

Висновки. Показана можливість одержання тонких плівок CdS із водних розчинів кадмій-вмісних солей методом ХПО на напівпровідникових підкладках Si та CdTe. Вивчено склад, морфологію поверхні та ступінь кристалічності отриманих покриттів. Проведені дослідження дають змогу стверджувати, що отримані тонкі плівки є придатними для використання у сонячних елементах як широкозонне "вікно".

1. G. Larramona, C. Chone, A. Jacob, D. Sakakura, B. Delatouche, D. Pere, X. Cieren, M. Nagino, R. Bayon. *Chem. Mater.* 18 (6) (2006) 1688. 2. E.-Z. Liang, C.-F. Lin, W.-F. Su, *SPIE Proc.* 4641 (2002) EI. 3. Y.J. Chang, C.L. Munsee, G.S. Herman, J.F. Wager, P. Mugdur, D.H. Lee, C.H. Chang, *Surf. Interface Anal.* 37 (4) (2005) 398. 4. Z.B. He, G.L. Zhao, W.J. Weng, P.Y. Du, G. Shen, G.R. Han, *Vacuum* 79 (1–2) (2005) 14. 5. B.S. Moon, J.H. Lee, H. Jung, *Thin Solid Films* 511 (2006) 299. 6. J.W. Choi, A. Bhupathiraju, M.A. Hasan, J.M. Lannon, *J. Crystal Growth* 255 (1–2) (2003). 7. S. Chaure, N.B. Chaure, R.K. Pandey, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7 (2007) 945. 8. Шаповал П.Й., Цюкко Ф.І., Кусьнеж В.В., Льчук Г.А. Властивості тонких плівок CdS, отриманих способом хімічного поверхневого осадження // Вісник НУ "ЛП" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2009. – № 644. – С. 28–33. 9. Metin H., Esen R., *Crystal Growth J.* – 258 (1–2) (2003) 141. 10. J. Lee, *Appl. Surf. Sci.* 252 (5) (2005) 1398. 11. Льчук Г.А., Кусьнеж В.В., Шаповал П.Й., Цюкко Ф.І., Петрусь Р.Ю., Токарев С.В., Горбова О.І. Хімічне поверхнєве осадження тонких плівок CdS з водного розчину солі CdI₂ // Журнал нано- та електронної фізики. – 2009. – Т.1. – № 2. – С.42–48. 12. Calixto M.E., Sebastian P.J., *Solar Energy Materials & Solar Cells* 59 (1999) 65–74.

УДК 661.832(088.8)

О.М. Басіста

Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ФОСФАТНОКИСЛОТНОГО СОЛЬОВОГО РОЗЧИНУ, ОДЕРЖАНОГО РОЗЧИНЕННЯМ ЛАНГБЕЙНІТОВОГО КОНЦЕНТРАТУ

© Басіста О.М., 2010

Досліджена можливість висолювання з фосфатнокислотного сольового розчину, одержаного розчиненням лангбейнітового концентрату у фосфатній кислоті, калію і магнію сульфатів. Показано, що внаслідок нейтралізації маточного розчину аміачною водою можна одержати супутній продукт – гексагідрат амонію-магнію фосфату, а після випарювання – складне NP-добриво (амофос).

The possibility of the salting-out salt solution of phosphoric acid, obtained dissolution by langbeinite concentrate in acid phosphate, potassium sulfate and magnesium sulfate was investigated. It is shown that by neutralizing of mather solution by the ammonia water can obtain coproduct such as ammonium-magnesium phosphate hexahydrate. After evaporation of mather solution the complex NP-fertilizer (ammophos) was obtained.

Застосування фосфатної кислоти для розчинення лангбейнітового концентрату, одержаного після екстрагування хлоридних мінералів з полімінеральної калійної руди, дає змогу додатково ввести в систему фосфат-іони та одержати фосфатнокислотний сольовий розчин, який можна переробляти у безхлоридне калійно-магнієве добриво (калімагнієву), супутній продукт – гексагідрат амонію-магнію фосфат і складне NP-добриво.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У попередніх дослідженнях [1] ми вивчали процес розчинення лангбейнітового концентрату у 15 %-му водному розчині фосфатної кислоти за різних масових співвідношень Т:Р = 1:2...1:3 та інтенсивності перемішування середовища, яке відповідало зміні відцентрового критерію Рейнольдса у межах 4300...15900. Визначено оптимальні значення цих чинників, які дають змогу досягти таких ступенів вилучення в розчин: калію сульфату 93,25 і магнію сульфату 88,96 %. Показано, що процес у середовищі фосфатної кислоти відбувається у дифузійній області.

Постановка проблеми. Для створення нової технології перероблення лангбейнітового концентрату із застосуванням для його розчинення фосфатної кислоти необхідно дослідити можливість одержання з фосфатнокислотних сольових розчинів кондиційних продуктів, зокрема, калійних і комплексних добрив.

Мета роботи – дослідити процес перероблення фосфатнокислотного сольового розчину, одержаного розчиненням лангбейнітового концентрату у фосфатній кислоті, в кондиційні продукти.

Експериментальна частина. У дослідженнях використовували фосфатнокислотний розчин, який містив (мас. %): K^+ 3,14; Na^+ 0,80; Ca^{2+} 0,02; Mg^{2+} 1,82; SO_4^{2-} 12,26; Cl^- 0,45; H_3PO_4 11,77; H_2O 69,74. До цього розчину додавали суміш ізопропілового спирту з водою, яка складалася з 86 мас. % C_3H_7OH і 14 мас. % H_2O . Відношення маси доданого розчину спирту (m_2) до маси початкового фосфатнокислотного розчину (m_1) змінювали у межах 1,0...3,0. Після змішування розчинів унаслідок висолувальної дії спирту в тверду фазу протягом 40 хвилин виділявся осад, який відфільтровували на лабораторному вакуум-фільтрі через фільтрувальний папір “червона стрічка”. Після фільтрування відбувалося розділення рідкої фази на дві: спиртову (верхню) і водну (нижню). Фази розділяли за допомогою ділильної лійки. У відфільтрованому осаді та одержаних спиртовій і водній рідких фазах визначали вміст іонів такими методами: K^+ і Na^+ – полум'яної фотометрії [2], Mg^{2+} – комплексонометричним [3], Cl^- – меркуриметричним [3] і SO_4^{2-} – гравіметричним [3], Ca^{2+} в рідких фазах – оксалатним з гравіметричним і титриметричним закінченнями, Ca^{2+} в осадах – комплексонометричним та оксалатним, вільної фосфатної кислоти – титруванням розчином луку у присутності індикатора диметилового жовтого [4].

Результати досліджень та їх обговорення. Залежність виходу осадів за масою і ступенів вилучення іонів K^+ і Mg^{2+} в тверду фазу від співвідношення $m_2:m_1$ подано на рис. 1, з якого зрозуміло, що ці основні технологічні показники процесу збільшуються із зростанням маси доданого осаджувача аж до значення $m_2:m_1 = 3,0$. Подальше збільшення цього співвідношення є недоцільним, оскільки великі обсяги утворених маточних розчинів потребують значних енергетичних витрат на відгонку з них ізопропілового спирту. Це дає можливість вибрати оптимальне співвідношення $m_2:m_1$, яким можна вважати 3,0:1.

Таблиця 1

Склад осадів за різних масових співвідношень між азеотропною сумішшю ізопропіловий спирт-вода і розчином ($m_2:m_1$)

$m_2:m_1$	Склад осаду, мас. %				
	Шеніт $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$	Епсоміт $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Гіпс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	H_3PO_4	Гігроскопічна волога
1:1	92,82	4,40	0,80	0,38	1,60
1,5:1	93,80	5,54	0,60	0,18	-
2:1	94,47	2,46	0,52	0,08	2,47
2,5:1	94,88	2,02	0,39	0,22	2,49
3:1	94,88	3,18	0,36	0,17	1,41

Склад висолених у тверду фазу осадів наведено в табл. 1, з якої зрозуміло, що із зростанням величини $m_2:m_1$ вміст шеніту в осадах зростає, а гіпсу – зменшується, що ще раз підтверджує правильність вибраного значення співвідношення $m_2:m_1$.

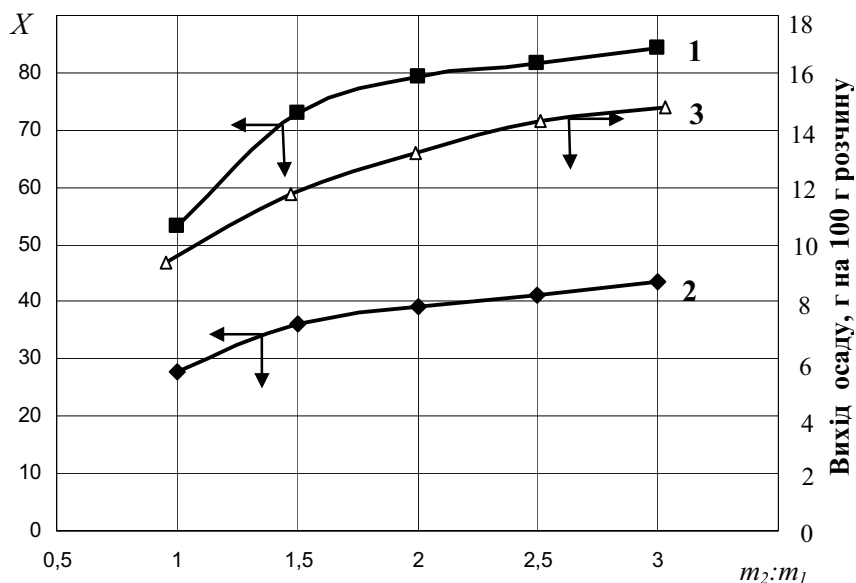


Рис. 1. Залежність ступенів вилучення (X , %) K^+ (крива 1), Mg^{2+} (крива 2) і виходу осаду (г/100 г розчину) (крива 3) від масового співвідношення між осаджувачем і розчином $m_2:m_1$

Вміст окремих компонентів в одержаних рідких фазах після висолювання осадів наведено у табл. 2.

Таблиця 2

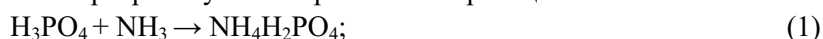
Вміст окремих компонентів у спиртовій і водній рідких фазах за різних співвідношень $m_2:m_1$. Початковий об'єм фосфатнокислотного сольового розчину – 50 см^3 , його густина – $1,262 \text{ г/см}^3$

$m_2:m_1 = 1:1$			
Спиртова фаза		Водна фаза	
Вміст, г/дм ³		Вміст, г/дм ³	
K^+	0,93	K^+	40,01
Mg^{2+}	0,95	Mg^{2+}	38,10
H_3PO_4	55,79	H_3PO_4	116,78
Об'єм фази, см ³	82	Об'єм фази, см ³	22
Густина, г/см ³	0,916	Густина, г/см ³	1,203
$m_2:m_1 = 1:1,5$			
Спиртова фаза		Водна фаза	
Вміст, г/дм ³		Вміст, г/дм ³	
K^+	0,72	K^+	39,45
Mg^{2+}	0,50	Mg^{2+}	43,18
H_3PO_4	47,44	H_3PO_4	102,19
Об'єм фази, см ³	131	Об'єм фази, см ³	17
Густина, г/см ³	0,890	Густина, г/см ³	1,262
$m_2:m_1 = 1:2$			
Спиртова фаза		Водна фаза	
Вміст, г/дм ³		Вміст, г/дм ³	
K^+	0,43	K^+	36,26
Mg^{2+}	0,30	Mg^{2+}	45,95
H_3PO_4	35,71	H_3PO_4	82,37
Об'єм фази, см ³	174	Об'єм фази, см ³	14
Густина, г/см ³	0,876	Густина, г/см ³	1,343
$m_2:m_1 = 1:2,5$			

Спиртова фаза		Водна фаза	
Вміст, г/дм ³		Вміст, г/дм ³	
K ⁺	0,31	K ⁺	37,28
Mg ²⁺	0,27	Mg ²⁺	50,79
H ₃ PO ₄	30,50	H ₃ PO ₄	75,08
Об'єм фази, см ³	211	Об'єм фази, см ³	13
Густина, г/см ³	0,867	Густина, г/см ³	1,404
m ₂ :m ₁ = 1:3			
Спиртова фаза		Водна фаза	
Вміст, г/дм ³		Вміст, г/дм ³	
K ⁺	0,28	K ⁺	36,23
Mg ²⁺	0,23	Mg ²⁺	52,87
H ₃ PO ₄	25,55	H ₃ PO ₄	62,56
Об'єм фази, см ³	247	Об'єм фази, см ³	12
Густина, г/см ³	0,861	Густина, г/см ³	1,376

Спиртову фазу подавали на відгонку низькокиплячої фракції. Одержаний конденсат з густиною 0,826 г/см³, що за масовим складом відповідав суміші 86 мас. % C₃H₇OH і 14 мас. % H₂O, використовували для осадження сульфатних калійно-магнієвих солей з початкового фосфатно-кислотного розчину.

Розчин, одержаний після відгонки ізопропілового спирту, який містив (мас. %): K₂SO₄ 0,44; MgSO₄ 0,81; NaCl 1,28; H₃PO₄ 18,09; ізопропілового спирту 0,22; H₂O 79,16, нейтралізували 20 %-м водним розчином NH₄OH, кількість якого розраховували за рівняннями реакцій:



з тим, щоб фосфатна кислота в розчині була зв'язана в одно- і двозаміщений амонію фосфат у співвідношенні, що відповідає вмісту цих солей в азотно-фосфорному добриві – амофосі. Під час нейтралізації в тверду фазу виділявся осад такого складу (мас. %): K⁺ 1,11; Na⁺ 0,26; Mg²⁺ 7,56; NH₄⁺ 6,21; SO₄²⁻ 3,60; PO₄³⁻ 29,76; H₂O 17,22. Після фільтрування, промивання і сушіння цього осаду одержали продукт – гексагідрат амонію-магнію фосфат NH₄MgPO₄·6H₂O, який використовують у промисловості як додаток-антипірен до пластичних мас, фарб, а також для просочування деревини і тканин, що постійно контактують з водою [5]. Одержаний маточний розчин, що містив (мас. %): K⁺ 0,15; Na⁺ 0,36; NH₄⁺ 2,82; H⁺ 3,15; Cl⁻ 0,57; SO₄²⁻ 0,65; PO₄³⁻ 12,32; ізопропілового спирту 0,16; H₂O 79,82, випарювали, при цьому в тверду фазу виділявся осад, який відфільтровували і висушували до кінцевої вологості 1 %. Одержаний продукт містив (мас. %): NH₄H₂PO₄ 68,42, (NH₄)₂HPO₄ 19,64, (NH₄)₂SO₄ 3,74, NaCl 5,35, K₂SO₄ 1,85. H₂O_{гир} 1,0.

Висновки: 1. Додавання ізопропілового спирту до фосфатнокислотного сольового розчину, одержаного внаслідок розчинення лангбейнітового концентрату у фосфатній кислоті, дає змогу висолити в тверду фазу безхлоридне калійно-магнієве добриво (калімагнезію). Оптимальним для одержання високого виходу продукту є масове співвідношення між розчином насаджувачем (86 мас. % ізопропілового спирту і 14 мас. % H₂O) 1:3.

2. Після відгонки ізопропілового спирту нейтралізацією маточного розчину водним розчином аміаку можна виділити супутній продукт – гексагідрат амонію-магнію фосфат.

3. Унаслідок випарювання маточного розчину після відділення гексагідрату амонію-магнію фосфату в тверду фазу виділяється складне NP-добриво (амофос).

Одержані дані будуть використані нами в розробленні технологічного режиму і технологічної схеми процесу розчинення лангбейнітового концентрату у водному розчині нітратної кислоти.

1. Перекупко Т.В., Басіста О.М. Вплив гідродинаміки та масового співвідношення між фазами на технологічні показники розчинення лангбейнітового концентрату у фосфатній кислоті //

Вісн. НУ "Львівська політехніка". – 2009. – № 644. – С.8–12. 2. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии / Пер. с англ. – М.: Мир, 1979. – С.398–399. 3. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. проф. Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1973. – С. 71–74. 4. Методичні вказівки до лабораторної роботи: "Одержання змішаних добрив (тукосумішей) та їх аналіз" з курсу «Хімічна технологія основних солей та мінеральних добрив» для студентів стаціонарної та заочної форм навчання спеціальності „Хімічна технологія неорганічних речовин” / Упор. Т.В. Перекупко. – Львів: Вид-во Національного університету „Львівська політехніка”, 2002. – 24 с. 5. Позин М.Е. Технология минеральных солей: В 2-х ч. – Л.: Химия, 1974. – Ч.2. – С. 792–1155.

УДК 661.832(088.8)

В.Т. Яворський, К.І. Блажівський, І.Є. Максимович
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ВИЛУГОВУВАННЯ ХЛОРИДНИХ МІНЕРАЛІВ ІЗ ПОЛІМІНЕРАЛЬНОЇ КАЛІЙНОЇ РУДИ

© Яворський В.Т., Блажівський К.І., Максимович І.Є., 2010

Досліджено вилуговування хлоридних мінералів із полімінеральної калійної руди різного фракційного складу холодною водою. Встановлено необхідну тривалість процесу для окремих фракцій та їх сумішей. Запропоновано розділяти подрібнену руду на кілька потоків і розчиняти їх окремо.

Dissolution the chloride minerals from polymineral potassium ore different fraction of the cold water has been investigated. It required time for dissolution of individual fractions and their blends. Proposed split crushed potash ore into several streams and solve them separately.

Постановка проблеми. Полімінеральні калійні руди Прикарпаття характеризуються багатоманітністю і непостійністю мінерального складу, до якого входить понад 20 хлоридних, сульфатних і хлоридно-сульфатних мінералів. Вони відрізняються між собою не лише швидкістю розчинення і розчинністю, а й твердістю, густиною та іншими властивостями. Перероблення таких руд згідно з існуючою галургійною технологією передбачає їх подрібнений до розмірів, не більших за 5 мм, і розчинення одержаної поліфракційної суміші руди у гарячому виробничому розчині [1]. Таке здійснення процесу має багато істотних недоліків, які зумовлюють його складність, довготривалість, надлишкові енерговитрати тощо. Вже на стадії подрібнення руди відбувається її переподрібнення, тобто одержання високого вмісту частинок з розмірами, меншими, ніж 0,5 мм (43–44 %), що зумовлює підвищені енерговитрати. Під час розчинення поліфракційної суміші подрібненої руди її переподрібнена частина швидко насичує гарячий виробничий розчин і з нього починають кристалізуватися дрібнодисперсні вторинні мінерали, які виносяться разом з глинисто-сольовим шламом. Це призводить до втрати корисних компонентів руди і змушує вводити у процес додаткові стадії промивання шламу. На розчинення руди подають велику кількість виробничого розчину – 2,5–3,0 м³/т руди, на подальше перероблення якого необхідні великі енерговитрати. Крім того, у сольовому розчині різко сповільнюється розчинення грубших фракцій руди, тому цей процес здійснюють у трьох апаратах протягом 40 хв. Зазначені недоліки істотно посилюються під час перероблення руд з підвищеним вмістом важкорозчинних мінералів.

Враховуючи наведене, актуальним завданням залишається раціональне здійснення стадії розчинення руди, яке дало б змогу інтенсифікувати процес, зменшити його енергомісткість, спростити технологію.