту.

Об'єкт дослідження: процес кристалізації сингеніту з калійвмісних сольових розчинів.

Предмет дослідження: одержання, властивості, застосування сингеніту як добрива пролонгованої дії.

Методи досліджень. Вирішення перерахованих вище завдань вимагало проведення комплексу досліджень з використанням науково-пошукових, хімічних, фізико-хімічних методів аналізу (потенціометричний, рентгенофлуоресцентний, спектрофотометричний та титрометричний методи).

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Тема роботи затверджена на засіданні кафедри хімії (протокол № 9 від 18 жовтня 2022 року).

Оґрунтованість та ступінь достовірності результатів досліджень і висновків роботи підтверджується значним об'ємом експериментальних даних, отриманих з використанням комплексу сучасних методів досліджень і відпрацьованих методик аналізу.

Особистий внесок здобувача: підготовка літературного огляду з даної проблематики, теоретичний розгляд та обґрунтування використання підібраних

методик аналізу рідкої та твердої фаз, узагальнення та обговорення результатів досліджень разом з науковим керівником, формулювання висновків, написання і оформлення тексту рукопису.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше досліджено метод одержання сингеніту, проаналізовано можливість застосування різних методик аналізу рідких і твердих систем та обґрунтовано доцільність їх застосування.

Структура та обсяг роботи. Бакалаврська робота містить вступ, чотири розділи, висновки та список використаних інформаційних джерел, викладених на 54 сторінках рукописного тексту, містить 7 таблиць та 15 рисунків.

Розділ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Загальний аналіз ресурсів природи для одержання калійних добрив

У світі відомо понад 980 родовищ калійвмісних руд на п'яти континентах. Світові запаси калійної сировини оцінюються в понад 250 мільярдів тонн. Таких запасів достатньо для забезпечення калієм протягом тисячоліть за умови подвоєння виробництва калійних добрив. Світове виробництво калію є зрілим і стабільним. Хоча у світі тривають пошуки нових калійних покладів і методи переробки вдосконалюються. В Африці (Данакіль), в Ефіопії та Еритреї, в Хеміссеті, в Марокко, в Республіці Конго ведуться роботи з розробки нових родовищ калійних руд. Геологічні поклади калійних руд виявлені також у Західній Австралії, США, у Великобританії (Північний Йоркшир).

Більший відсоток світового виробництва калійних добрив отримують із силівніту, карналіту та важкорозчинних мінералів (лангбейніт і полігаліт). Хоча калій є дуже поширеним елементом в земній корі (сьомий) і є у складі польового шпату, силікатних мінералів, але така сировина поки не має практики широкого промислового використання для переробки в добриво.

У світі відома велика кількість родовищ К, але видобуток ведеться менш ніж у 20 країнах. 3/4 виробництва калійних добрив зосереджено в таких країнах: Канада, Білорусія, Китай, бо саме в цих країнах зосереджена значна сировинна база. Якщо дивитися на цінову тенденцію, то рекордних значення було зафіксовані у 2008 році, чому посприяло зменшення виробництва калійних добрив. Як наслідок, значне зниження застосування калійних добрив у сільському господарстві наступного року, а це привело з часом до дефіциту калію в ґрунтах та до негативного впливу на якість урожаю.

1.2. Основні форми калійних добрив

Хлористий калій – найпоширеніше добриво для обробки сільськогосподарських культур, яке має високу концентрацію корисних

компонентів і вважається одним з найдешевших. KCl як добриво отримують шляхом розщеплення сильвінітової руди на сильвініт (KCl) і галіт (NaCl). Хлористий калій має червонуватий відтінок, що пояснюється незначним вмістом Fe_2O_3 . У природі існує чистіший KCl, який має вигляд білих кристалів.

Сульфат калію – одне з найефективніших, але водночас найдорожче добриво, яке можна одержати трьома способами. Згідно першого способу руди, що у своєму складі містять калію сульфат – переробляють з виділенням калій сульфату, або ж каїніту чи шеніту, з останнього потім отримують калімагнезію. Розчинення калійних руд і конверсія важкорозчинних мінералів призводить до утворення шеніту (проміжний продукт). Потім до отриманого шеніту додають калій хлорид і одержують K_2SO_4 . За другим способом відбувається випаровування природних розсолів, з яких викристалізовується K_2SO_4 . А за третім способом – процес взаємодії KCl із сульфатною кислотою супроводжується одержанням K_2SO_4 .

Нітрат калію (чилійська селітра). У своєму складі містить калію 45 % і додатковий поживний елемент нітроген, найчастіше його використовують для удобрення фруктів та овочів. Відомі такі способи одержання нітратної селітри:

- хлористий калій змішують з нітратом амонію, нітратом натрію;
- отримують реакцією взаємодії калій хлориду з нітратною кислотою.

Тіосульфат калію — рідке добриво, яке вноситься безпосередньо в ґрунт, або у воду для поливу. Тіосульфат калію отримують в результаті реакції гідроксиду калію з водним розчином амоніаку, діоксиду сірки та S.

Лангбейніт містить у своєму складі калій (K), магній (Mg), сульфур (S), що забезпечує рівномірний розподіл корисних для рослин компонентів. Лангбейніт відноситься до мінералів, які погано розчиняються у воді, а це ускладнює переробку такого типу руд. Лангбейніт випускають у кристалічному або гранульованому стані та застосовується як добриво пролонгованої дії.

Полігаліт – твердий, важкорозчинний мінерал, до складу якого входять K, Mg, S, Ca. Використовується, коли потрібно добриво з низькою концентрацією Cl, а особливість полягає в тому, що поживні компоненти

повільно переходять у розчин. Тому полігаліт має пролонговану дію. Полігаліт отримується з родовищ у Йоркширському регіоні Великобританії, в Казахстані.

Силікат калію теж погано розчинний мінерал, який не знайшов практики застосування як добриво у промислових масштабах.

Проведені експериментальні дослідження різних калійвмісних порід під час виробництва калійних добрив, використовуючи певні методи прискорення процесів переходу калію в розчинну форму. Останні дослідження включали використання польового шпату, збагаченого калієм, як джерела корисних компонентів. Прискорювали природний процес вивітрювання подрібненням, регулюванням рН та нагріванням. Отримані результати показують, що використання калієвого польового шпату в промислових масштабах поки що не є ефективним через дуже низьку розчинність.

1.3. Гумат калію – ефективне добриво

Останнім часом значного поширення у використанні отримав гумат калію. Гумінові кислоти та їх солі є ефективними засобами, які використовують для стимулювання росту і розвитку різних рослин. Ці компоненти також використовують у процесі передпосівної обробки насіннєвого матеріалу, як антистресові препарати в період росту та вегетації, коли вирощуються практично всі культури. Гумати – солі гумусових кислот, які одержуються у ґрунті при розкладанні клітковини рослин. Гумінові кислоти, калію гумати, одержують із торфу, бурого вугілля, сапропелю. Гумінові препарати є унікальними засобами, які можна застосовувати в процесі формування, розвитку і росту різних рослин. Ці препарати можна використовувати в процесі передпосадкової обробки насіннєвого матеріалу, як стимулятори росту рослин при вирощуванні більшості сільськогосподарських культур. Рідкі гумати можна застосовувати на всіх етапах росту рослин: для передпосадкової обробки насіння, для підживлення азотними добривами у фазі цвітіння, для підвищення збереження врожаю за два тижні перед збиранням для плодоовочевої продукції. Сухі гумати зручніші для транспортування та зберігання. Вони допомагають

боротися з гниллю та патогенними мікроорганізмами в ґрунті, сприяють збільшенню врожайності та підвищенню приживаності посаджених рослин.

Мінерали калій, магній, сірка та натрій широко поширені в природі. Вони є важливими поживними речовинами для рослин, тварин і людей. З відкриттям покладів калію в середині 19 століття та переробки цінних калійних добрив стало можливим для усунення загального дефіциту цих поживних речовин у сільському господарстві. У наш час часто звертаються до цих мінералів для виробництва. Питання і життєві функції цих мінералів для рослин і людини часто нехтують під час обговорення впливу на навколишнє середовище.

1.4. Основні поживні речовини –для рослин, тварин, людей.

Століттями разом з врожаєм вилучали з ґрунту поживні речовини, які можна лише частково відновити за допомогою природних добрив, таких як перегній та органічні добрива із ферм. Був незамкнений кругообіг поживних речовин, що призвело до постійного зниження родючості ґрунту. Крім того, швидко зростаюче населення вже не можна було достатньо прогодувати. Вчені Карл Шпренгель і Юстус фон Лібіх в першій половині 19 ст. виявили, що це не просто гумус, а мінеральні речовини, необхідні для живлення рослин. Крім тепла, світла, води і повітря, рослина потребує ряду мінералів, макроелементи азот (N), фосфор (P), калій (K), кальцію (Ca), магнію (Mg) і сірки (S). Це не важливо для рослини, з якого джерела надходять поживні речовини, якщо вони застосовуються в органічній або мінеральній формі. Однак вирішальним є те, що ці поживні речовини доступні для рослин лише тоді, коли вони знаходяться в мінеральній формі. Тому спочатку вносять органічні добрива в мінералізовані ґрунти, перш ніж їх поглинуть рослини. Відкриття Лібіха збіглися з відкриттям солей калію разом з видобутком кухонної солі. Спочатку як джерело поповнення калію була відома калійна деревна зола, в давнину його вилуговували у великих казанах, звідси й назва «поташ». Обсяги калій карбонату (поташу), які було видобуто таким способом, були недостатні для

зростаючого попиту сільського господарства на калійні добрива. Основною причиною став дефіцит калію в усьому світі в першій половині 19 ст.

Калійні та магнієві мінерали, які були присутні у відкладеннях солей дозволили вирішити дефіцит поживних речовин, застосовуючи технічні процеси для добування калійних солей з інших солей. Видобуток калію та магнію розпочався в 1861 році. Це стало народженням калійної промисловості. Регулярне мінеральне підживлення дозволило закрити цикл живлення елементів. Родючість ґрунтів значно покращилася в 19 столітті. Урожай пшениці збільшився з 0,8 т/га до понад 7,5 т/га і до пікового урожаю - 12 т/га. Завдяки достатньому та збалансованому забезпеченню поживними речовинами злакові при вирощуванні не зморщені, а мають повністю розвинені зерна, з бажаним вмістом білка і крохмалю, необхідних з точки зору поживності, а також для гарної якості випічки. Сучасні фрукти та овочі характеризуються не тільки високим вмістом вітамінів і поживних речовин, а також збільшеним терміном придатності та зберігання. Стійка родючість ґрунту і висока врожайність при достатній якості харчування робить можливим, що дедалі більше людей у містах годує менше фермерів (у Німеччині один фермер годує 134 людини сьогодні).

1.5. Видобуток сирової калійної руди –поклади та наявні калійні солі

Пласти покладів калію потужністю 3–8 метрів можна знайти на глибині приблизно 500–2500 метрів. Перекриваючі водонепроникні товщі глини і сланців захищають відкладення з підземних вод. Високий тиск верхніх порід і тектонічні сили призвели до складчастості та розведення покладів. Карналіт ($KCl \times MgCl_2 \times 6H_2O$) в основному галіт ($NaCl$). Його компоненти присутні у вигляді подвійних солей калію і магнію хлоридів.

Вміст K_2O : 8,0–15 %, вміст MgO : 7,5–15 %.

Складається з сильвіну (KCl), галіту ($NaCl$) і кізериту ($MgSO_4 \times H_2O$) і ангідрит, лангбейніт, полігаліт. Вміст K_2O : 10–15 %. Вміст MgO : 3–12 %. Сильвініт складається з сильвіну (KCl) і галіту ($NaCl$), вміст K_2O до 25%.

1.5.1. Мінеральні добрива – способи переробки

Неочищена сіль транспортується на поверхню з-під землі стрибками зі швидкостями коливається від 15 до 24 метрів за секунду. Наступний надземний крок – подрібнення з подальшою обробкою до добрив, залежно від вмісту калійної солі і типу, шляхом термічного розчинення, флотації або електростатичного розділення. Вибір процесу поділу залежить від складу сирової солі, а також бажаного кінцевого продукту. Ці процеси також можна комбінувати.

1.5.2. Термічне розчинення

Метод термічного розчинення, який використовується на кількох ділянках, базується на температурнозалежній поведінці розчинення. Тоді як галіт розчиняється у воді однаково добре майже незалежно від температури, розчинність хлориду калію зростає з температурою. Наприклад, всього 137 грамів калію хлорид можна розчинити в одному літрі розсолу при 25°C, тоді як 265 грамів можна розчинити у літрі при 95 °C.

Для добування калію із сирової солі використовують сольовий розчин який насичується галітом і KCl та нагрівається. Після того, нагріваючись, розчин продовжує насичуватися галітом, але розчинність силвініту зростає з підвищенням температури. Потім до розсолу гарячого вилуговування додають сиру сіль, мінерали калію розчиняються, галіт і кізерит залишаються нерозчиненими, як твердий матеріал. Твердий залишок відокремлюють фільтруванням або центрифугування, а розчин подають на подальше освітлення. Хлорид калію потім витягується з гарячого прозорого розчину з чистотою до 97% шляхом охолодження в системі вакуумної кристалізації.

1.5.3. Флотація

Процес флотації використовується для розділення галіту та кізериту які утворюють залишок розчинення в результаті процесу термічного розчинення. Це дозволяє значно скоротити відходи розсолу, що утворилася в результаті звичайного процесу промивання кізериту та які потрібно було утилізувати. Цей процес заснований на тому, що корисні копалини, які мають бути розділені

суспендуються в насиченому розчині солі, в який потім вдувається повітря. Щоб бульбашки повітря лише захоплювали специфічні види мінералів, їх обробляють невеликими кількостями спеціальних флотаційних агентів, які роблять їх водовідштовхувальними. У цьому випадку бульбашки повітря лише прилипають до частинок кізериту. В результаті кізерит піднімається наверх у вигляді піни, який можна зняти. Галіт залишається на дні флотаційної камери і потім він відділяється від рідини та накопичується на поверхні або транспортується у великі підземні порожнини як засипка. Для успіху цього процесу розділення важливо, щоб мінерали, призначені для сепарації, не були агреговані, а були попередньо подрібнені в дрібний порошок. Цей процес супроводжується малою кількістю відпрацьованих розсолів, які потрібно утилізувати.

1.5.4. Процес ESTA(електростатичний процес)

Це процес сепарації, який проводиться сухим способом без розчинення солей. Високе споживання енергії для сушіння продуктів, засноване на явищі, яке також можна спостерігати в повсякденне життя: якщо два матеріали труться один об одного за певних фізичних умов вони можуть стати «електрично» зарядженими. По суті, такий же ефект спостерігається на заводі ESTA, унікальний розвиток K+S. Спочатку сиру сіль подрібнюють до зерна розміром один міліметр, щоб мінеральний конгломерат був розбитий на складові. На наступному кроці — солі оброблені поверхнево-активними речовинами в киплячому шарі при точно визначеній температурі та вологості, для вибіркового заряджання один одного (електрично позитивно, або негативно). Заряджені кристали солі просочуються крізь сепаратор вільного падіння, який складається переважно з двох електродів з високою напругою. Тут різнозаряджені кристали відводяться або до анод або катод. Відсортовані мінерали потім уловлюються окремо під роздільником.

1.6. Калій та магній – запорука підвищення врожайності та якості

При спалюванні сухої речовини найбільший вміст калійних мінералів більше 40%. Зокрема, молоді, активні рослини багаті калієм. Функції калію:

- Калій має вирішальне значення для фотосинтезу. Численні ферменти беруть участь у фотосинтезі або засвоєнні CO_2 , які активуються калієм. Засвоєння CO_2 набагато вище в листках, що мають високий вміст калію, порівняно з низьким вмістом калію.
- Калій сприяє транспорту асиміляту. Чим швидше інгредієнти, що визначають цінність (наприклад, цукор, крохмаль) транспортуються з листя в запасуючі частини, тим швидше нові речовини можуть вироблятися в листі. Транспортування залежить від хорошого постачання калієм.
- Калій забезпечує краще наповнення зерна. Калій не тільки збільшує кількість зерен у колосках, але й також підтримує формування зерен.
- Калій збільшує запас цукру. Досить високий вміст калію в рослинах необхідний для утворення цукру в листках, транспортування і зберігання цукру в коренеплодах.
- Покращене використання води завдяки калію. Коли рослина недоотримує калій, значна частина води випаровується непродуктивно, це означає, що він не вносить істотного внеску для виробництва сухої речовини. Рослини регулюють виділення за допомогою пор на нижній стороні листка; а швидке відкриття і закриття пор залежить від достатнього забезпечення калієм клітин цієї області.
- Покращена ефективність азоту завдяки калію. Високі дози азоту сприяють розвитку зелених частин рослин. Недостатнє надходження калію може призвести до утворення пухкої структури тканини.
- Калій підвищує морозостійкість. Коли рослина отримує достатню кількість калію, то має і достатньо речовин, що знижують температуру замерзання соку в клітинах. Тому що калій підтримує утворення потужних і щільних корневих систем відсутні серйозні негативні наслідки при чергуванні морозів і відлиг.

Магній – незамінний для постачання енергії та виробництва асиміляту. Магній є незамінним компонентом хлорофілу. Хлорофіл виконує центральну функцію росту рослин, перетворення енергії сонця в біологічну/хімічну енергію. Магній впливає на загальну енергію та обмін речовин.

- До 30% від загального вмісту магнію в рослині міститься в хлорофілі. Магній є каталізатором перетворення енергії за допомогою АТФ.
- Магній відіграє важливу роль у білковому та вуглеводному обміні. Ємність для зберігання асимілятів в органах зберігання (зерно, буряк, бульби та ін.) значно впливає на вміст магнію в рослині.
- Дефіцит магнію під час фази росту безпосередньо пов'язаний зі зниженою швидкістю фотосинтезу і, таким чином, зниженням урожаю та якості рослини.
- Магній покращує розвиток коренів і активізує рослини отримувати з ґрунту достатню кількість поживних речовин.

Сульфат магнію повністю розчиняється у воді, тому є швидко доступний.

Калій життєво важливий, присутній у кожній клітині організму і допомагає підтримувати баланс рідини. Калій необхідний для виробництва білка в організмі та переробки вуглеводів, а також необхідний для роботи м'язів. Симптомами дефіциту калію є: виснаження, втома, м'язова слабкість і запор. У серйозних випадках може навіть призвести до порушення свідомості. Деякі причини дефіциту калію:

- неправильне харчування
- частий прийом проносних засобів
- хронічні захворювання нирок і шлунково-кишкового тракту, серцевої аритмії.

Магній діє профілактично проти депресії, головного болю викликаного напругою, проти порушень кровообігу, схильності до тромбоутворення, проблем кровообігу, менструальних болів, вагітності дискомфорт і передчасні пологи шлункових і кишкових спазмів, утворення каменів у нирках.

Розділ 2

ВИВЧЕННЯ УМОВ КРИСТАЛІЗАЦІЇ СИНГЕНІТУ З РОЗЧИНІВ КАЛІЙНИХ СОЛЕЙ

Сульфат кальцію є одним з найпоширеніших мінералів у природі, який зустрічається в евапоритних родовищах разом з подвійними або потрійними солями, такими як сингеніт, глауберит та полігаліт. Цей мінерал має велике використання як будівельний та зв'язуючий матеріал, а також у технології одержання калійного добрива (сингеніту), в запропонованій роботі. Тому спосіб гідратації-дегідратації сульфату кальцію є важливим предметом дослідження. Контроль за швидкістю росту та морфологією кристалів гіпсу, що утворюється під час цих процесів, є також важливим, оскільки допомагає уникнути утворення накипу. Для вивчення процесу кристалізації необхідно мати інформацію про фазову діаграму та розчинність, оскільки на кристалізацію та фазовий перехід впливають різні чинники, такі як температура, тиск, розчинений електроліт або органічні речовини, а також присутність інших мінералів. Розуміння механізму та контроль процесу кристалізації гіпсу базуються на знаннях про кінетику, структурні зв'язки та фазові взаємодії, що вивчалися протягом багатьох років.

2.1. Система $\text{CaSO}_4\text{--H}_2\text{O}$: фази та структури.

У присутності води можуть утворюватися три різні фази сульфату кальцію: гіпс, ангідрит та напівгідрат. Ці фази характеризуються наявністю послідовно повторюваних елементів $[-\text{Ca}-\text{SO}_4-\text{Ca}-\text{SO}_4-]$, де сульфатний тетраедр координується з двома сусідніми іонами кальцію в ланцюзі через атомарний кисень. Гіпс має дуже чітко виражену шарувату структуру та ідеальну паралельну спаяність (010), де молекули води розташовані в складі координованого шару. В напівводній структурі сульфату кальцію, ланцюги складаються з іонів Ca^{2+} та SO_4^{2-} , простягаються вздовж осі C та формують канали діаметром близько $4\text{\AA}$. У цих каналах містяться молекули води, що мають симетрію близьку до потрійної спіралі. В залежності від умов оточення,

ці молекули води можуть бути замінені іншими малими молекулами, такими як метанол. (рис. 2.1.b) Симетрія каналів, що утворюються ланцюгами $\text{Ca}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$, наближена до потрійної спіралі, що може пояснюватись вмістом молекул води. Ці молекули розміщуються в каналах, які мають діаметр близько $4\text{\AA}$. Однак, можливо замінити молекули води на інші малі молекули, такі як метанол. При повному висушуванні напівгідрату кількість води майже повністю видаляється, що призводить до утворення розчинного ангідриту (також відомого як фаза АІІ або -CaSO_4) з гексагональною симетрією. У структурі цього ангідриту ланцюги $\text{Ca-SO}_4\text{-Ca}$ орієнтовані уздовж осей a і b .

Термодинамічно стабільна є ромбічна форма ангідриту (АІІ), яка є нерозчинною, містить ланцюги $\text{Ca-SO}_4\text{-Ca}$, орієнтовані вздовж коротшої осі c (рис.2.1 (II)).

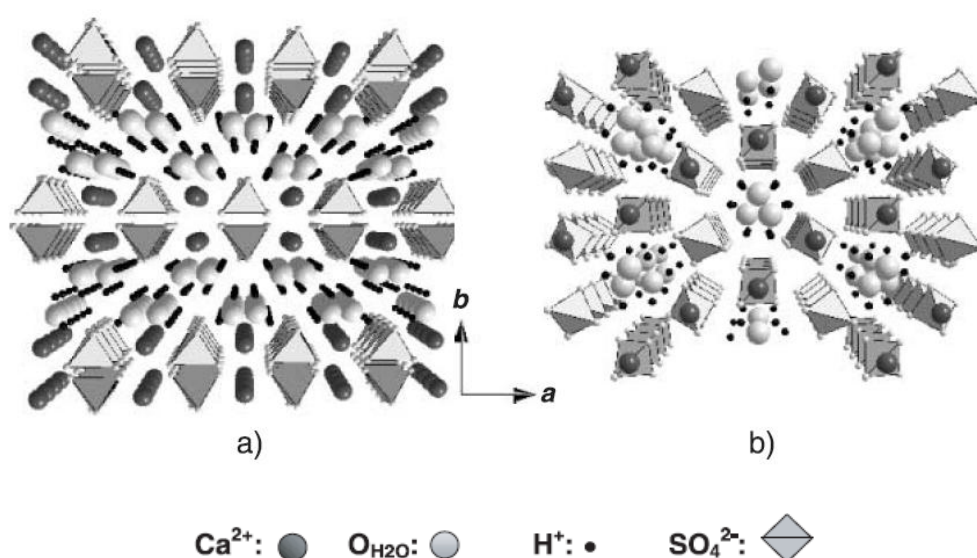


Рис. 2.1(I) Зображення структури а) гіпсу; б) ангідриту.

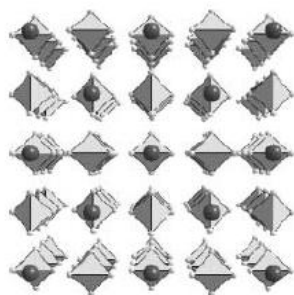


Рис.2.1 (II). Зображення структури нерозчинного ангідриту (у c напрямку).

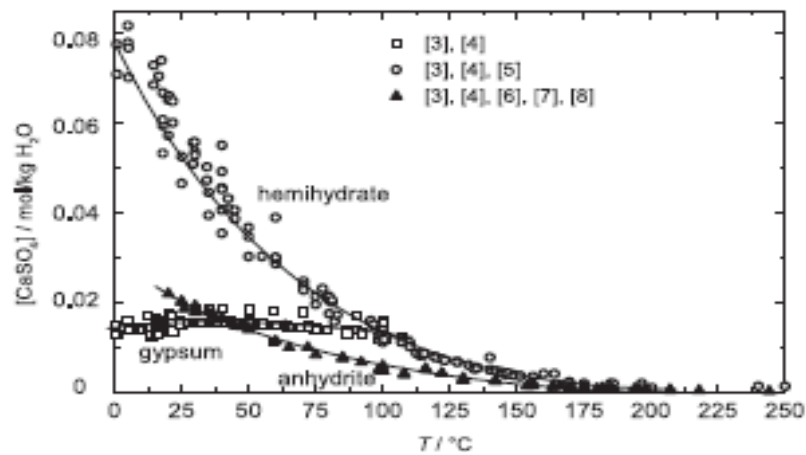


Рис. 2.2. Дані з літературних джерел про розчинність різних кристалічних форм CaSO_4 в температурному діапазоні 0-200°C.

З малюнку 2.2 можна побачити, що дані щодо точки перетину мають значний розкид і залежать від вибраних даних. Основна проблема полягає в тому, що кристалізація ангідриту у воді відбувається досить повільно при температурі нижче 70°C, навіть у присутності кристалів ангідриту.

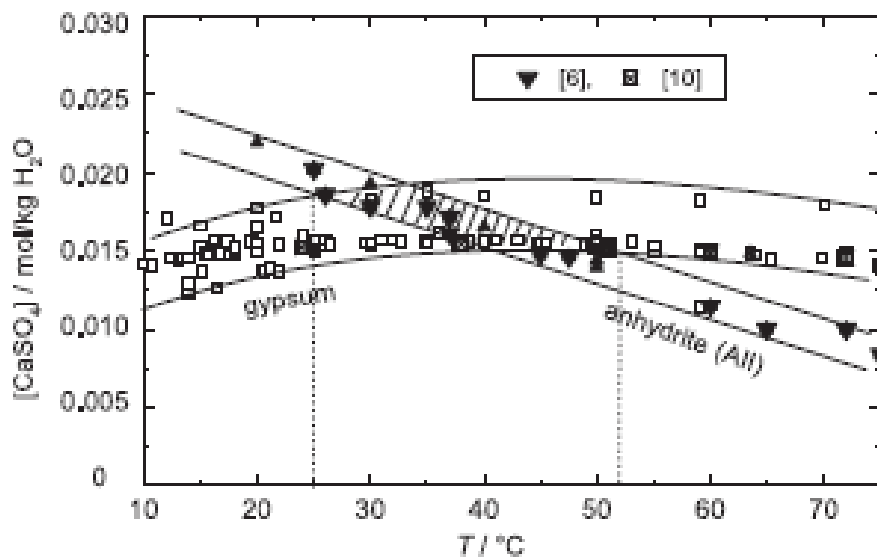
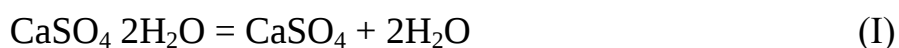


Рис.2.3. Діаграма розчинності (рис. 2.2) для температури переходу гіпсу в ангідрит, значення Хілла та Пошняка.

З рисунку 2.3 видно, що точки даних мають межі температур переходу приблизно від 25 до 52°C. Проте, виявлене Вант Гоффом значення 63°C не

збігається з цим діапазоном. Раніше значення ($T=63\text{ }^{\circ}\text{C}$), згадане Вант Гоффом, було отримане з експериментів та термодинамічних розрахунків. Це значення часто використовується при дослідженні розчинності сольових систем в океанах, як зазначив Д'Анс. Пізніше авторами Хілл і Пошняк, під час вивчення розчинності гіпсу в ангідрит встановлено, що температура переходу між цими фазами повинна бути ще нижчою, приблизно $42 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ще пізніше Харді .У проведеному дослідженні було використано реакційний підхід для вивчення конверсії гіпсу в ангідрит. Для цього були суспендовані гіпс, ангідрит або їх суміш у водному розчині кислоти сульфатної з певною концентрацією. Реакційна суміш була витримана протягом 20-300 днів при постійній температурі в діапазоні $20-70^{\circ}\text{C}$. Після цього було визначено ступінь перетворення, використовуючи типову інтенсивність відбиття на рентгенівській плівці. Залежність була екстрапольована з урахуванням активності води, що дала значення температури переходу $58 \pm 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. На даний час ця температура є оптимальною, але Д'Анс не згідний з результатом Харді. За даними найновіших джерел підтверджують вищезгадану температуру переходу гіпсу в ангідрит. Також було проведено розрахунок енергії Гіббса (ΔG) для реакції (I) з використанням стандартних термодинамічних даних.



За деякими даними, значення енергії Гіббса (G) для реакції (I) приймає значення близьке до нуля при температурі 60°C , хоча точне джерело цих даних не зазначено. Проте, Кнаске і Ганс встановили, що стандартна ентропія ангідриту потребує корекції на $1,6\text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$, щоб відповідати температурі переходу гіпс-ангідрит, яка становить $55,5 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Отже, більш прийнятними є температури в діапазоні між $55-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, ніж температури в діапазоні $42-45\text{ }^{\circ}\text{C}$, що були запропоновані раніше. Умови дослідження підтверджують, що активність води не є постійною під час експерименту, оскільки концентрація розчину і активність води змінюються залежно від процесу (гідратації або дегідратації). При температурах вище точки переходу гіпс стає метастабільним, його розчинність вища, ніж у ангідриті.

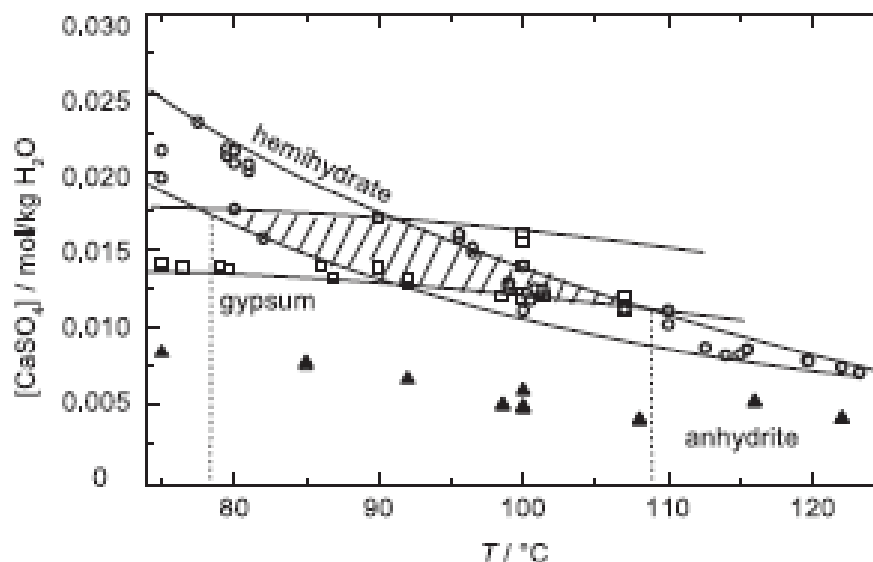


Рис. 2.4. Діаграма розчинності для визначення температури метастабільного переходу гіпсу - напівгідрат.

Van'tHoff експериментально встановив, що температура переходу гіпсу складає 106°C . Однак, у пізнішому дослідженні, Пошняк врахував розчинність та експериментально спостерігав за повним переходом гіпсу у великі кристали напівгідрату протягом 2 днів у чистій воді за температури $100,5^\circ\text{C}$ та встановив температуру переходу на рівні $97 \pm 1^\circ\text{C}$.

2.2. Вплив домішок розчинних солей на температуру фазових переходів

Більшість наявних даних про розчинність гіпсу в електролітних розчинах можна знайти у джерелах. Згідно з аналізом цих досліджень, додавання значних концентрацій іонних електролітів призводить до збільшення розчинності гіпсу в десять разів. Проте, при збільшенні концентрації електроліту, розчинність гіпсу перевищує максимальне значення. Зниження розчинності при високих концентраціях електроліту зв'язане з його гідратаційною здатністю. Більшість досліджень зосереджена на вивченні впливу NaCl на розчинність гіпсу та ангідриту. В насичених розчинах NaCl температуру переходу гіпс-ангидрит оцінюють приблизно в 180°C .

Для порівняння впливу різних електролітів на зсув переходу гіпс-ангідрит необхідно враховувати тільки активність води у розчині, оскільки не виникає утворення нової твердої фази при взаємодії електроліту з сульфатом кальцію. За розчинів з низькою активністю води, наприклад, з MgCl_2 або концентрованими сильними кислотами (HNO_3), гіпс може утворювати напівгідрат при кімнатній температурі під час приготування. Проте не проводилися систематичні дослідження або термодинамічний аналіз утворення напівгідратів у розчинах з низькою активністю води за температури 18-22 °С.

2.3. Опис кристалізації гіпсу: виникнення, кінетика росту кристалів та морфологія.

Дослідження проведені з використанням індукційного періоду при температурі від 25 до 90°C та відносних пересиченнях показали, що енергія активації становить 30 кДж/моль, а міжфазовий натяг - 37 мДж/м². Автори статті визначали час індукції за допомогою мутності, а також проводили титрування концентрації ЕДТА в розчинах NaCl до 6 моль/кг. Зазначалося, що наявність NaCl значно впливає на зародження гіпсу. Зокрема, найкоротший час індукції спостерігався при 3 моль/кг, за якого розчинність гіпсу була найбільшою, а перенасичення найменше. При зростанні розчинності міжфазовий натяг зменшувався. За температурною залежністю при 3М NaCl, була розрахована енергія активації, яка становила 53 кДж/моль.

Проведене дослідження підтвердило вплив молярного співвідношення $\text{Ca}^{2+}:\text{SO}_4^{2-}$ у розчині на кінетику кристалізації гіпсу. Виявлено, що збільшення цього співвідношення призводить до зниження швидкості росту кристалів. Зокрема, зафіксовано більш помітний ефект при взаємодії з KCl, ніж з NaCl. У розчинах останнього швидкість росту кристалів гіпсу є меншою. Припускається, що це пов'язано з адсорбцією іонів натрію, що впливає на кінетичні процеси.

Додавання інгібіторних добавок, таких як фосфонати, призводить до індукційного періоду у розчинах гіпсу, в які вносять кристали для затравки. Однак після індукційного періоду кінетика росту залишається незмінною, а змін морфології не виявлено. Це дозволяє узагальнити, що інгібітори адсорбуються на поверхні гіпсу і впливають на ріст. Дослідження з вивчення кінетики процесу кристалізації гіпсу з ангідриту у воді при температурах від 10 до 40 °C показали, що зародження центрів кристалізації гіпсу є основним фактором, який контролює кінетику перетворення напівгідрату в гіпс. Бертольд досліджував вплив різноманітних органічних та неорганічних добавок на розмір та форму кристалів. Зокрема, введення поліакриламід (ПАА) призводить до уповільнення процесу кристалізації та зростання видовжених агрегатів. Амацьє вивчав вплив добавок, таких як малонова, винна та поліакрилова кислоти, триполіфосфат натрію, лаурилсульфат натрію, хлорид додециламонію та сульфат амонію, на процес кристалізації гіпсу. Відомо, що великі кристали можуть мати як високу, так і низьку міцність.

2.3.1. Іонне заміщення в гіпсі та споріднених з ним фазах.

Швидкість перетворення ангідриту в гіпс можна прискорити за допомогою кислот, лугів і солей, зокрема сульфатів лужних металів. Під час гідратації у розчинах можуть утворюватися перехідні комплекси та подвійні солі, залежно від температури та концентрації розчинів. Кушнір досліджував співвідношення між Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} та гіпсом і визначив їх коефіцієнти розподілу при концентрації від 10^{-5} до $3 \cdot 10^{-4}$. Для Na^+ , K^+ , Mg^{2+} не спостерігалось екстенсивного включення, але була виявлена кореляція зі швидкістю росту гіпсу. Значення коефіцієнта розподілу для Sr^{2+} становило від 0,2 до 0,7; але через низьку розчинність SrSO_4 абсолютні кількості включеного Sr^{2+} були дуже малі. Під час кристалізації гіпсу з розбавлених розчинів було виявлено поглинання Cd^{2+} , але специфічних ефектів не спостерігалось. З іонами HPO_4^{2-} утворюються тверді розчини, подібні до мінералу брушиту $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Дослідження авторів показали, що до складу гіпсу може входити до 70 мас.% $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Тому мінерал ардеаліт $\text{CaSO}_4 \cdot \text{CaHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ можна

розглядати як змішаний кристал на основі гіпсу у формі $\text{Ca}(\text{SO}_4)_{1-x}(\text{HPO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з $x=0,5$. Зневоднення $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ відрізняється від зневоднення гіпсу . Фосфат натрію, NaH_2PO_4 , також може включатися до гіпсової решітки .

2.3.2. Напівгідрат кальцію сульфат і фази, пов'язані з ним.

Мінерал базаніт є природним напівгідратом кальцій сульфату, який можна отримати шляхом висушування гіпсу при підвищених температурах за допомогою топотактичної реакції у твердому стані. У сухій системі для напівгідрату існує стабільна область $T\text{-}p\text{-H}_2\text{O}$, яка була досліджена детально . Як правило, напівгідрат кристалізується як метастабільна фаза у водних розчинах через низьку швидкість кристалізації стабільного ангідриту.

Гіпсову суспензію нагрівають до температури переходу, щоб отримати напівгідрат, який зазвичай кристалізується у вигляді гексагональних агрегатів. Якщо розглядати полікристалічний гіпс, то процес розчинення гіпсу і утворення перенасичення відносно напівгідрату є переважаючим механізмом, з наступною кристалізацією напівгідрату і ростом центрів до макроскопічних кристалів із розчину чи на поверхні вихідного кристалу гіпсу. Отже, перетворення гіпсу в напівгідрат можна вважати топотактичною реакцією лише для монокристалів гіпсу. Для досягнення контролю над формою та розміром кристалів у виробництві спеціального гіпсового в'язучого необхідне глибше розуміння механізмів кристалізації.

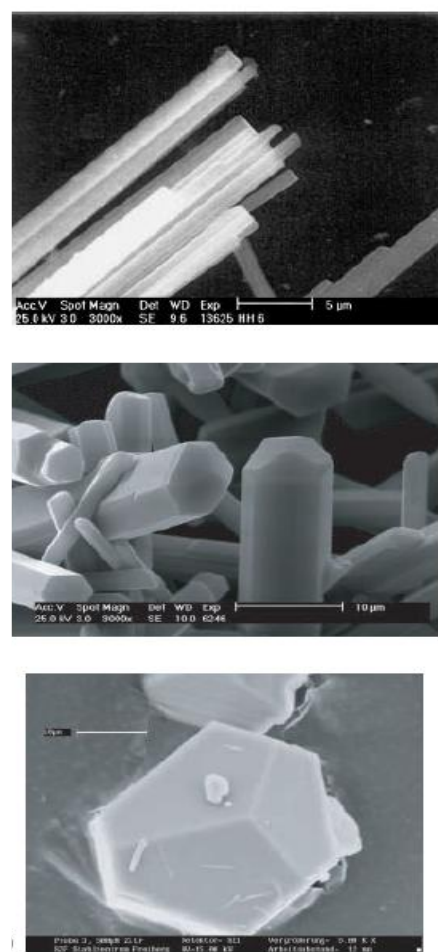


Рис. 2.5 (1, 2, 3). Кристали гіпсу.

Контроль процесу зазвичай досягається за допомогою органічних та неорганічних добавок, які впливають на морфологію напівгідрату. Додавання електролітів також може знизити температуру переходу гіпс-напівгідрат та

впливати на морфологію кристалів. Дослідження дигідратів і напівгидратів показують, що зміни стану поверхні зразків можуть впливати на їх термічну поведінку. Волокнисті кристали (рис. 2.5(1)) Кристали у формі волокон характеризуються більшою термічною стабільністю, їх зневоднення відбувається при трохи вищих температурах (100-160°C) в порівнянні з кристалами у формі диска (рис. 2.5.(3) (90-125°C). Щодо морфології паличок (рис. 2.5(2)) - повільний перехід гіпсу в ангідрит (форма сульфату кальцію з вищою термічною стабільністю), що характеризується відсутністю різкого екзотермічного ефекту та відбувається при вищій температурі (вище 320°C). При цьому, у водній системі перехід гіпсу в ангідрит зазвичай не відбувається безпосередньо, а через проміжний етап утворення напівгідрату, який дуже повільно переходить у форму ангідриту. Аналогічні процеси спостерігаються при перетворенні кристалів гіпсу у форми дисків та паличок.

2.4. Іонне заміщення катіонами Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+}

та рідкоземельних елементів у гіпсі.

Проведені дослідження щодо включення іонів натрію в напівгідрат . Зокрема, пентасіль натрію $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ можна отримати шляхом змішування гіпсу в розчинах, що містять натрію сульфат, при температурі 75°C. Процес перетворення залежить від температури і може тривати від 4 до 7 днів . Хоча автори називають цю сполуку Na-полігалітом, назву «полігаліт натрію» вже використовували для солі складу $3/5\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2/5\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ з напівгідратною структурою. За цією структурною схемою можливий безперервний ряд твердих розчинів $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} - (\text{Na}_{2x}\text{Ca}_{6-x})\text{SO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [54]. Намагання приготувати такі тверді розчини з розчинів, що містять Na_2SO_4 або NaCl , завжди закінчувалися дуже близькими за складом пентасолями $\text{Na}_2\text{Ca}_6(\text{SO}_4)_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ чи з меншим вмістом натрію $\text{Na}_{0,5}\text{Ca}_{5,75}(\text{SO}_4)_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [52]. Згідно з термічним аналізом, іони натрію розміщені в каналах напівгідрату вздовж осі С. Відомо, що зі збільшенням концентрації натрію температура дегідратації напівгідрату збільшується. Спостереження показують, що найвища температура дегідратації спостерігається для солі калію, яку дослідив Autenrith.

Цю сіль називають «Na-полігалітом», де частково іони натрію замінені іонами калію. Заміщення іонів натрію на іони калію у каналах створює більш сильну перешкоду для виходу молекул води з каналу .

Заміна іонів натрію на калій в каналах також вказує на можливість заміщення іонами амоніаку в структурі напівгідрату. Дослідження показали, що збільшення концентрації іонів натрію в напівгідраті призводить до структурних деформацій та розриву утворення твердого розчину.

2.4.1. Взаємодія калійних солей з гіпсом.

У літературі вже було описано стійкість подвійної солі $K_2SO_4 \cdot 2CaSO_4$, змінюється лише температура її плавлення . Було запропоновано можливе існування фаз $K_2SO_4 \cdot 3CaSO_4$, $K_2SO_4 \cdot CaSO_4$, які теоретично могли б існувати за температур нижче $780^\circ C$. Дослідженнями Голубевої була виявлена сполука $2K_2SO_4 \cdot 3CaSO_4$ з температурою плавлення $1020^\circ C$. Однак, авторами було проведено дослідження фазових рівноваг за високих температур і встановлено, що лише фаза $K_2SO_4 \cdot 2CaSO_4$ (лангбейніт кальцію) є стійкою, що узгоджується з раніше наведеними даними . Хоча властивості лангбейніту кальцію вже описані в літературі, тепловий ефект, що спостерігається при $936^\circ C$, залишається невідомим. Автори вважають, що ці дані не є очікуваною інверсією до високотемпературного $K_2SO_4 \cdot 2CaSO_4$, який вказаний на фазових діаграмах . При кімнатній температурі $K_2SO_4 \cdot 2CaSO_4$ (лангбейніт кальцію) має ромбічну решітку, але при підвищенні температури до $200^\circ C$ вона перетворюється на кубічну структуру лангбейніту ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$), яка може утворювати тверді розчини з ромбічною фазою при високих температурах. Такі тверді розчини було показано при термічному розкладанні полігаліту. Безводні подвійні сульфати калію і кальцію не кристалізуються з водних розчинів при температурі нижче $200^\circ C$. У системі $K_2SO_4 - CaSO_4 - H_2O$ майже до $200^\circ C$ виникають лише дві подвійні солі - сингеніт ($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$) і георгеїт ($K_2SO_4 \cdot 5CaSO_4 \cdot H_2O$) [70].

Діапазон концентрацій сингеніту вздовж ізотерми розчинності зменшується зі зростанням температури, а область ізотерми георгеїту навпаки

зростає. При контакті з водними розчинами максимальна температура існування сингеніту у системі до 200 °С обмежена приблизно 180–190 °С. При високих концентраціях калію сульфату за температури 200 °С утворюється безводний подвійний сульфат ($K_2SO_4 \cdot CaSO_4$), який вивчався у моноклінній просторовій групі $C2/c$ з параметрами решітки $a=7,510(2)\text{Å}$, $b=21,856(4)\text{Å}$, $c=9,237(2)\text{Å}$ і $\rho=113,24$. Ця подвійна сіль може вважатися кальцієвим аналогом пальмієриту ($K_2SO_4 \cdot PbSO_4$) [71]. Є питання щодо можливості утворення поля $K_2SO_4 \cdot CaSO_4$ в безводній системі K_2SO_4 – $CaSO_4$. Для подвійних солей, таких як сингеніт і горгеїт, відомі заміщення йонів K^+ на NH_4^+ та Rb^+ . У статті було підтверджено, що заміна одновалентного іона в ряду K^+ – NH_4^+ – Rb^+ – Cs^+ зменшує верхню температурну межу стійкості гідратів у водних розчинах. Сингеніт рубідію існує лише при температурі нижче 42 °С, для сульфату цезію подвійна сіль з $CaSO_4$ є невідомою. З іншого боку, з водних розчинів безводна сіль $Cs_2SO_4 \cdot 2CaSO_4$, типу кубічного ланбейніту, утворюється вже при температурі нижче 0 °С. Існує одна водна фаза подвійної солі $xLi_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot 3H_2O$, де значення молярного числа x може змінюватися, такого типу сіль також відома в системі Li_2SO_4 . Ця фаза може кристалізуватися з водного розчину при підвищених температурах. Однак, в потрійній системі Li_2SO_4 – $CaSO_4$ – H_2O при 25 °С кристалізуються лише моногідрат $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ та $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

2.5. Загальна характеристика та властивості природного полігаліту

Мінерал полігаліт, що міститься у кам'яних солях, зазвичай складається з потрійного кристалогідрату ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$) з середнім вмістом 1-3%. Його гідратна вода координується іоном магнію і може бути втрачена лише при нагріванні до температури вище 250 °С. Утворення полігаліту відбувається при взаємодії гіпсу з відповідними розчинами у потрійній системі K_2SO_4 – $MgSO_4$ – H_2O за температури вище 70 °С. Недавні дослідження стосовно рівноваги розчинності в 6-компонентній системі океанічної солі, які включають стійкість полігаліту при температурах між 35-110 °С, джерела.

З проведеного огляду можна зробити висновок, що напівгідрати утворюються при зневодненні гіпсу в сухому твердому стані чи водних розчинах за підвищених температур. Вони мають різні термічні та гідратаційні властивості, які не пов'язані зі специфічними структурними особливостями. Умови утворення напівгідратів є важливими в процесах, де гіпс або кальцій сульфат беруть участь та регулюється температурний режим. Багато досліджень було проведено з вивчення процесу кристалізації гіпсу і кінетики твердіння, враховуючи різну дію добавок, оскільки в'язучі та конструкційні матеріали на основі гіпсу мають важливе значення. На даному етапі не існує загальної моделі, яка б пояснювала вплив більшості ефектів на динаміку і морфологію кристалів. Крім того, систематичних кінетичних досліджень щодо утворення напівгідратів у водному розчині не проводилося. Аналіз отриманих даних є важливим для наших експериментальних досліджень, оскільки процес конверсії за участю гіпсу (кальцій сульфату) лежить в основі одержання запропонованого калійного добрива - сингеніту. Тому в наступному розділі буде досліджено кристалізацію сингеніту з розчинів, що містять йони калію, магнію, сульфатів, хлоридів.

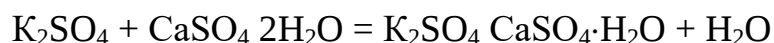
Розділ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ КРИСТАЛІЗАЦІЇ СИНГЕНІТУ З РОЗЧИНІВ КАЛІЙНИХ СОЛЕЙ

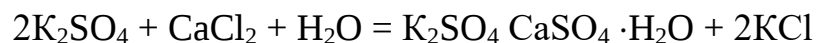
Сингеніт належить до природних мінералів і невеликі кількості його присутні у родовищах полімінеральних солей. Він був відкритий наприкінці 19 століття у родовищі полімінеральних калійних руд поблизу міста Калуш, що надало йому другу назву - калушит. Пізніше цей мінерал був знайдений в Німеччині на калійній шахті Глюкау-Зондерхаузен. Сингеніт співіснує з такими природними мінералами, як гіпс і галіт, гіпс і глазерит, мірабеліт і полігаліт, як було зазначено у попередньому розділі. Штучний сингеніт можна отримати під час реакції між концентрованим розчином хлориду калію та кристалічним сульфатом кальцію (гіпсом). Взаємодія хлориду калію з гіпсом супроводжується утворенням сингеніту та кальцій хлориду, згідно такого рівняння реакції:



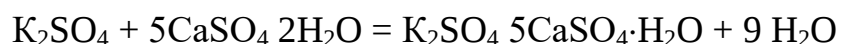
Сингеніт може бути отриманий шляхом взаємодії природного гіпсу або сульфату кальцію з концентрованим розчином калій сульфату. В процесі кристалізації не виникає жодних додаткових компонентів. Цей хімічний процес описується відповідним рівнянням реакції:



Штучний сингеніт також можна синтезувати при взаємодії розчину сульфату калію з розчином кальцій хлориду, що може бути представлено рівнянням реакції:



Різні температурні умови впливають на процес взаємодії іонів калію, кальцію та сульфатів, при цьому утворюються різні продукти. Наприклад, кристалізація пентасульфату кальцію відбувається при температурі вище 32°C, тоді як отримання сингеніту можливе в діапазоні температур від 0 до 100 °C. Схематично процес відображається рівнянням реакції:



На основі досвіду та наукових даних можна зробити висновок, що чистий сингеніт можна отримати з концентрованих розчинів калію, якщо температура не перевищує 32°C. Крім того, існують методи промивання природної полігалітової породи водою з додаванням натрію хлориду у концентрації до одного відсотка, за якими отримується чистий мінерал полігаліт, який може бути пізніше перероблений на сингеніт.

3.1. Дослідження впливу температури і тривалості процесу на ступінь перетворення гіпсу в сингеніт

Сингеніт може бути утворений з гіпсу та розчину сульфату калію шляхом рідкофазного перетворення. Це найраціональніший процес одержання сингеніту, тому що в результаті реакції утворюється тільки сингеніт і вода. Тривалість реакції відіграє важливу роль у кристалізації сингеніту. Для дослідження цього ефекту, вихідний розчин було випаровано до концентрації 4,20 % Mg, після чого спостерігалось утворення осаду натрій хлориду, тобто його вислювання. Потім до отриманого фільтрату додавали кристалічний калій хлорид (50 г) та реактивний гіпс (50 г) при температурі 55 °C, з постійним перемішуванням за допомогою мішалки. Під час процесу конверсії досліджували проби рідкої та твердої фаз за йонним складом. Результати хімічних аналізів занесені в таблиці 3.1, 3.2 (Додаток 1). Також на рис. 3.1. приведена залежність зміни вмісту сульфатів у розчині від тривалості процесу перетворення сингеніту. Експеримент показав, що концентрація сульфат-іону поступово знижувалась в рідкій фазі від 6,74% до 4,61%, при цьому перші години реакції були найбільш інтенсивними. Збільшення тривалості реакції не мало значного впливу на концентрацію сульфат-іону. Концентрація іонів калію в твердій фазі також зменшувалась з часом, при цьому через 60 хвилин вона становила 15,99 %, а вміст сульфатів - 21,17%. Після проведення експерименту було визначено мінеральний склад твердої фази з урахуванням послідовності кристалізації мінералів: спочатку утворився полігаліт, потім сингеніт, гіпс, лангбейніт та леоніт. Зроблені розрахунки показали, що у твердій фазі

міститься до 26,6% сингеніту, 10,7% леоніту, до 23,6% сильвіну KCl, 3,7% NaCl.

За проведеними розрахунками, отримана система є насиченою хлорид йонами. Концентрація сульфатів у рідкій фазі знижується до 4,61 % після 3 годин взаємодії, але в твердій фазі залишається до 15,9 % гіпсу, який не прореагував. Насиченість за NaCl не має впливу на процес утворення сингеніту.

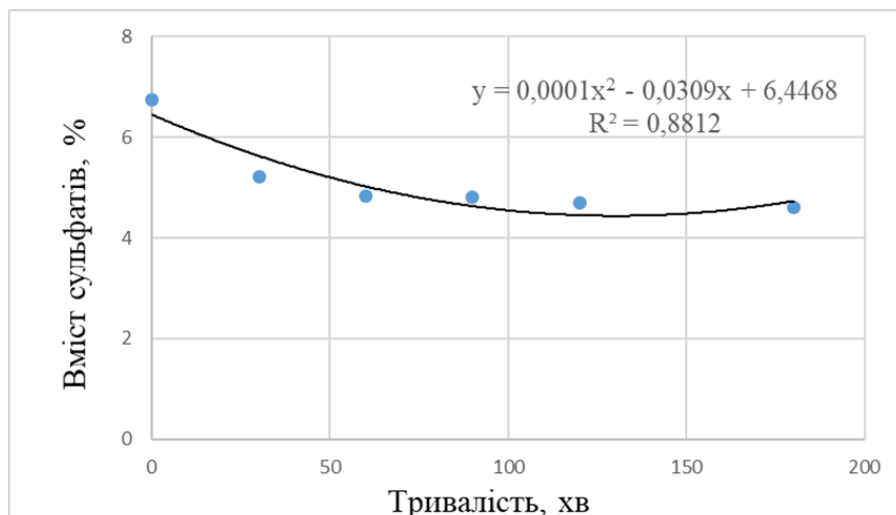


Рис. 3.1. Залежність зміни концентрації сульфат йонів у рідкій фазі від тривалості процесу синтезу сингеніту.

Таблиця 3.1 містить розрахункові мінеральні склади твердих фаз, які утворюються під час синтезу сингеніту, на різних етапах процесу. Аналіз даних показує, що вміст леоніту збільшився до 6,92 %, а вміст сингеніту - до 13,75 %.

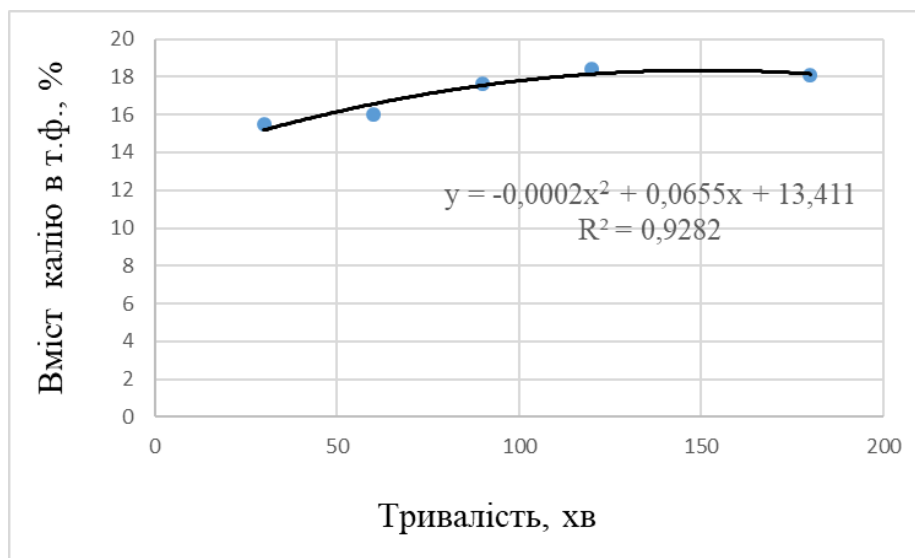


Рис. 3.2. Залежність зміни концентрації калію в твердій фазі від тривалості процесу синтезу сингеніту.

При обчисленнях мінерального складу враховувалися кількості леоніту, а також ступінь перетворення гіпсу, що приводило до зменшення кількості сингеніту. Слід зауважити, що у системі, яка насичена калійно-магнієвими солями, леоніт не утворюється за температури 55°C.

Таблиця 3.1

Зміна мінерального складу (твердої фази) з тривалістю
процесу конверсії сингеніту

Тривалість хв	Леоніт $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	Сингеніт $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$	Гіпс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Сильвін KCl	Галіт NaCl	Вода H_2O
30	3,71	12,93	14,78	22,85	2,91	33,19
60	6,92	13,75	17,01	23,61	3,71	37,17
90	9,35	13,89	16,86	23,47	3,44	32,66
120	5,14	26,57	12,28	21,43	3,57	29,66
180	10,70	14,28	15,87	23,58	2,61	33,31

3.2. Вивчення впливу температури на вихід сингеніту

В лабораторних умовах було досліджено вплив температури на процес синтезу сингеніту. Для отримання сингеніту вихідний розчин упарювали до 4,2% Mg, потім додавали калій хлорид та гіпс і нагрівали до різних температур у межах 25-90 °C. Процес синтезу тривав протягом 1 години за постійного перемішування у термостатованому реакторі. Під кінець експерименту зупиняли мішалку та вимірювали швидкість освітлення суспензії. Для проведення хімічного аналізу відібрали проби рідкої і твердої фаз. Результати аналізів наведені в таблицях 3.3-3.4. (див. Додаток 3). Графік залежності концентрації іонів K^+ в розчині від температури (див. рис. 3.3) був побудований на основі оброблених даних результатів хімічних аналізів. З цього графіку видно, що при збільшенні температури вміст іонів калію в рідкій фазі збільшується, досягаючи максимального значення 6,01 % при 90°C. Це можна пояснити значним зростанням розчинності KCl при підвищенні температури.

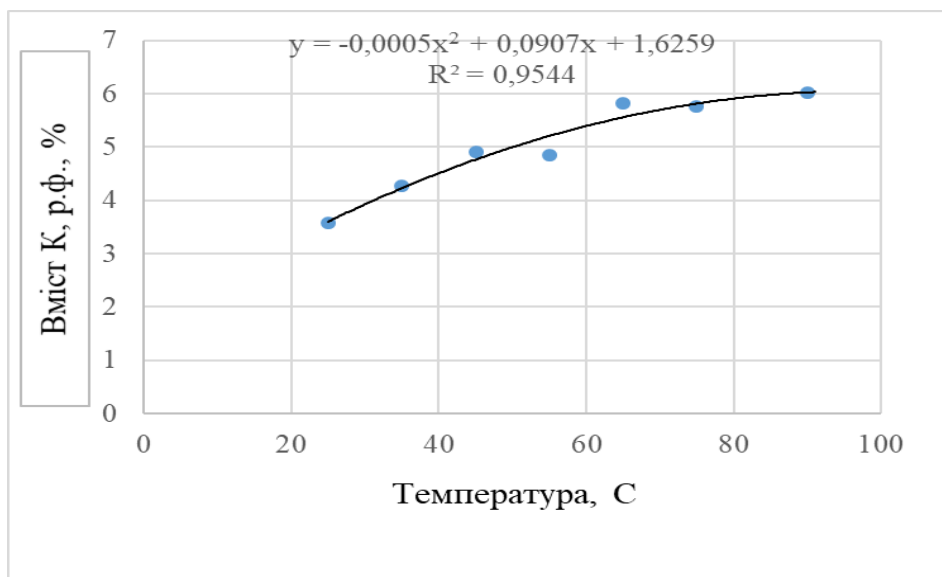


Рис. 3.3. Залежність зміни концентрації іонів K^+ в рідкій фазі від температури процесу утворення сингеніту

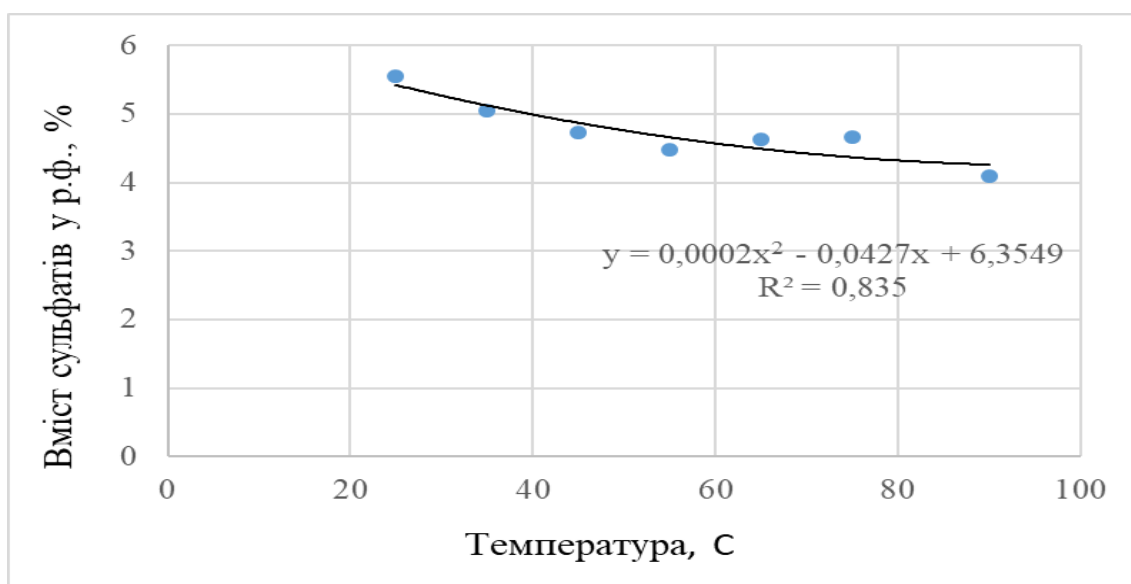


Рис 3.4. Залежність зміни концентрації іонів SO_4^{2-} в рідкій фазі від температури процесу утворення сингеніту

На малюнку 3.4 показано, що при збільшенні температури концентрація іонів SO_4^{2-} в рідкій фазі зменшується з 5,56% до 4,09%. В інтервалі температур від 35 до 55°C концентрація іонів Mg^{2+} в рідкій фазі залишається майже незмінною, але збільшення температури вище 55°C призводить до поступового зменшення її концентрації (до 3,91%). Натомість у твердій фазі концентрація магнію збільшується завдяки утворенню магнійвмісних мінералів (див. рис. 3.5).

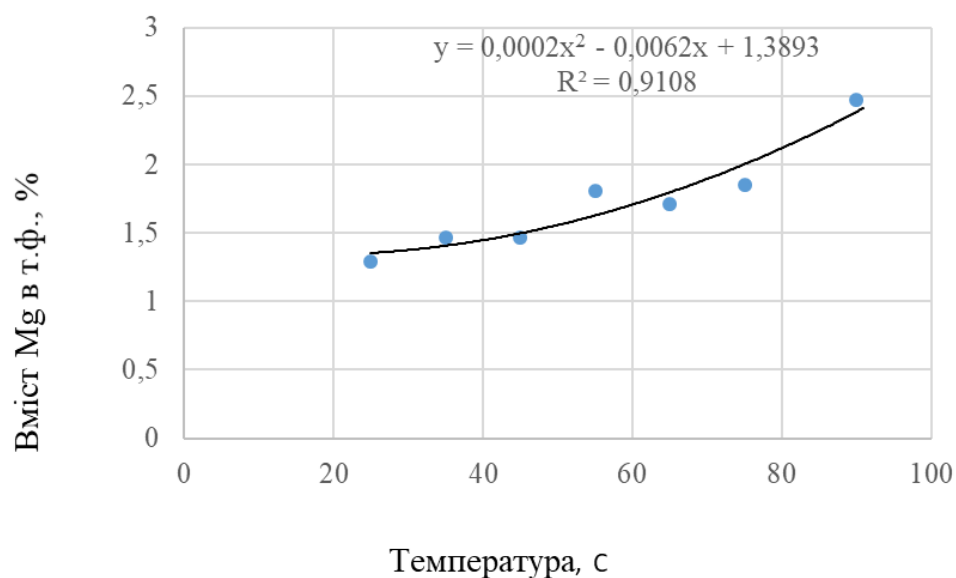


Рис. 3.5. Залежність зміни концентрації Mg^{2+} в твердій фазі від температури.

Таблиця 3.2

Мінеральний склад твердих фаз, отриманих за різних температур

t, C	Леоніт $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	Сингеніт $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$	Гіпс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Сильвін KCl	Галіт NaCl	Швидкість осідання, сингеніту м/год	Ступінь перетворення гіпсу в продукт, %
25	7,19	-	3,41	45,59	8,63	0,09	-
35	4,66	27,84	31,23	36,27	-	0,04	9,1
45	13,32	8,02	31,38	42,40	4,88	0,15	6,55
55	17,46	10,90	29,80	34,82	7,02	0,14	9,11
65	7,44	16,65	34,45	33,05	8,41	0,21	14,52
75	-	23,22	33,93	24,54	5,78	0,22	15,81
90	-	15,76	37,71	17,30	9,20	0,1	10,30

З результатів розрахунків, зазначених у таблиці 3.2, видно, що найбільше перетворення гіпсу в сингеніт спостерігається при температурі 35°C, тоді як конверсія сингеніту становить 9,1%. Дослідження також показали, що найбільша концентрація леоніту, що є найціннішим компонентом добрива, у

твердій фазі досягається при 55°C і становить 17,46 %. У досліджуваному діапазоні температур від 25 до 90 °C концентрація сульфат-іонів у розчині залишається високою і становить 5,5%. Зважаючи на те, що швидкість освітлення суспензій є низькою (менше 0,22 м/год), можна зробити висновок про необхідність більш тривалого часу для повного розділення реакційної суміші.

Діапазон температур для утворення сингеніту належить до інтервалу від 0 до 100 °C, як було вказано раніше. Однак, при температурах понад 32 °C може утворюватися пентасульфат кальцію, де вміст оксиду калію буде нижчим, ніж у сингеніту. Тому важливо провести дослідження в межах температур, які забезпечують максимальний вихід сингеніту а, відповідно, високий вміст K_2O у твердій фазі та кінцевому продукті - сингеніті.

Так як на процес утворення сингеніту має вплив температурний режим, а якість одержаного добрива залежить від вмісту йонів калію в ньому, то було проведено серію експериментів зі зміненими методиками. Щоб вивчити оптимальний температурний режим, при якому відбувається максимальний вихід сингеніту та збільшується вміст K_2O у твердій фазі. Для таких досліджень каїніт та хлорид калію розчиняли в киплячій воді і витримували розчин до досягнення необхідної температури в діапазоні 10-90°C. Для конверсії використовували 175 г каїніту, порошок гіпсу та розраховану кількість калій хлориду. Гіпсовий порошок додавали до каїнітового розчину при постійному перемішуванні суспензії, а отриману сингенітову суспензію витримували 4 години при відповідній температурі. На другому етапі експерименту відділену тверду фазу висушували та аналізували на вміст іонів. Результати показали, що каїніт містив 12,19 % K_2O .

З графіка залежності ступеня конверсії гіпсу від температури (див. рис. 3.6) видно, що ступінь перетворення гіпсу залежить від температури. Найбільший ступінь перетворення можна досягти в діапазоні температур 65 ...75° C.

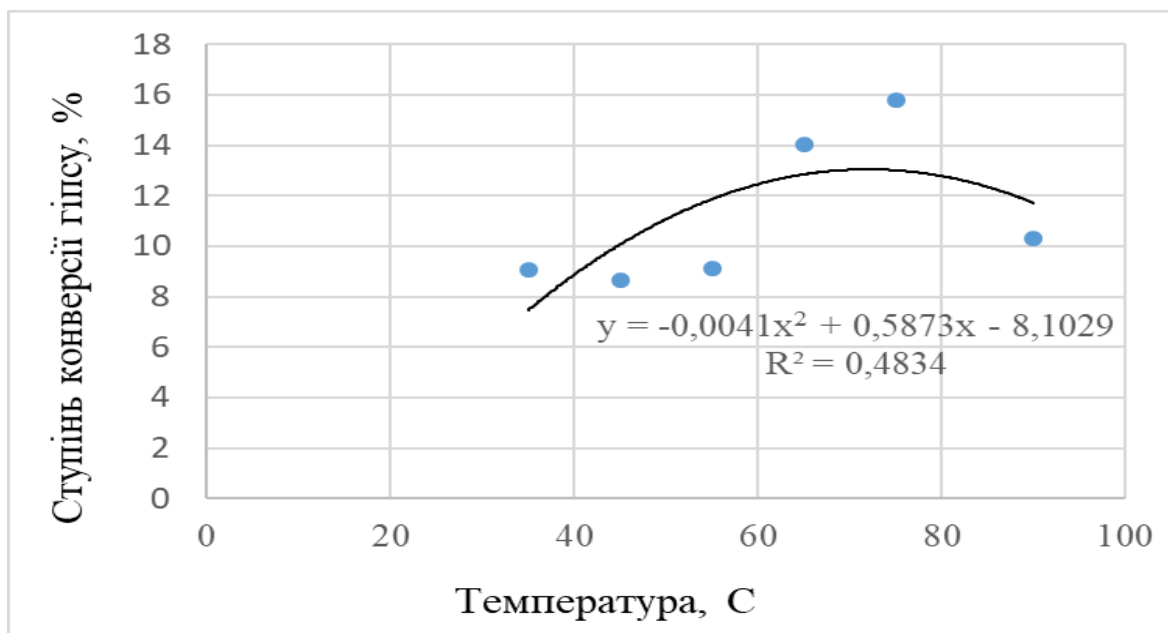


Рис. 3.6. Вплив температури на ступінь конверсії гіпсу.

За даними таблиці 3.5 (див. додаток 4), можна зробити загальний висновок, що збільшення температури сприяє збільшенню вмісту оксиду калію в сингеніті до 40 °С. Проте наступне підвищення температури знижує вміст K_2O та зменшує вихід сингеніту. Охолодження суспензії сингеніту до кімнатної температури та збільшення тривалості відстоювання осаду збільшує вміст K_2O у сингеніті на 1,5–2,5 %.

3.3. Вплив концентрації розчину каїніту на процес отримання сингеніту.

Для отримання сингеніту необхідні концентровані калійно-магнієві розчини, які можна отримати шляхом упарювання або донасичення солями. У рамках серії експериментів використовували розчини з концентрацією каїніту від 300 до 900 г/дм³. Для осадження сингеніту з сольових розчинів використовували гіпс у кількості, що перевищувала теоретично необхідну, на 35 %. При розрахунку маси калій хлориду, який вводили у систему, враховували вміст магній сульфату та калій хлориду в каїніті. Каїніт і розраховану масу калію хлориду розчиняли у воді за температури 90-100°C, після чого до отриманого розчину додавали гіпсовий порошок при постійному перемішуванні. Після осадження сингенітової пульпи її піддають додатковій

термічній обробці. Суспензію кип'ятять 15 хвилин та охолоджують до температури 20-22°C. Отриману суспензію розділяють на вакуум-фільтрі на рідку та тверду фази. Після фільтрування тверду фазу висушують та відбирають пробу для наступного аналізу. Як показують дані аналізів та проведених розрахунків, отримана тверда фаза є сингенітом, який можна застосовувати як калійне добриво сульфатного типу.

3.4. Дослідження режиму висушування сингеніту.

В попередньому розділі роботи вказувалося, що досягнути повного осадження сингеніту можна лише з концентрованих розчинів каїніту. Можна припустити, що з розбавлених розчинів викристалізовується калійно-магнієва сіль, яка дегідратує при інших температурах ніж сингеніт. Тому дуже важливо було дослідити температуру висушування одержаного продукту. Взагалі, температурний режим є важливим чинником для більшості технологічних процесів, зокрема і при одержанні сингеніту. При дослідженні було отримано два зразки сингеніту, їх сушили до постійної маси при температурі 105 - 470°C. З втрат маси при нагріванні розраховували кількість води. (Додаток 3). На риску 3.7 показано як впливає температура висушування сингеніту на кількість виділеної води.

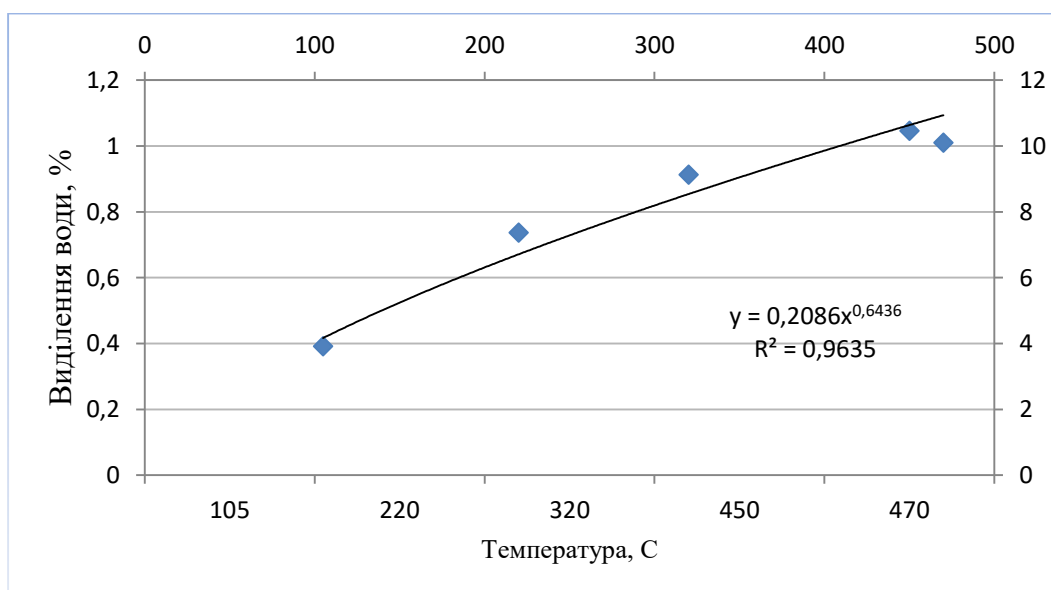


Рис. 3.7. Залежність кількості виділеної води (%) від температури висушування сингеніту (°C).

Дані результати доказують, що в промислових умовах потрібно проводити повне висування при температурі 400-450°C. В результаті можна отримати добриво з вищими вмістом калій оксиду, що спрощує процес та здешевлює транспортування добрива.

Запропонована схема отримання сингеніту при використанні каїнітового розчину, дає можливість отримати кінцевий продукт із вмістом 18% K_2O з практичним виходом до 84 %. Одержані показники не є вирішальними, змінюючи деякі параметри (подрібнення, температуру, тривалість) можна одержати продукт ще якісніший продукт, з вищим вмістом калій оксиду. Підвищити якість добрива можна шляхом виділення нерозчинних домішок, у природному каїніті. Наприклад, якщо виділити спочатку галіт ($NaCl$), то можна отримати ще чистіший продукт, який буде підвищувати якість сингеніту. Також осадження сингеніту можна проводити з гарячих розчинів каїніту, які отримують за схемою виробництва калій сульфату. Ця технологія є відома і мала практичну реалізацію при одержанні калійних добрив (на сульфатній фабриці в Калуші). Отриманий із природного каїніту сингеніт містить значну кількість домішок розчинних солей магнію та натрію, тому потрібне відмивання сингеніту водою, що має збільшити вміст основного продукту у виділеному осаді. Це буде ще один спосіб підвищення якості сингеніту.

3.5. Залежність виходу сингеніту від часу кристалізації

Час відстоювання пульпи сингеніту не справляє значного впливу на вихід продукту. Як видно з рис. 3.8 мінімально необхідний час відстоювання пульпи - 2-2,5 години. Більш тривале витримування помітного збільшення виходу продукту не дає. Тому доцільно використовувати до 2 годин часу для відстоювання пульпи та одержання осаду сингеніту, який піддається фільтруванню, висушуванню та аналізу на вміст оксиду калію.

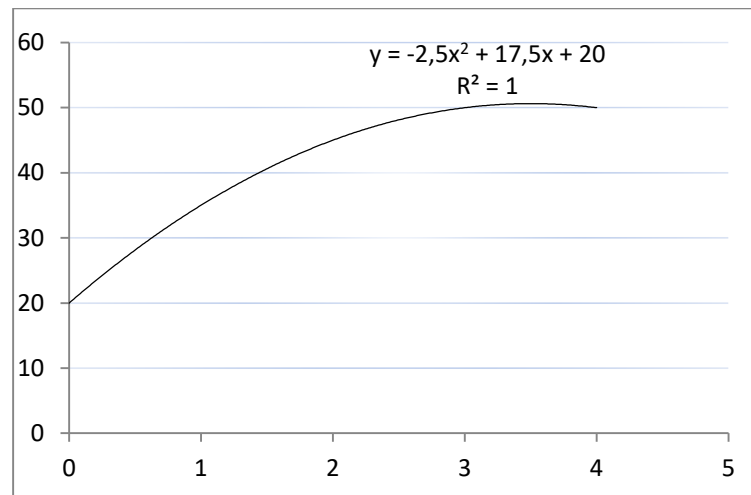


Рис.3.8. Вплив часу відстоювання суспензії на вихід сингеніту

Розділ 4.

ОДЕРЖАННЯ СИНГЕНІТУ ТА ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ

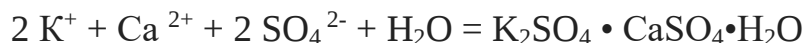
4.1. Шляхи підвищення якості і виходу сингеніту

Розроблена принципова технологічна схема одержання сингеніту з прикарпатських каїнітів дає можливість одержати продукти з вмістом близько 18 % K_2O при його виході 82-84 %. Але ці показники можна і треба підвищувати для одержання якіснішого продукту (з вмістом K_2O більше 20 %). Для цього можна застосувати методику попереднього виділення тих нерозчинних домішок, вміст яких в природному каїніті становить до 15%. Крім того, необхідно передбачити попереднє виділення галіту, що дає можливість одержати менш забруднений продукт та сприятиме підвищенню якості сингеніту. Виходячи з цих міркувань, доцільно проводити осадження сингеніту з таких гарячих розчинів каїніту, які одержуються за прийнятою схемою виробництва сульфату калію при розчиненні каїніто-лангбейнітових порід. Ця стадія застосовується у технології калійних солей, тому калійні комбінати Прикарпаття мали в цьому досить великий досвід.

Оскільки одержаний з природного каїніту сингеніт містить ще дуже значну кількість добавок розчинних солей (KCl , $MgSO_4$, $MgCl_2$), то доцільно проводити відмивання сингеніту водою, що сприятиме збільшенню вмісту основного продукту у виділеному осаді. Це другий шлях підвищення якості сингеніту.

На наступному етапі лабораторних досліджень вивчалася можливість одержання сингеніту з таких мінералів: лангбейніту, полігаліту, сильвініту, шеніту і глазериту. Було встановлено можливість одержання сингеніту з різних калійних мінералів, які зазвичай знаходяться разом з каїнітом в природних умовах, а також із хлоридом калію. Як показали результати попередніх орієнтованих досліджень, сингеніт може бути одержаний з цих солей, але з невеликим практичним виходом.

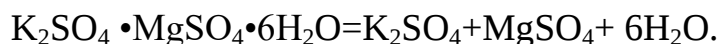
З літературних даних та попередньо проведених досліджень випливає, що хімізм процесу утворення сингеніту зводиться до взаємодії іонів калію, кальцію і сульфат- іонів, яка проходить в розчині за рівнянням реакції:



Оскільки ця реакція рівноважна, вихід сингеніту залежить від багатьох факторів і в першу чергу від концентрації реагуючих іонів. З цього випливає, що сингеніт можна одержувати не тільки з різних розчинів при умові наявності в останніх необхідної концентрації цих іонів, а також можна використовувати розчини таких сульфатних солей, як шеніт ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) та глазерит ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$). Одержання сингеніту з шеніту і глазериту має велике практичне значення, тому що вони є виробничими напівпродуктами в технології одержання калійних добрив. Хоча більший практичний інтерес становить виробництво сингеніту з гарячого каїнітового розчину в поєднанні з використанням відходів гіпсу, останній одержується у великих кількостях при виробництві сульфату калію. Правильне розв'язання цих практично важливих питань зробило б технологію сингеніту перспективною і дозволило б використовувати її як раціональне доповнення до схеми одержання сульфату калію при переробці полімінеральної калійної руди Прикарпаття. Таке поєднання двох систем забезпечило б більш комплексне використання сировини і відходів та розширило асортимент калійних добрив. А для сільського господарства дало б можливість виробляти не менш ефективне, але дешевше добриво, ніж сульфат калію.

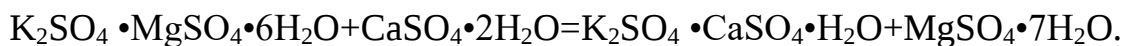
4.2 Одержання сингеніту з шеніту.

Відомо, що при розчиненні шеніту у воді він частково розкладається на окремі солі, процес можна описати рівнянням реакції:

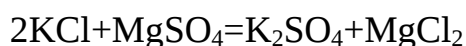


Якщо в такий розчин шеніту додати гіпс, то він, реагуючи з сульфатом калію, утворює малорозчинний сингеніт, внаслідок чого рівновага зсувається і реакція йде у бік утворення осаду.

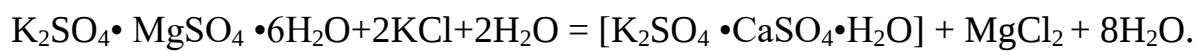
Взаємодія шеніту з гіпсовим порошком проходить за реакцією:



Як видно з наведеного вище рівняння реакції, на утворення сингеніту з шеніту витрачається лише сульфа калію, а сульфат магнію у незміненому виді залишається у розчині. Сульфат магнію на підставі описаного раніше також можна використати для одержання додаткової кількості сульфату калію, якщо до розчину додати еквівалентну кількість хлориду калію, з яким він реагуватиме за рівнянням реакції:



Якщо ця реакція відбуватиметься в присутності гіпсу, то рівновага порушиться, бо утвориться осад сингеніту. Отже, для повнішого використання компонентів розчиненого шеніту до розчину потрібно внести додатковий хлорид калію і лише після цього гіпсовий порошок. Додавання хлориду калію не лише підвищить вихід сингеніту, а також покращить його якість. В такому випадку взаємодія шеніту, хлориду калія і гіпсу проходитиме за рівнянням



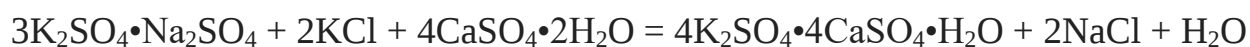
Кінцевим відходом, який утворюється в результаті проходження процесу конверсії калій хлориду з шенітом є хлоридмагнієви розчин.

4.3. Одержання сингеніту з глазериту.

З позиції вмісту калію у сольовому розчині глазерит є найкращою сировиною для одержання сингеніту. Вихідною речовиною в даній серії попередніх дослідів був штучний глазерит, склад якого точно відповідав формулі $2\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$. Такий глазерит містить 42,5% K_2O . Для з'ясування впливу температури і доданого гіпсу на вихід і якість сингеніту проводилися досліди без добавок і з добавками хлориду калію при температурі 20,50 і 100°C; при цьому гіпсу брали різної кількості від 86 до 147 % від обчисленого значення. В дослідях також застосували розчини глазериту, близькі до насичення при заданій температурі. Взаємодія глазериту з гіпсом проходить за рівнянням реакції:



Якщо в утворену вихідну систему додатково вводити хлорид калію, то реакція проходить за нижче наведеним рівнянням, з утворенням хлориду натрію і сингеніту:



В останньому випадку сульфат натрію, який знаходився в глазериті, використовується для утворення додаткової кількості сингеніту. Хлорид калію можна брати технічний. В умовах виробництва для цієї мети можуть бути використані різні ретурні розчини, які містять цю сіль в потрібній концентрації.

4.4. Перспективи отримання сингеніту (калушиту)

На сьогодні на зупинених калійних підприємствах набралось багато високомінералізованих розсолів, зокрема в Калуші до 30 млн м³ і в Стебнику приблизно 15 млн м³. Вони знаходяться: частина у Домбровському кар'єрі-близько 18 млн м³, у шахті та в хвостосховищах. Ці розсоли забруднюють підземні води, негативно впливають на екологію регіону. Тому останнім часом гостро стоїть питання їх перероблення. Методів переробки таких розсолів може бути декілька. Кожен з методів має свого потенційного підприємця, який планує переробляти ці розсоли.

Одним із них є італійська компанія "Vomm". Суть її технології (рис. 4.1) полягає в тому, що ця компанія спеціалізується на переробленні стічних вод очисних споруд, сміттєзвалищ. Їх висушують до суха і залишок утилізують, а конденсат викидають. Вони планують переробку сольових розсолів таким чином: відбирають розсоли з мінералізацією 300 та більше г/л, а найвища мінералізація досягається до 400 г/л в нижніх шарах акумулюючих ємностей. В цих розсолах присутні у розчинному вигляді солі калію, магнію і натрій хлорид. При цьому натрій хлорид становить приблизно 50-60 %, а все інше - це калійні та магнієві солі. Перероблення здійснюють таким чином: нагрівають низькосортним паливом мінеральне масло і циркулюють це масло по міжтрубному просторі в кожуху апарата. На гарячі стінки апарата, нагріті до

температури 270°C, розпилюють сольовий розчин. Він миттєво висихає і не утворює щільну кірку. Потім механічним пристроєм осад очищається і разом із парами води виноситься на уловлення в циклон. Після цього пара конденсується з температурою 96°C. Все тепло пропонується використовувати для сторонніх споживачів, але в літній період це є проблематичним питанням.

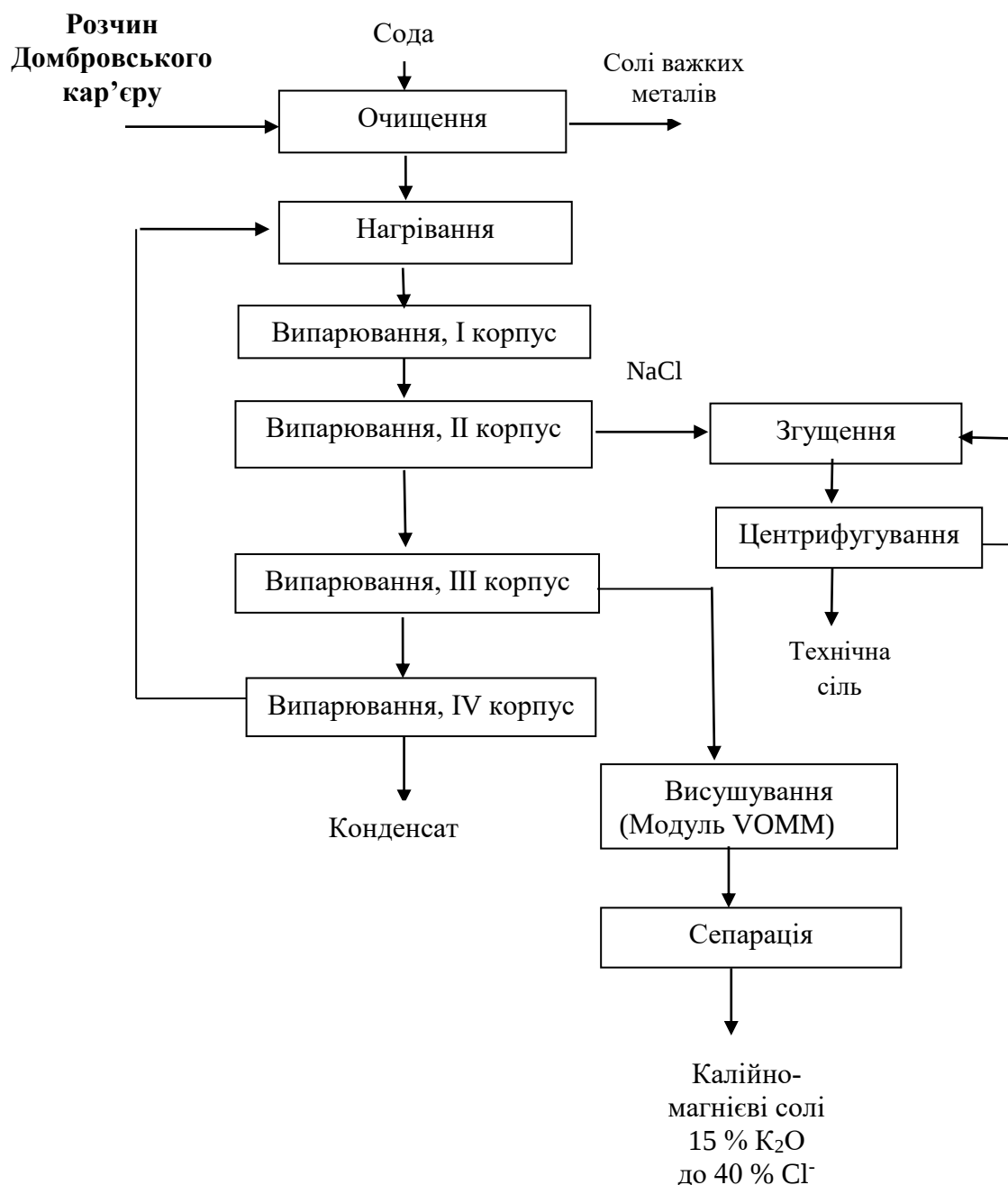


Рис. 4.1. Технологічна схема перероблення полімінеральної калійної руди

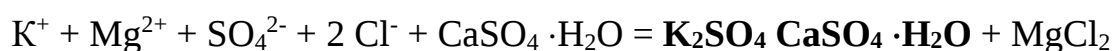
Фахівцями лабораторії галургії було запропоновано спочатку брати на випарювання свіжого розчину трубчастий апарат. З вихідного концентрованого

розчину першим викристалізовується натрій хлорид. При цьому виділяється приблизно половина натрій хлориду. Його можна використовувати у вигляді товарного продукту вищого сорту солі. Цю сіль пропонується використовувати для виробництва каустичної соди і хлору, для очищення теплообмінників теплових станцій, котелень, можливо як протиожеледний засіб, а також застосовувати для приготування бурового розчину. Сіль має також широке застосування для переробки шкіри, підготовки тканин та інші напрямки виробництва.

4.5. Використання розчину Домбровського кар'єру для одержання добрива

Розчин Домбровського кар'єру подають на випарування, в результаті чого утворюється сіль. Її відстоюють і фільтрують. Переваги цього способу полягають в тому, що випарна установка обігрівается парою, яка утворюється після висування на поверхні. Випаровується вода і пара має температуру 115-120 °C. Пара нагріває першу гріючу камеру, друга гріюча камера обігрівается соковою парою із сепаратора сектору першої вакуум-випарної установки. Розчин, який залишається після відділення солі (NaCl) має до 3 % магнію. Більше виділити не вдається через те, що у розчині є багато сульфат-йонів та багато йонів калію. В розчині контактує вода з мінералами, з солями, всі вони розчиняються. В отриманій сольовій системі є хлоридні, хлоридно-сульфатні мінерали, та мало мінералів з хлористим магнієм. Випарений розчин містить до 12 % сульфатів, якщо випарювати глибше то будуть виділятися калійно-магнієві солі, які забруднюють основну сіль (NaCl).

Випарений розчин, що залишився після відділення солі (NaCl) контактує з гіпсом. Для цього можна брати природний гіпс, а можна брати відходи фосфогіпсу фосфорних підприємств. На Роздольському хімзаводі нагромаджено у хвостосховищах близько 3 млн. тонн фосфогіпсу. Природний гіпс або фосфогіпс контактуємо з гарячим випареним розчином, в результаті чого відбувається реакція:



Відділити сульфати з розчину можна зв'язуванням калієм у вигляді сингеніту. Частину цього розчину можна повертати на випарювання і доводити концентрацію солей до такого рівня, як це було під час перероблення полімінеральних калійних руд. Розчин після кристалізації шеніту випарювали і при цьому кристалізується сіль, а концентрація магнію в розчині досягається 4,5 %. Але розсіл Домбровського кар'єру випарується лише до 3 %. Якщо намагатися відділити більше солі, випарюванням до концентрації 4,5 %, то можна ще додатково отримати 20-30 % солі і в результаті мати більший вихід солі, а з концентрату отримати більш якісний калійно-магнієвий продукт. Бо солі в концентраті буде не 30%, а значно менше. Отже чим якісніший продукт, тим більший вихід солі. Перевага цього комплексу для випарювання в тому, що для нагрівання мінерального масла використовують низькосортне паливо: мазут, торф, дерево. Так як найбільш енергетично затратною стадією виробництва добрива є стадія випарювання розчину на вакуум-випарній установці, то це важливо. У схемі з вакуум-випарною установкою витрата палива зменшується в 2,5 рази на перероблення розсолів. В результаті процесу випарювання розчину на вакуум-випарній установці. Вода, після випарки має температуру 40-45°C, таку воду можна використовувати для парникового господарства, або на побутові потреби.

Отже, за запропонованою технологією можна виділяти калійно-магнієві мінерали у вигляді комплексної солі, висушувати і одержувати у вигляді сингеніту калійно-кальцієве добриво, що дуже схоже до калімагнезії. Калімагнезія має 28 % калію у перерахунок на K_2O , у сингеніті також досягається вміст 28 %, тобто однакові продукти за вмістом калію. Калімагнезія має магній, а у запропонованому добриві магнію немає, але є кальцій. Перевага в тому, що калімагнезію одержують із вмістом хлору за європейським стандартом не більше 3% і досягається така концентрація промиванням водою. Калімагнезія добре розчинний продукт, тому під час промивання втрачається багато шеніту. Сингеніт можна багаторазово промивати, він погано розчиняється, його можна вимити навіть до 1% Cl^- і нижче. Отже, отримується

менша концентрація хлору у кінцевому добриві – сингеніті, а при цьому сірки міститься однакова кількість. Перевага технології сингеніту в тому, що система працює за температури 55°C, конверсія сингеніту з гіпсу проходить при 55-65°C. Коли є рівноважна тверда фаза розчинність сингеніту набагато нижча, ніж розчинність гіпсу, за рахунок чого можна зменшити концентрацію сульфатів від 12 % до 2,5 %. Шеніт, коли викристалізовується, то його концентрація зменшується від 12 до 6 %. Тому, у випадку з сингенітом, маємо більший вихід сульфатів.

Ця технологія використовувалася у промислових масштабах італійською фірмою "Італкалі" , яка працювала на острові Палермо. Італійці конвертувати каїніт у шеніт, потім фільтрували і розкладали його до сульфату калію, у розчині утворювався магній хлорид. У розчині постійно концентрується $MgCl_2$, тому частину цього розчину необхідно викидати. З ним втрачається також частково калій та сульфати. Тому італійці запропонували контактувати цей розчин, перед тим як скидати у море, із гіпсом, при цьому присутні йони (калій і сульфати) зв'язували у сингеніт. Потім сингеніт розкладали знову до калій сульфату, розчиняючи, відділяли з розчину сульфат калію, добавляли до товарного сульфату калію, а гіпс повертали в процес на конверсію сингеніту. Цю систему також пропонується використовувати для виділення сульфатів із випареного розчину. Після відділення солі з розчину, розчин висушується досуха. В результаті одержується продукт який містить до 15% калію, до 40% - хлору, також магній і сульфат іони. Таке добриво може бути використане, як низькосортне місцеве добриво.

Практична реалізація полягала в тому, що в лабораторних умовах провели дослідження, для цього випарювали 2 дм³ розчину Домбровського кар'єру з густиною 1242 кг/м³ . Випарили 1000 см³ води. Отримали 68,1 г солі складу, мас.% К - 0,15; Mg- 0,15; Са- 0,15; Na- 38,43; Cl -59,3; SO_4^{2-} -1,2 і 680 г випареного розчину складу, мас.% К - 4,68; Mg -3,57; Са -0,02; Na -4,65; Cl - 13,61; SO_4^{2-} -11,39; H₂O -62,08. Витяг NaCl із розчину в сіль становить 45,3%. Отже, потрібно вдосконалити запропоновану методику для глибшого

випарювання розчину і збільшення ступенів витягування NaCl у тверду фазу. Суспензію хлориду натрію розділяли фільтруванням і фільтрат продовжували випарювати досуха. Випарювання здійснювали в ізотермічних умовах за температури 80-90 °C. Аналіз рідких і твердих фаз проводили за прийнятими в галургії методиками: K^+ - тетрафенілборатним, Mg^{2+} і Ca^{2+} – комплексонометричним, Cl^- - меркуриметричним, SO_4^{2-} -гравіметричним методами. Вміст води визначали за різницею. Розрахунок матеріальних балансів здійснювали на ПК за спеціальною програмою.

Готовими продуктами технології є калійне добриво із вмістом поживних речовин, мас.% K_2O -14,28; MgO – 14,43; SO_4^{2-} -28,09; S – 9,36 (сума поживних речовин%: $K_2O + MgO + S = 38,2$), а також є технічна сіль вищого сорту.

Запропонований спосіб перероблення розчинів калійних виробництв, який полягає у висоленні солей органічними розчинниками селективної дії з наступною їх регенерацією і повторним використанням. Але використання органічних розчинників ускладнює виробництво і апаратне оформлення технології, а також збільшує небезпечність і негативний вплив на навколишнє середовище. Розроблена також технологія випарювання розсолів у дві стадії з виділенням на першій технічного натрій хлориду і на другій суміші калійно-магнієвих солей, розчин після відділення яких направляють у процес перероблення полімінеральної калійної руди. Ця технологія енергозатратна і забезпечує випуск низькосортної продукції, що робить її не рентабельною.

Таким чином, запаси високомінералізованих розсолів Домбровського кар'єру і технологія їх перероблення дозволяють організувати виробництво калійно-магнієвого добрива, яке матиме широкий збут на внутрішньому ринку. технічний натрій хлорид може знайти застосування у виробництві каустичної соди і хлору або буде перероблений на харчову сіль.

4.6. Застосування сингеніту як добрива пролонгованої дії

Сучасне сільське господарство не може обійтись без мінеральних добрив, зокрема калійних добрив, що включають сульфатні форми. У регіоні Прикарпаття знаходяться значні запаси полімінеральної сировини, що можуть стати потужною сировинною базою для виробництва сульфатних форм калійних добрив. Ці ресурси можуть в достатній мірі задовільнити потреби України в калійних добривах на сотні років. Також Україна може експортувати такі добрива, бо ціна і попит на них з кожним роком мають тенденцію до зростання. Однак важливо розуміти, що ці руди містять значну кількість важкорозчинних мінералів, таких як лайгбейніт, полігаліт та кізерит, а також од 17 % нерозчинного залишку (глини). Тому під час створенні нових виробництв, необхідно впроваджувати нові технології перероблення полімінеральної руди та розробляти і застосовувати способи повного використання важкорозчинних мінералів (лангбейніт, полігаліт, кізерит), які раніше витрачалися у відвал, разом з нерозчинним залишком. Тому що вже відомі нові способи перероблення полімінеральної калійної руди, за якими важкорозчинні мінерали піддаються конверсії та можуть бути повністю перероблені на сульфатне калійне добриво.

Значні запаси калійних мінералів та постійне зростання попиту на калійні добрива сприяють освоєнню Прикарпатських родовищ полімінеральних калійних руд та відновленню виробництва сульфатних калійних добрив. Наразі хлоридновмісні калійні добрива, такі як сильвін, хлорид калію та змішані хлорвмісні солі, є найпоширенішими в сільському господарстві. Але добрива з іонами хлору не є корисними для високоурожайних хлорофобних культур, таких як картопля, кукурудза, коноплі, льон, гречка, овочі та цитрусові, тому їхнє використання може негативно позначитися на врожайності та розвитку рослин. Крім того, ґрунти на Прикарпатті мають кислу природу, тому внесення хлоридних добрив може погіршити їхню родючість. Внесення добрив пролонгованої дії, зокрема сингеніту, який є сульфатною формою калійного добрива, є корисним та ефективним для рослин. В даній роботі запропоновано

спосіб переробки каїніт-лайгбейнітової породи в сингеніт (калушит), який є перспективним напрямком виробництва ефективних калійних добрив.

Сингеніт (Калушит) є калійним добривом сульфатного типу, що містить подвійну сіль сульфату калію і кальцію з вмістом K_2O на рівні 28,7 %. Наявність сульфату кальцію у складі цього добрива не є шкідливою, а навпаки, має позитивний вплив на кислі ґрунти, поліпшуючи їх структуру та родючість. Оскільки сингеніт менш розчинний, ніж сульфат калію, його ефективність як добрива триваліша, через повільніше вимивання з ґрунтів. А технологія отримання сингеніту є ефективною та досить актуальною для нашого регіону.

ВИСНОВОК

1. Поклади калійних солей Прикарпатського регіону (Калуш, Стебник, Богородчанський район) є важливою сировинною базою для виробництва калійних добрив в Україні. Використовуючи нові технології та сучасні підходи, на основі існуючих запасів можна отримувати сульфатні форми калійних добрив, попит на які постійно зростає. Тенденції на світовому ринку сприятимуть розвитку калійного виробництва, так як є відчутний дефіцит добрив, а також скорочується виробництво нітратних та фосфатних добрив через зростання вартості на енергоносії.

2. Незважаючи на консерватизм та постійність калійної промисловості - це не стає перешкодою у пошуку нових способів і підходів до отримання ефективних форм калійних добрив. Зокрема, прикладом є гумат калію, як ефективний засіб стимуляції росту і розвитку сільськогосподарських рослин, а також сингеніт, полігаліт, які можуть слугувати ефективними добривами пролонгованої дії.

3. В бакалаврській роботі з'ясовані оптимальні умови одержання сингеніту з каїнітових солей та гіпсу (з літературних даних):

- максимальний вихід сингеніту досягається при використанні подвійної кількості гіпсу та збільшенні хлориду калію до 15 % від маси каїніту;
- мінімальний час відстоювання суспензії 2,0 години;
- збільшення вмісту K_2O в сингеніті досягається відмиванням осаду від розчинних солей водою та висушувати при 130-150 °C до повного зневоднення.

4. В результаті проведених експериментальних досліджень можна зробити такі узагальнення:

- виділення сульфатів у вигляді сингеніту не вимагає попереднього охолодження розчину, так як цей мінерал має значно меншу розчинність;
- природа гіпсу впливає на процес синтезу сингеніту і найбільшу активність проявляє $CaSO_4 \times 0,5 H_2O$, дещо меншу гіпс калійного виробництва і природний;

- синтез сингеніту залежить від температури, до температури 35 °С процес прискорюється, потім до 45 °С дещо зменшується, а при 55 °С досягається найбільшого впливу, а при підвищенні до 65 °С - кристалізується лангбейніт;
- найвищий ступінь конверсії гіпсу в сингеніт досягається при концентрації 3,5 % Mg^{2+} в розчині та складає 25,7 %.

5. У роботі запропоновано одержання нової сульфатної форми калійного добрива – сингеніту і використання його як безхлоридного калійного добрива пролонгованої дії з вмістом K_2O 28 %.

LITERATUR

1. D'Ans J (1933) Die Lösungs-gleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen. Kali-Forschungs-Anstalt GmbH, Berlin Verlagsgesellschaft für Ackerbau MBH, Berlin SW 11
2. Wagman DD, Evans WH, Parker VB, Schumm RH, Halow I, Bailey SM, Churney KL, Nuttal RL (1982) J Phys Chem Ref Data 11 Suppl No 2
3. He S, Oddo JE, Tomson MB (1994) J Colloid Interfac Sci 162: 297
4. Prisciandaro M, Lancia A, Musmarra D (2001) AIChE J 47: 929
5. Prisciandaro M, Lancia A, Musmarra D (2001) Ind Eng Chem Res 40: 2335-21. Liu ST, Nancollas GH (1975) J Colloid Interfac Sci 52: 593
6. Badens E, Veessler St, Boistelle R (1999) J Cryst Growth 198-199: 704
7. Föllner S, Wolter A, Preusser A, Indris S, Silber C, Föllner H (2002) Cryst Res Technol 37: 1075
8. Tiemann H, Stötte I, Jarms G, Paulmann C, Eppe M, Hasse B (2002) J Chem Soc, Dalton Trans, 1266
9. Hummel H-U, Abdussalamow B, Fischer H-B, Stark J (2001) Zement-Kalk-Gips 54: 272
10. Oetzel M, Heger G, Koslowski T (2000) Zement-Kalk-Gips 53: 354
11. Schwotzer M, Weidler PG, Nösch R (2002) 3. Marburger Gipstagung Phillips-Universität Marburg
12. Pritzel C, Trettin R (2002) 3. Marburger Gipstagung Phillips-Universität Marburg
13. Schneider J, Freyer D, Voigt W (2002) 3. Marburger Gipstagung Phillips-Universität Marburg
14. Gudowius E, von Hodenberg R (1979) Kali u Steinsalz 7: 501
15. Freyer D, Ziske S, Voigt W (2002) Freib Forschh E3: 127
16. Takahashi S, Seki M, Setoyama K (1993) Bull Chem Soc Jpn 66: 2219
17. Bushuev N, Nabiev AG (1988) Zh Neorg Khim 33: 2962
18. Hill AE (1934) J Am Chem Soc 56: 1071
19. Müller H (1910) N Jb Min, Beilagebd 30: 1

20. Fischer St, Voigt W, Köhnke K (1996) *Cryst Res Technol* 31: 87
21. Freyer D, Voigt W (2003) accepted for publication in *Cosmochim Geochim Acta*
22. Hawthorne FC, Krivovichev SV, Burns PC (2000) In: Alpers ChN, Jambor JL, Nordstrom DK (eds) *Reviews in Mineralogy & Geochemistry; Sulfate Minerals, Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance*. Mineralogical Society of America, vol 40 Washington, DC, p 1
23. Williams M (2012) Річкові відкладення. *Philos Trans R Soc A* 370: 2093–2122. <https://doi.org/10.1098/rsta.2011.0504>
24. Yermiyahu U, Zipori I, Faingold I, Yusopov L, Faust N, Bar-Tal A (2017) Полігаліт як багатопоживне добриво, калій, магній, кальцій і сульфат. *Israel J Plant Sci* 64(3–4):145–157 <https://doi.org/10.1163/22238980-06401001>
25. Barbier M, Li YC, Liu G, He Z, Mylavarapu R, Zhang S (2017) Характеристика заводу з полігаліту поживні властивості. *Agric Res Technol* 6(3). <https://doi.org/10.19080/ARTOAJ.2017.06.555690>

ДОДАТКИ

Додаток 1

Залежність вмісту сульфатів у рідкій та твердій фазі від тривалості синтезу сингеніту

t, C	Хімічний склад мас %						
	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O
Рідкі фази							
25	3.57	4.22	-	2.93	15.97	5.56	67.75
35	4.28	4.10	-	3.03	16.79	5.05	66.75
45	4.91	4.08	-	2.69	17.03	4.73	66.56
55	4.85	4.11	-	2.72	17.28	4.48	66.56
65	5.82	4.02	-	2.71	17.77	4.63	65.05
75	5.77	4.05	-	2.73	17.82	4.66	64.97
90	6.02	3.91	-	2.88	18.29	4.09	64.81
Тверді фази							
25	18.14	1.29	5.91	2.92	21.75	18.20	31.79
35	14.01	2.47	4.63	1.66	16.95	18.57	41.71
45	19.39	1.47	5.63	1.88	19.35	20.85	31.43
55	16.43	1.81	5.09	2.44	17.46	20.99	35.78
65	17.18	1.11	7.04	2.81	17.85	24.06	29.95
75	15.22	1.85	7.24	2.12	14.03	28.78	30.76
90	10.73	2.47	5.71	2.82	13.07	24.82	40.38

Додаток 2

Вихід сингеніту за K_2O в залежності від температури.

Температура, °C	Вміст K_2O в сингеніті, %	Вміст подвійної солі в сингеніті, %	Вихід сингеніту	
			г	за K_2O , %
10	17,62	61,89	164	82,0
20	17,89	62,37	167	84,8
30	17,49	61,00	170	84,4
40	18,50	64,47	156	81,9
50	18,24	63,60	147	76,1
60	16,61	57,93	172	81,1
70	18,16	63,35	128	66,0
80	16,89	58,89	150	71,9
90	15,47	58,95	144	63,2

Додаток 3

Залежність виділеної води від температури одержаного сингеніту

Температура, C	105	220	320	450	470
Виділення води, %	3,91	7,37	9,13	10,46	10,10

Додаток 4

Вплив гіпсу на вихід і якість сингеніту

Взято, г				Вміст гіпсу до теорет. необхідного, %	Вміст K_2O в каїніті, %	Вміст K_2O в сингеніті, %	Вихід сингеніту	
Каїніт	Гіпс	Калію хлорид	Вода, мл				г	K_2O , %
300	79	29,4	428	100	8,28	13,30	220	67,4

300	158	29,4	428	200	8,28	12,67	289	84,3
300	108	44,2	428	100	10,47	16,82	275	78,0
300	216	44,2	428	200	10,47	12,65	412	87,8
350	87	44,0	500	100	12,19	13,72	230	44,8
350	175	44,0	500	200	12,19	13,59	365	70,40

Додаток 5

Хімічний склад каїніту, %

Взято, г				Вміст гіпсу до теорет. необхідного, %	Вміст K ₂ O в каїніті, %	Вміст K ₂ O в сингеніті, %	Вихід сингеніту	
Каїніт	Гіпс	Калію хлорид	Вода, мл				г	K ₂ O, %
300	79	29,4	428	100	8,28	13,30	220	67,4
300	158	29,4	428	200	8,28	12,67	289	84,3
300	108	44,2	428	100	10,47	16,82	275	78,0
300	216	44,2	428	200	10,47	12,65	412	87,8
350	87	44,0	500	100	12,19	13,72	230	44,8
350	175	44,0	500	200	12,19	13,59	365	70,40