

cells by two-stage selenization processes using  $N_2$  gas / V.F. Gremenok [et al] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2005. – Vol. 89. – № 1–2. – P. 129–137. 7 П.Й. Шаповал, Ф.І. Цюпко, В.В. Кусьнеж, Г.А. Ільчук. Властивості тонких плівок CdS, отриманих способом хімічного поверхневого осадження. Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2009. – № 644. – С. 28–33. 8. П.Й. Шаповал, В.В. Кусьнеж, Г.А. Ільчук, Й.Й. Ятчишин. Осадження та властивості тонких плівок CdS. *Вопросы химии и химической технологии*, 2010. – № 3. – С. 162–165. 9. Г.А. Ільчук, В.В. Кусьнеж, П.Й. Шаповал, Ф.І. Цюпко, Р.Ю. Петрусь, С.В. Токарев, О.І. Горбова. Хімічне поверхнєве осадження тонких плівок CdS з водного розчину солі CdI<sub>2</sub> // *Журнал нано- та електронної фізики*, 2009. – Т.1, № 2. – С. 42–48. 10. M.E. Calixto, P.J. Sebastian, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 59 (1999) 65–74. 11. Фізико-хімічні властивості напівпровідникових речовин. Под ред. А.В. Новоселовой. – М.: Наука, 1978. 12 Баранский П.И. Полупроводниковая электроника. Свойства материалов. / П.И. Баранский, В.П. Клочков, И.В. Потыкевич. – К.: Наук. думка, 1975. 13. Hernandez E. Space-charge-limited current effects in p-type CuIn<sub>0.8</sub>Ga<sub>0.2</sub>Se<sub>2</sub>/In Schottky diodes / E. Hernandez. *Cryst. Res. Technol.* – 1998. – N 33. – P. 285–289. 14. Ламперг Г. Иижекционные токи в твердых телах / Г. Ламперг, П. Марк. – М.: Мир, 1973. 15. *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*. Ed by M. Aven and J.S. Prener. – Amsterdam: North-Holland, 1967. 16. G.A. Il'chuk, V.I. Ivanov-Omski, V.Yu. Rud', Yu.V.Rud', R.N. Bekimbetov, N.A. Ukrainets. *Fabrication and photoelectric properties of oxide/CdTe structures // Semiconductors*. – 2000. – N 34. – P. 1099–1102.

УДК 661.832(088.8)

В.Т. Яворський, К.І. Блажівський, І.С. Максимович  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

## ПОЛІТЕРМІЧНА КРИСТАЛІЗАЦІЯ СОЛЕЙ ІЗ РОЗЧИНУ КАЛУСЬКОГО ХВОСТОСХОВИЩА

© Яворський В.Т., Блажівський К.І., Максимович І.С., 2013

Досліджено виходи і послідовність кристалізації солей під час ступеневого охолодження частково випаруваних розчинів Калуського хвостосховища. Визначено температурні режими охолодження, які забезпечать одержання натрію хлориду, калійно-магнієвого добрива, епсоміту тощо.

**Ключові слова:** випаровування, охолодження, кристалізація, солі, розчин хвостосховища.

**In this article yields and sequence of crystallization of salts during cooling degrease partially evaporated solution Kalush tailings were studied. Installed cooling temperature regimes which will provide obtaining sodium chloride, potassium-magnesium fertilizer, epsomite etc.**

**Key words:** evaporation, cooling, crystallization, salts, tailings solution.

**Постановка проблеми.** Постійною загрозою для земельних угідь і басейну ріки Дністер є великі обсяги рідких відходів, які утворилися внаслідок багаторічної роботи калійного виробництва та природних чинників у м. Калущі Івано-Франківської області. Переважно вони нагромаджені у хвостосховищі №2 (близько 2 млн. м<sup>3</sup>) та у Домбровському кар'єрі (понад 10 млн. м<sup>3</sup>). Водночас ці розсоли містять величезні кількості калію та магнію сульфатів, натрію хлорид і тому є цінною сировиною для виробництва калійно-магнієвих добрив, технічного і харчового натрію хлориду та інших продуктів.

Найпоширенішими методами перероблення таких розчинів є ізо- чи політермічна кристалізація, тобто кристалізація з випаровуванням або охолодженням. Ці процеси зазвичай

супроводжуються осадженням сумішей різних солей, перероблення яких на окремі продукти є багатостадійним і енерговитратним процесом.

Для розроблення енергоощадної технології утилізації зазначених розсолів потрібно, насамперед, детально вивчити послідовність і межі кристалізації сульфатних та хлоридних солей під час зневоднення та охолодження розчинів.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** У роботах [1,2] досліджували можливість одержання кондиційних продуктів випаровуванням розчину Стебницького хвостосховища. Встановлено, що випаровуванням до певних ступенів і подальшим охолодженням розчину можна отримати осад натрію хлориду і калійно-магнієвих солей. Проте ці осад забруднені домішками інших солей, що вимагає введення у процес додаткових стадій їх репульпаційного промивання та утилізації промивних розчинів.

Автори [3] розробили стендову установку для виморожування натрію сульфату із розчину Стебницького хвостосховища. Запропонована температура процесу  $-4$ – $-5^{\circ}\text{C}$  дає змогу отримувати осад з максимальним вмістом сульфатів. На жаль, у роботі не наведені результати про вихід продукту.

**Метою роботи** є встановлення послідовності кристалізації і виходів солей під час ступеневого охолодження частково випаруваних розчинів Калуського хвостосховища.

**Експериментальна частина.** Для досліджень був відібраний розчин хвостосховища № 2 у місці його фільтрації через тіло дамби. Виконаний повний хімічний аналіз показав, що розчин містить (мас. %):  $\text{K}^+$  2,42;  $\text{Na}^+$  6,01;  $\text{Mg}^{2+}$  2,74;  $\text{Cl}^-$  13,59;  $\text{SO}_4^{2-}$  7,95 і  $\text{H}_2\text{O}$  67,29.

За результатами попередніх досліджень встановлено, що випарюванням розчину хвостосховища до ступенів випаровування  $\alpha = 30$ – $31$  % можна виділити близько половини натрію хлориду і сконцентрувати калію та магнію сульфати, які мають кристалізуватися під час охолодження випареного розчину. Тому розчин спочатку випарювали до ступенів випарювання 31,6 % (випаруваний розчин I) та 34,3 % (випаруваний розчин II) і розділяли одержані гарячі суспензії на вакуум-фільтрі. Після цього випарувані розчини поступово охолоджували до температур 50, 30  $^{\circ}\text{C}$ , а далі до  $-10$   $^{\circ}\text{C}$  з кроком через 10  $^{\circ}\text{C}$  і витримували за заданих температур 30 хв. З одержаних суспензій відділяли осад і продовжували охолоджувати розчини до нижчих температур. Утворені осад зважували і аналізували відомими методами.

За результатами аналізів розраховували виходи сольових осадів ( $y$  %):

- за масою одержаного осаду, відносно маси початкового розчину;
- за  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  (як відношення мас зазначених компонентів в осаді і в початковому розчині).

**Результати досліджень.** Результати експериментів наведені у табл. 1.

Таблиця 1

Склад сольових осадів, одержаних ступеневою кристалізацією

Ступінь випаровування, $\alpha$ , %	t, $^{\circ}\text{C}$	Склад осаду, мас. %					
		$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{H}_2\text{O}$
31,6	100	2,13	22,03	3,49	31,00	20,45	20,90
	50	0,73	33,07	0,73	53,62	0,25	11,60
	30	23,61	19,09	0,69	49,37	4,76	2,48
	20	16,69	4,24	5,37	6,10	42,32	25,28
	10	30,05	6,63	2,65	28,47	22,68	9,52
	0	45,22	3,28	0,21	45,09	2,16	4,04
	-10	3,95	1,15	7,69	7,27	27,80	52,14
34,3	100	3,44	22,74	3,56	33,04	21,15	16,07
	50	1,72	30,45	1,35	52,31	0,31	13,86
	30	20,55	8,60	3,85	19,91	31,57	15,52
	20	17,21	4,88	5,01	8,99	39,02	24,89
	10	22,81	7,67	3,73	20,15	31,59	14,05
	0	45,85	2,41	0,60	45,79	1,82	3,53
	-10	6,21	0,90	7,82	8,04	29,63	47,40

Як видно, із гарячих випарених розчинів за температури близько 100°C випали осад натрію хлориду із домішками сульфатних солей. Перерахунок іонного складу осадів на мінеральний показав, що це були домішки лангбейніту  $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ , кізериту  $MgSO_4 \cdot H_2O$  і тенардиту  $Na_2SO_4$ . Унаслідок охолодження випарених розчинів від 100 до 50 °C у тверду фазу кристалізувався практично чистий натрію хлорид. В інтервалі температур 50–30°C продовжував кристалізуватися NaCl, але вже спільно з калію хлоридом, почалося осадження шеніту  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$  (особливо з розчину II, випареного до більшого ступеня). За 20 °C випав переважно шеніт з домішкою натрію хлориду, а від 20 до 10 °C завершилася масова кристалізація шеніту і в осад знову почав випадати калію хлорид. За подальшого охолодження розчинів до 0 °C спостерігали кристалізацію KCl чистотою 88–91 %. За температури -7...-8°C відбувалася в основному кристалізація епсоміту  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ . У всьому температурному інтервалі охолодження тою чи іншою мірою кристалізувався NaCl.

Порівняння складів сольових осадів, одержаних із обох випарених розчинів, показало, що збільшення ступеня випарювання розчину хвостосховища дає змогу повніше відділити натрію хлорид і призводить до деякого зміщення температурних інтервалів кристалізації солей. Так, в осаді, що випав з випаруваного розчину II, охолодженого до 50 °C, дещо збільшився вміст  $K^+$  та  $Mg^{2+}$  порівняно з осадом, одержаним з менш випаруваного розчину I, а в осаді, отриманому з цього ж розчину за 30 °C, різко зріс вміст  $Mg^{2+}$  та  $SO_4^{2-}$ , тобто швидше почалася кристалізація шеніту. Склади решти осадів принципово не відрізнялися між собою.

За одержаними результатами експериментів обчислили виходи сольових осадів (табл. 2).

Таблиця 2

**Вихід сольових осадів, одержаних ступеневою кристалізацією**

Ступінь випаровування, $\alpha$ , %	t, °C	Вихід, %			
		за масою	за NaCl	за $K^+$	за $Mg^{2+}$
31,6	100	16,29	54,48	14,36	20,74
	50	1,94	10,67	0,59	0,52
	30	0,84	2,67	8,21	0,21
	20	2,73	1,80	18,89	5,37
	10	0,55	0,67	7,50	0,59
	0	0,49	0,28	9,51	0,04
	-10	4,12	0,79	6,73	11,54
34,3	100	17,71	63,12	25,16	23,03
	50	2,29	11,60	1,63	1,13
	30	1,48	2,12	12,57	2,08
	20	1,52	1,24	10,84	2,79
	10	0,79	1,01	7,46	1,08
	0	0,59	0,24	11,16	0,13
	-10	2,63	0,40	6,74	7,52

Розрахунки показали, що основна частина NaCl (65 і 75 % відповідно з випаруваних розчинів I і II) випала внаслідок випаровування і охолодження розчину до температури 50 °C. Деяка кількість солей  $K^+$  (відповідно 14 і 25 % для розчинів I і II) та  $Mg^{2+}$  (відповідно 21 і 23 %) кристалізувалася вже за температур випаровування початкового розчину, а масова кристалізація калійно-магнієвих солей (насамперед шеніту) відбувалася в інтервалі температур 30–10°C, проте для більш випаруваного розчину II вона розпочалася ще до 30 °C. Подальше охолодження розчинів до 0 °C дало змогу виділити 10–11 %  $K^+$  у сполучі з хлором. Охолодженням розчинів до -10 °C одержали переважно епсоміт із виходом солі за  $Mg^{2+}$  відповідно 12 і 8 %.

Встановлена послідовність кристалізації солей із випаруваних розчинів хвостосховища дає змогу вибрати режими їх перероблення для отримання необхідних продуктів.

**Висновки:** 1. Випаровуванням розчину Калуського хвостосховища до ступеня 32–34 % і охолодженням до 50°C можна максимально виділити натрію хлорид з невеликою кількістю домішок.  
2. Ступеневим охолодженням випаруваного розчину можна одержати низькохлоридне калійно-магнієве добриво (в інтервалі температур 30–10 °С), калію хлорид (за температур 10–0 °С) і епсоміт (за температур близько -10 °С).

1. Перекупко Т.В., Грухола Х.І. Дослідження процесу випарювання розчину хвостосховища калійного виробництва // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2012.– №726. – С. 32–34. 2. Яворський В.Т. Получение поваренной соли из растворов хвостохранилищ калийных производств / В.Т. Яворський, Т.В. Перекупко, К.И. Блаживський, И.Е. Максимович, А.В. Перекупко // Сборник научных трудов по материалам междуна. научн.-практ. конф. “Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании’ 2011”. – Т. 8. Технические науки. – Одесса, 2011. – С. 49–51. 3. Мальований М.С., Ятчишин Ю.Й., Мараховська С.Б. Метод виморожування. Застосування для виділення сульфату натрію із розсолів Стебницького ДГХП “Полімінерал” // Хімічна промисловість України, № 6, 2004 – С. 11–14.

УДК 661.248

**В.Т. Яворський, А.Б. Гелеш, І.Є. Яворський**  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

## **ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ТА ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСІВ ОЧИЩЕННЯ ГАЗІВ З НИЗЬКИМ ВМІСТОМ СУЛЬФУРУ(IV) ОКСИДУ**

Ї Яворський В.Т., Гелеш А.Б., Яворський І.Є., 2013

**Показано, що для очищення газових викидів з низьким вмістом сульфуру (IV) оксиду доцільно застосовувати рідинно-окисні методи, а як окисник використати кисень повітря. Фізико-хімічній сутності процесу найбільшою мірою відповідає горизонтальний абсорбер з ковшоподібними диспергаторами. Запропоновано принципову технологічну схему очищення газів від сульфуру (IV) оксиду.**

**Ключові слова:** сульфуру(IV) оксид, очищення газових викидів.

**In this paper it is shown, that for cleaning the gas emissions with low consist of sulfur(IV) oxide it is advisable to use liquid-oxidative methods and use air oxygen as the oxidant. For the physico-chemical nature of the process the horizontal absorber with scoop-like dispersants are supposed to be the best. A principal flowsheet for purification of gases from sulfur(IV) oxide was proposed.**

**Key words:** sulfur(IV) oxide, cleaning of purification emissions.

**Постановка проблеми.** Світові газові викиди в атмосферу сульфуру(IV) оксиду (SO<sub>2</sub>) за обсягом займають друге місце (після карбону(IV) оксиду), а за шкідливим впливом на довкілля – перше. Антропогенні глобальні викиди цього компонента досягли свого максимуму в 70–80 роках ХХ ст. (~135 млн.т/рік). Тому не випадково держави світу в 1979 р. у Женеві підписали Конвенцію про транскордонне забруднення повітря. Загалом з 1990 до 2002 року світові викиди SO<sub>2</sub> скоротились до 1 00–110 млн.т/рік., але з 2002 р. спостерігається стійка тенденція до збільшення обсягів промислових ви-