



**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**ДВНЗ «Прикарпатський національний університет**  
**імені Василя Стефаника»**

**Факультет природничих наук**

**Хацевич О.М., Джус Р.Р.**

**Мінеральні добрива:**  
**класифікація, властивості, застосування**

**Навчально-методичний посібник**

**Івано-Франківськ, 2018**

УДК 543 (061, 21, 24)

**Рецензенти:**

**Микитин Ігор Михайлович** доцент кафедри хімії факультету природничих наук Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, кандидат технічних наук

**Костів Іван Юрійович** директор НДІ «Галургія», кандидат технічних наук

**Мінеральні добрива: класифікація, властивості, застосування** (Навчально-методичний посібник) : [текст] / *Хацевич О.М., Джус Р.Р.* / Факультет природничих наук; Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника. – Івано-Франківськ, 2018. – 80 с.

Цей навчально-методичний посібник призначений для студентів III-VI курсів усіх форм навчання факультету природничих наук спеціальності "Хімія" та тих спеціальностей, які вивчають дисципліни, зв'язані з мінеральними добривами. Ними можуть користуватися студенти очної форми навчання для виконання лабораторних робіт з аналізу добрив, а також вирішення завдань практичного спрямування і проведення розрахунків для курсових і дипломних робіт.

Методичні вказівки включають чотири розділи, що охоплюють практично весь курс мінеральних добрив, в додатках приведені інструкції до виконання лабораторних робіт. Література, що використовувалася при складанні навчально-методичного посібника наведена наприкінці У першому та другому розділі надані короткі відомості з теоретичних питань, у третьому розділі наведені приклади типових завдань, що виникають при вивченні мінеральних добрив та аналізі способів їх отримання.

УДК 543 (061, 21, 24)

© Хацевич О.М., Джус Р.Р., 2018

© Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2018

## ЗМІСТ

|                                                                                                 |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Вступ.....</b>                                                                               | <b>7</b>  |
| <b>Розділ 1. Класифікація мінеральних добрив.....</b>                                           | <b>9</b>  |
| 1.1. Роль мінеральних добрив в сільському господарстві.....                                     | 9         |
| 1.2. Класифікація добрив.....                                                                   | 13        |
| 1.2.1. Азотні добрива.....                                                                      | 17        |
| 1.2.2. Фосфатні добрива.....                                                                    | 17        |
| 1.2.3. Калійні добрива.....                                                                     | 20        |
| 1.3. Комплексні добрива.....                                                                    | 22        |
| 1.3.1. Мікроелементи та мікродобрива.....                                                       | 22        |
| <b>Розділ 2. Аналіз калійних добрив: методи визначення іонів.....</b>                           | <b>24</b> |
| 2.1. Якісний аналіз калійних добрив.....                                                        | 24        |
| 2.2. Методика визначення іонного складу калійних добрив.....                                    | 25        |
| <b>Розділ 3. Сировинна база отримання калійних добрив. Розрахунки<br/>сольового складу.....</b> | <b>33</b> |
| 3.1. Природна калійна сировина.....                                                             | 33        |
| 3.2. Характеристика сировини для отримання калійних добрив.....                                 | 36        |
| 3.3. Основні методи розрахунку, що використовуються при переробці<br>руд.....                   | 40        |
| 3.3.1. Обчислення сольового та мінерального складу твердих і рідких<br>матеріалів.....          | 40        |
| 3.3.2. Розрахунок кількості та складу продуктів.....                                            | 49        |
| 3.3.3. Розрахунок виходу калійного продукту і коефіцієнту вилучення<br>калію.....               | 56        |
| 3.3.4. Визначення втрат калію з промитим глинисто-сольовим<br>шламом.....                       | 58        |
| 3.3.5. Визначення витрат руди на вироблення 1 т калійної продукції...                           | 59        |
| <b>Розділ 4. Аналіз добрив.....</b>                                                             | <b>60</b> |
| 4.1. Азотні (нітратні) добрива.....                                                             | 60        |
| 4.2. Фосфатні добрива.....                                                                      | 62        |

|                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.3. Калійні добрива.....                                                                    | 64 |
| <b>Додаток</b> .....                                                                         | 66 |
| Лабораторна робота №1. Мінеральні добрива та їх характеристика.....                          | 67 |
| Лабораторна робота №2. Відбирання проб мінеральних добрив для аналізу.....                   | 74 |
| Лабораторна робота №3. Визначення вологості добрив методом висушування в сушильній шафі..... | 76 |
| <b>Література</b> .....                                                                      | 78 |

## ВСТУП

Ще в глибоку давнину люди використовували для збільшення урожаю природні солі, перегної та продукти гниття і спалювання рослин. Поверхня землі, на якій вирощуються сільськогосподарські рослини не збільшується, а населення Землі безперервно зростає. Найважливішим шляхом збільшення урожайності є застосування мінеральних добрив. Ріст виробництва мінеральних добрив повинен відбуватись на базі глибоких технологічних удосконалень, збільшення асортименту, покращення якості мінеральних добрив, збільшення концентрації корисних елементів, зменшення витрат енергії, сировини, а також застосування екологічно-безпечних технологій.

Внесення мінеральних добрив забезпечує приріст урожаю на 50-60 %. Серед широкого асортименту простих і комплексних добрив, який весь час оновлюється, важливе місце займають калійні добрива. Попит у світі на них з кожним роком зростає на 2 %, особливо на сульфатну форму калійних добрив. За прогнозами щодо перспектив споживання, попит на сульфатні форми калійних добрив у 2019 році зросте на 20% [1]. Ситуація з використанням калійних добрив в Україні критична, в останні роки наші ґрунти майже їх не отримують. Винесення калію з ґрунту в Україні менше ніж на 1 % компенсується внесенням калійних добрив. Це веде до сильного виснаження ґрунтів і в майбутньому до їх деградації. Забирання поживних речовин урожаєм сільськогосподарської продукції набагато перевищує їх надходження з мінеральними добривами. [2]. В Україні актуальною є проблема налагодження випуску власних безхлоридних калійних і калійно-магнієвих добрив для забезпечення ними потреб сільського господарства хоча б в тій мірі, як це було в 80-х роках XX ст. (2,3 млнт. т  $K_2O$  в рік).

Щодо постачання на світовий ринок калійних добрив, то лідером виступає Канада – 23% всього ринку, на другому місці Росія – 9%. Виробництво калійних добрив в Україні, не дивлячись на наявність власної сировинної бази, залишається у найгіршому стані.

Україна володіє унікальним і одним з найбільших у світі Прикарпатським родовищем калійних руд (7,8 млрд. тонн) [4], що містять сульфатні калійно-

магнієві мінерали. Зупинені калійні заводи теж мають у рудниках значні запаси сировини, які знаходяться на глибині до 500 м, в той час як в Німеччині добувають руду з глибини до 1800 метрів. Отже, є потужна сировинна база для отримання саме калійних добрив, виробництво азотних добрив енергоємне, а для отримання фосфорних добрив наявна тільки низькосортна сировина. Основна проблема полягає в розробленні нової досконалої технології отримання безхлоридних калійних добрив з полімінеральних калійних руд. Слід зазначити, що родовища з високим вмістом легкорозчинних калійних мінералів (сильвіну, каїніту) на сьогодні практично вичерпані, а більшість розвіданих родовищ містить важкорозчинний лангбейніт та практично нерозчинні мінерали – кізерит і полігаліт. Існуючі технології перероблення полімінеральних калійних руд є неефективні та енергозатратні, за ними не можна отримувати високоякісні безхлоридні калійні та калійно-магнієві добрива, конкурентноспроможні на світовому ринку. Державна програма розвитку хімічної промисловості передбачає розвиток хімічного виробництва мінеральних добрив з метою повного забезпечення продовольчої незалежності держави. Для цього в Україні є потужна сировинна база.

## Розділ 1

### КЛАСИФІКАЦІЯ ДОБРИВ ТА МІСЦЕ В НІЙ КАЛІЙНИХ ДОБРИВ

#### 1.1. Роль добрив, зокрема калійних, в сільському господарстві

Для вирощування сільськогосподарських культур використовують тільки 10 % поверхні Землі, при цьому можливості збільшення посівних площ уже вичерпані. Населення нашої планети постійно росте і для його забезпечення продуктами харчування необхідне значне збільшення урожайності, яке в першу чергу може бути досягнуте шляхом ефективного застосування мінеральних добрив і засобів захисту рослин. Майже всі мінеральні добрива одержують з мінералів і з азоту повітря. Для живлення і росту рослин необхідно до 60 хімічних елементів.

Клітковину на 90 % утворюють С, О, і Н, 8-9 %- N, Р, К, Mg, Са, S; 1-2 %- Fe, Cu, Zn, Mn, Мо, Со та інші. Основну масу С, О<sub>2</sub>, і Н<sub>2</sub>, рослин беруть з повітря і води, решту елементів рослини використовують з ґрунту. Особливо важливу роль відіграє Нітроген, він входить до складу білків, які є основою рослинного і тваринного життя. Білки - основна складова частина протоплазми і ядра клітини. Нітроген входить до складу хлорофілу, з допомогою якого рослини отримують карбон з СО<sub>2</sub> і акумулюють сонячну енергію.

Сполуки Фосфору відіграють важливу роль в диханні і розмноженні рослин. Вони знаходяться у ферментах і вітамінах. Найбільша кількість Фосфору знаходиться в насінні у вигляді складних білків – нуклеопротейдів, з яких побудовані хромосоми - носії спадковості. Повноцінне споживання рослинами Фосфору збільшує якість насіння, покращує морозостійкість та посухостійкість, збільшує вміст крохмалю у картоплі та сахарози в цукрових буряках. [2]

Дуже важливу роль в життєдіяльності рослин відіграє і Калій, який є незамінним елементом для розвитку і життєдіяльності живих організмів, забезпечує ріст м'яких тканин, нормальне функціонування серцево-судинної системи, мозку, печінки, нирок, м'язів і залоз внутрішньої секреції.

Калій регулює водно-сольовий баланс, вуглеводневий і жировий обмін, нормалізує артеріальний тиск. Калій, що вноситься в ґрунти у складі мінеральних добрив, відіграє вирішальну роль для збільшення врожайності сільськогосподарських культур і покращення їх якості. Разом з Нітрогеном і Фосфором, Калій є основним елементом для живлення рослин. Калій забезпечує перетворення Нітрогену рослинами в білок.

Недостатнє внесення в ґрунт калійних добрив призводить до того, що нітратні добрива не перетворюються в білок, а залишаються у вигляді нітратів, які є отруйними для організму людини. Калій і Магній збільшують морозостійкість і посухостійкість рослин. Це актуально для України в зв'язку із загальним потеплінням. Калій і магній підвищують стійкість сільськогосподарських культур до хвороб, що також є дуже важливим, тому що це дає можливість зменшити застосування пестицидів.

Вміст калію в сухому стані рослин досягає 4-5 %. А в попелі листя – до 30-60 %. В природі проходить природний кругообіг елемента в ґрунті – через гниття і асиміляцію Нітрогену з повітря. Скільки ж ми використовуємо Калію? За період 1970-1990 років в Україні вносили щорічно 1,5 млн. тонн калійних добрив у перерахунку на поживну речовину. Для живлення рослин у ґрунт повинні вноситись добрива у збалансованому вигляді за масового співвідношення Нітроген:Фосфор:Калій = 1:1:1. Ще в 1990 році це співвідношення складало 1:0,79:0,66. Приблизно таке ж співвідношення поживних речовин вносилося у ґрунти в розвинених країнах світу. В Україні випуск калійних добрив знизився до 20 тисяч тонн. У перерахунку на 1 гектар української ріллі це складало 0,60 кг Калію. Для порівняння на 1 гектар ріллі вносять Калію в перерахунку на 100 % поживної речовини: у країнах Балтії 116 кг, в Західній Європі – 107, у Північній Америці – 127, в Японії – 200. Крім того, в країнах Заходу з полів забирають тільки зерно, а соломі подрібнюють і залишають на стерні. З нею також залишаються поживні елементи. До слова, в Японії найбільша в світі тривалість життя, це означає, що високі дози Калію їм не шкодять. У Радянській Україні в 1988 році вносили на 1 гектар 47,8 кг Калію. Сьогодні калійні добрива в невеликій

кількості закупаються за кордоном і на 1 гектар їх припадає біля 6 кг або менше. [4]

Рослини з ґрунту виносять обмінний Калій. Урожай лише зернових, який складав у 2012 році 38,8 млн. тонн, виніс із ґрунту 2,1 млн. тонн поживних речовин, у тому числі 875 тис. тонн Нітрогену, 505 тис. тонн Фосфору і 665 тис. тонн Калію. До цього слід додати урожай насіння соняшника, який склав 3,27 млн. тонн або 12 центнерів з гектара. Ця культура особливо виснажує ґрунт калієм і після неї потрібне внесення калійних добрив. З наведених даних видно, що виніс Калію з ґрунту менше як на 10 % компенсується внесенням калійних добрив. Це означає, що відбувається виснаження ґрунтів. Збереження такого стану призведе до деградації родючих українських чорноземів, наслідком чого стане поступове зниження урожайності. Це закінчиться тим, що урожайність впаде до такого рівня, коли орати землю і вирощувати урожай стане економічно не вигідно.

В результаті кругообігу елементів поживні речовини частково повертаються в ґрунт. При гнитті Нітроген, який знаходиться в тканинах рослин переходить в аміачну форму, а потім за допомогою бактерій – в нітритну, нітратну форми і знову використовується рослинами. Деяка кількість вільного азоту з повітря асимілюється через діяльність бактерій, які розвиваються на коренях рослин. Під час розряду блискавок азот взаємодіє з киснем повітря, даючи оксиди, які взаємодіючи з вологою дають нітратну кислоту, а та поступає в ґрунт, де вона з основами утворює нітрати. Однак значна частина корисних для рослин речовин вимивається дощовими водами. Добре розчинні нітратні добрива вимиваються з ґрунту. Деяка частина Нітрогену під дією мікроорганізмів відновлюється з йону  $\text{NO}_3^-$  до  $\text{N}_2$  і  $\text{N}_2\text{O}$ , які вивітрюються в атмосферу. Цей процес називається денітрифікацією. Тому мінеральний нітроген у ґрунтах практично не накопичується. Іноді частина добрив реагує з компонентами ґрунту і перетворюється у важкорозчинну форму не придатну для засвоєння рослинами.

Калійні солі теж вимиваються дощами. Фосфор малорухомий в ґрунтах і може в них накопичуватись. Так як  $\text{PO}_4^{3-}$  реагує з основами, які є в ґрунтах і

перетворюється у важкорозчинні солі, верхній шар ґрунту містить 0,02-0,5 % Фосфору. [6]

Основна частина поживних речовин, яка використана для росту рослин, виноситься з урожаєм і в ґрунт не повертається. Чим більша врожайність, тим більше виноситься з ґрунту поживних речовин. Науково збалансована організація кругообігу поживних речовин, яка базується на вченнях Жана Батісто Бусенго, Юстуса Лібіха, Д.І. Менделєєва, К.А. Тімірязєва, В.Р. Вільямса, А.Н. Енгельгарта та інших забезпечує підвищення урожайності ґрунтів. Виніс корисних речовин з ґрунтів показано в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1

### Виніс речовин з ґрунтів в кг/га

| Діючі речовини                | При урожаї                |                              |                                     |
|-------------------------------|---------------------------|------------------------------|-------------------------------------|
|                               | Озимої пшениці<br>30 ц/га | Цукрових буряків<br>270 ц/га | Кукурудза, зелена<br>маса, 600 ц/га |
| N                             | 112                       | 166                          | 150                                 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 39                        | 42                           | 70                                  |
| K <sub>2</sub> O              | 77                        | 157                          | 200                                 |

Для попередження виснаження ґрунту та збільшення урожайності необхідно систематично вносити мінеральні добрива. Підвищення врожайності при внесенні мінеральних добрив приведені в таблиці 1.2. [8]

Таблиця 1.2

| Культура і вид продукції | Приріст врожайності в т на 1т внесеного добрива |                               |                  |
|--------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------|------------------|
|                          | N                                               | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | K <sub>2</sub> O |
| Бавовна-сирець           | 10-14                                           | 5-6                           | 2                |
| Корені цукрового буряка  | 120-160                                         | 50-55                         | 40-50            |
| Цукор                    | 20-22                                           | 8-9                           | 6-7              |
| Картопля                 | 100-150                                         | 40-80                         | 40-60            |
| Пшениця                  | 12-15                                           | 7-8                           | 3-4              |

При застосуванні добрив можна досягти значного збільшення врожайності. Підвищення врожаїв пшениці, цукрових буряків, бавовни приведено в таблиці 1.3.

Таблиця 3

| Назва культур  | Без добрив, в ц/га | З добривами, ц/га |
|----------------|--------------------|-------------------|
| Пшениця        | 7-8                | 20-80             |
| Цукровий буряк | 100-120            | 200-500           |
| Бавовна        | 8-9                | 27                |

Необхідна кількість внесених мінеральних добрив в ґрунт на 1 га в кг складає:

N — 30-300

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — 45-200

K<sub>2</sub>O — 40-250

При внесенні в ґрунт повного добрива, тобто Нітрату, Фосфору і Калію, використаних в необхідних кількостях, урожай культур підвищується в 1,3-3 рази. Кожний долар затрачений на мінеральні добрива дає приріст урожаю на 3-8 доларів. Застосування добрив підвищує продуктивність праці в сільському господарстві. Одна людино-година, яка затрачається при виробництві мінеральних добрив дозволяє зекономити більше 15 людино-годин на польових роботах за рахунок збільшення врожайності. Використання добрив не тільки підвищує врожай, але й покращує якість сільськогосподарських продуктів: збільшує вміст білку в зерні, крохмалю в картоплі, цукру в буряках і винограді, збільшує міцність волокон бавовни, льону, рослини стають витривалими, легше переносять морози і посуху. [5]

## 1. 2. Класифікація добрив

Мінеральні добрива — це неорганічні сполуки, що містять поживні речовини, необхідні для нормального росту, розвитку рослин. Це дуже важливий елемент сільського господарства, адже він істотно підвищує його ефективність. Застосування мінеральних добрив дозволяє покращити урожайність та зменшити затрати людської сили. Карбон, Гідроген, Оксиген, Нітроген, Фосфор, Калій,

Сульфур, Кальцій, Магній і Ферум є основними елементами, що входять до складу рослин та необхідні для їх розвитку. Листя рослин поглинають з повітря Карбон (IV) оксид, а коріння – вологу, задовольняючи потреби рослини у Карбоні, Гідрогені, Оксигені. Інші елементи засвоюються корінням рослин у вигляді розчинів мінеральних солей. Потреби рослин в солях, що містять Нітроген, Фосфор і Калій, вимірюються сотнями мільйонів тонн на рік. Потреба в солях, що містять інші елементи – у багато разів нижча. [7]

Для нормального росту рослинам також необхідні сполуки Бору, Купруму, Молібдену, Цинку, Кобальту і Мангану, але в дуже невеликих кількостях. Мінеральні добрива, що містять у своєму складі ці елементи, називаються мікродобривами. Застосування мінеральних добрив в сільському господарстві не тільки підвищує врожайність культур, а й покращує якість сільськогосподарської продукції.

Добрива класифікують за походженням, застосуванням і назвами елементів які входять до їх складу.

За походженням:

- мінеральні;
- органічні;
- органічно-мінеральні;
- бактеріальні – це спеціальні культури мікроорганізмів, які сприяють накопиченню корисних для речовин рослин у ґрунті.

За застосуванням добрива класифікують як:

- основні, або передпосівні;
- припосівні;
- підживлювальні.

За видами споживання елементів рослинами мінеральні добрива діляться на:

- азотні (нітратні);
- фосфорні;
- калійні;
- комплексні мінеральні добрива;

- мікродобрива.

Перелік найважливіших мінеральних добрив наведено в таблиці 1.4 [9]

Таблиця 1.4

**Найважливіші мінеральні добрива**

| №<br>п/п | Назва добрив                                            | Хімічна формула                                                                                       | Концентрація<br>поживних<br>елементів, в % |
|----------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 1        | <b>Азотні (нітратні)<br/>добрива:</b><br>Амоніак рідкий | $\text{NH}_3$                                                                                         | N<br>82,3 %                                |
| 2        | Амоніак водний                                          | $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$                                                                    | 16,5-20,5                                  |
| 3        | Нітрат амонію                                           | $\text{NH}_4\text{NO}_3$                                                                              | 32-35                                      |
| 4        | Нітрат кальцію                                          | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$                                                  | 13-15                                      |
| 5        | Карбамід (сечовина)                                     | $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$                                                                            | 46-46,5                                    |
| 6        | Карбамідо-<br>формальдегід                              | $\text{NH}_2\text{CONHCH}_2$                                                                          | 33-42                                      |
| 7        | <b>Фосфорні добрива:</b><br>Суперфосфат простий         | $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CaSO}_4$ | $\text{P}_2\text{O}_5$<br>14-21            |
| 8        | Суперфосфат<br>подвійний                                | $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$                 | 42-52                                      |
| 9        | Фосфоритна мука                                         | $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{OH}, \text{F}/_2$                                          | 16-35                                      |
| 10       | Фосфатні шлаки                                          | $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$  | 14-20                                      |
| 11       | Дикальцій фосфат                                        | $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                                                            | 46-47                                      |
| 12       | Безфторний фосфат                                       | $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$                     | 20-38                                      |
| 13       | <b>Калійні добрива:</b><br>Хлорид калію                 | KCl                                                                                                   | $\text{K}_2\text{O}$<br>52-62              |
| 14       | Сульфат калію                                           | $\text{K}_2\text{SO}_4$                                                                               | 45-52                                      |
| 15       | Калімагнезія                                            | $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$                                                           | 28-30                                      |
| 16       | Сиромолоті калійні                                      | $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$                                            | 9-10                                       |

|    |                                                           |                                                                                                                                                                                           |                                                                             |
|----|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
|    | солі                                                      |                                                                                                                                                                                           |                                                                             |
| 17 | <b>Комплексні добрива:</b><br>Суперфосфат<br>амонізований | $\text{CaHPO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{CaSO}_4$                                                                                                                       | N 1,5-3<br>$\text{P}_2\text{O}_5$ 19-22                                     |
| 18 | Амофос                                                    | $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$                                                                                                                          | N 11-14<br>$\text{P}_2\text{O}_5$ 45-46                                     |
| 19 | Диамофос                                                  | $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$                                                                                                                          | $\text{P}_2\text{O}_5$ 45-46<br>N 16-18                                     |
| 20 | Нітроамофос                                               | $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$                                                                                                                               | $\text{P}_2\text{O}_5$ 20-25<br>N 21-25                                     |
| 21 | Метафосфат амонію                                         | $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$                                                                                                                                                              | $\text{P}_2\text{O}_5$ 80<br>N 17                                           |
| 22 | Магнійамонійфосфат                                        | $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$                                                                                                                                       | N 9-10<br>$\text{P}_2\text{O}_5$ 19-20<br>Mg 17-19                          |
| 23 | Поліфосфатамонію                                          | $(\text{NH}_4)_5\text{PO}_{10} + (\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7 + (\text{NH}_4)_3\text{HP}_2\text{O}_7 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$                                           | $\text{P}_2\text{O}_5$ -53-61<br>N 12-25                                    |
| 24 | Нітрат калію                                              | $\text{KNO}_3$                                                                                                                                                                            | N 13,5<br>$\text{K}_2\text{O}$ 46,5                                         |
| 26 | Амофоска                                                  | $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$                                                                                     | $\text{K}_2\text{O}$ 15-24<br>N 8-12<br>$\text{P}_2\text{O}_5$ 10-24        |
| 27 | Нітроамофоска,<br>азофоска                                | $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CaHPO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + (\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | $\text{K}_2\text{O}$ 17-18,5<br>N 17-18,5<br>$\text{P}_2\text{O}_5$ 17-18,5 |
| 28 | Карбоамофоска                                             | $(\text{NH}_4)_2\text{CO} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$                                                                                            | $\text{K}_2\text{O}$ 18-20<br>N 18-20<br>$\text{P}_2\text{O}_5$ 18-20       |

### 1.2.1. Азотні (нітратні) добрива

*Амоніачна форма ( $\text{NH}_4^+$ )* - добре зв'язується з ґрунтом, вільно засвоюється рослиною, в т. ч. за низьких температур. Ам'ячна форма сприяє росту кореневої системи, кушінню, кращому засвоєнню Фосфору, Сірки, Бору та ін. Рекомендується вносити під озиму пшеницю рано навесні, під цукровий буряк під культивуацію і підживлення. Добре засвоюється на лужних ґрунтах. Бажано загортати в ґрунт. Найкраща форма Нітрогену для передпосівного внесення. Міститься у селітрі, ам'ячній воді, сульфаті амонію, амофосі, нітрофосці.

*Нітратна форма ( $\text{NO}_3^-$ )* - не затримується ґрунтом і легко вимивається у глибші шари, краще працює за вищих температур. Є дані, що 3 мм опадів вимивають нітрати на 1 см вглиб, тобто якщо за місяць випало 60 мм дощу, нітрати перемістяться на 20 см глибше. Добре засвоюється на кислих ґрунтах. Ця форма азоту позитивно впливає на засвоєння Калію, Магнію і Кальцію. Немає потреби загортати в ґрунт. Найкраща форма Нітрогену для підживлень, отже її треба застосовувати у тих фазах вегетації, коли відбувається інтенсивний ріст рослин.

*Амідна форма ( $\text{NH}_2$ )* - у ґрунті повинна розкластися спочатку до ам'ячної форми, а пізніше до нітратної. Засвоюється рослинами повільніше, ніж нітратна і ам'ячна. Це повільно діюча форма Нітрогену. Чим вища температура, тим швидше працює амідна форма Нітрогену. Позитивно впливає на зменшення акумуляції нітратів у рослині. Обов'язково загортати в ґрунт. Кращим азотним добривом для основного внесення є сечовина, в якій Нітроген перебуває в амідній формі і не вимивається в глиб ґрунту. Проте за низьких температур Нітроген із сечовини є важче доступним для рослин.

### 1.2.2. Фосфорні добрива

Усі фосфорні добрива прийнято ділити на наступні групи:

*Водорозчинні* - ця група містить спеціальні сполуки, які розчиняються у воді, і з нею Фосфор швидко і легко потрапляє до рослин. Існують наступні види: суперфосфат простий - буває у вигляді порошку або гранул сіруватого кольору і

залежно від форми випуску містить від 19 до 20 % Фосфору. Суперфосфат найпопулярніший і поширений серед усіх фосфорних добрив, оскільки вважається найшвидше діючим і підходить абсолютно для всіх сільськогосподарських культур без обмежень. Його можна використовувати як самостійне добриво або в складі сумішей. Надає відмінний вплив на розвиток рослин, підвищує їх стресо- і холодостійкість, підвищує врожайність всіх культур.

*Суперфосфат подвійний (потрійний)* - відрізняється від простого високою концентрацією Фосфору до 45 %. Подвійний суперфосфат рекомендують вносити для збагачення ґрунту восени, але можна використовувати і для прикореневої підгодівлі. Його вартість вища, ніж простого суперфосфату, однак, за рахунок високої концентрації Фосфору, покупка виходить вигідніша, адже дія на рослини і ґрунт набагато сильніша, і використовувати суміші потрібно менше.

*Суперфос* - також концентроване добриво, містить до 40 % Фосфору, виробляється у вигляді гранул. Половина фосфорних сполук в суперфосі розчиняється водою.

*Лимонно- і цитратнорозчинні форми добрив* - фосфор розчиняється не водою, а слабкими кислотами. Використовують як основне внесення в ґрунт, особливо корисне для кислого ґрунту, підходить для всіх рослин. Існують наступні види:

*Преципітат* - це концентроване добриво з вмістом Фосфору 25-35 %. Його використовують на всіх видах ґрунтів для основного внесення і можуть додавати в суміші для підгодівлі. За ефектом застосування нічим не поступається суперфосфату, а на кислих ґрунтах навіть робить сприятливіший вплив.

*Термофосфати* - це група добрив, що містить в середньому від 15 до 30 % Фосфору (залежно від виду), розчиняється в лимонній кислоті. До них відносять *томасшлак* (не менше 14 % фосфору - по суті є відходом від переробки сталевих і залізних руд). Це лужне добриво, тому на кислому ґрунті діє набагато краще, ніж суперфосфати, однак використовуватись може на будь-яких ґрунтах. При внесенні його слід добре перемішати із землею. *Мартенівський шлак* має другу назву – *фосфатшлак*. Він відноситься до сильно лужних сполук, підходить для

кислих ґрунтів, але фосфору містить менше, ніж томасшлак. Обезфторений фосфат (містить близько 30 % лимоннорозчинного Фосфору) на чорноземах не поступається суперфосфату.

*Кісткове борошно* – ефективна речовина, має до 35 % Фосфору і до 5 % Нітрогену в залежності від виду, підвищує урожай на кислих і слабокислих ґрунтах. Це натуральне добриво, яке отримують шляхом переробки кісток тварин, не містить хімікатів.

***Важкорозчинні*** - це сполуки, що зовсім не розчиняються у воді, дуже погано в слабких кислотах і цілком розчиняються в сульфатній або нітратній кислоті (сильні кислоти). Існують наступні види:

*Фосфоритне борошно* - порошок дрібного помелу темно-сірого землистого відтінку з вмістом фосфорної кислоти від 10 до 29 %. Розчиняється в сильних кислотах, але іноді, завдяки дрібному помолу, може розчинитися і в слабких. Використовують це добриво для підготовки ґрунту при основному внесенні і для збагачення її Фосфором. Потрібне ретельне перемішування з землею для підвищення ефективності впливу на рослини. Перевагами фосфоритного борошна є тривалість дії (можна вносити в ґрунт лише один раз).

*Вівіаніт* - дрібний порошок синього або сіро-блакитного кольору, видобутий з болотяної залізної руди, який досить зручно розсіювати. Звичайний склад включає 28 % фосфорної кислоти, але буває ще торфовівіаніт (містить домішки торфу) з вмістом фосфору від 12 до 20 %. По своїй дії схожий з фосфорним борошном, перед внесенням в ґрунт вимагає окиснення на повітрі.

*Амофос* - це фосфорне добриво можна застосовувати на будь-якій стадії розвитку садових і городніх рослин, які його дуже люблять. Але, як і всі фосфорні, найефективнішим буде внесення його в ґрунт восени або навесні перед висадкою.

*Диамофос* - має ще одну назву – гідрофосфат амонію. Це економне добриво високої концентрації, яке добре знижує кислотність ґрунту. Його вносять безпосередньо при посадці рослин в лунки, ретельно перемішуючи з землею.

Існує також рідкий діамофос, яким можна підживлювати коріння під час цвітіння на кілька років), відзначається легкістю проникнення в ґрунт.

### 1.2.3. Калійні добрива

За вмістом поживних речовин калійні добрива ділять на дві групи:

*Прості калійні добрива* (містять до 30 % калію) – природні калійні руди, калімаг і калімагнезія. Розмелені природні калійні руди іноді називають сирими калійними добривами.

*Сильвініт* - містить 12-18 %  $K_2O$ , отримують розмелом сильвінітової породи. Це крупнокристалічна сіль білого, рожевого, бурого, іноді блакитного кольору. Сильвініт малогігроскопічний, добре розсіюється. Його недоліком є значний вміст хлору (на 1 кг  $K_2O$  припадає 3,8 кг хлору). Добриво краще вносити восени під культури, які добре реагують на натрій (цукровий буряк і коренеплоди). Не рекомендується вносити під культури, чутливі до хлору (картопля, овочеві, тютюн, виноград і цитрусові).

*Каїніт* - містить не менш 10 %  $K_2O$ , 6-7 % Mg, 32-35 %  $Cl^-$ , 22-25 %  $Na_2O$ , 15-17 %  $SO_4^{2-}$ . Одержують розмелом каїнітової або каїніто-лангбейнітової породи. Це крупнокристалічна сіль сіро-рожевого кольору. Каїніт малогігроскопічний, не злежується, добре розсіюється. Його недоліком є високий вміст хлору. Вносять як основне добриво.

*Калімагнезія* - містить 28-30 %  $K_2O$ , 8-10 % Mg. Роблять із шеніту в гранульованій (марка А) і порошкоподібній (марка Б) формах. Цінне калійне добриво, особливо на легких ґрунтах під чутливі до хлору культури. Дуже добре реагують на це добриво рослини із сімейства хрестоцвітих.

*Калімаг* - містить 16-19 %  $K_2O$ , 8-9 % Mg. Роблять із лангбейнітової породи. Має гарні фізичні властивості, негігроскопічне добриво, під час зберігання не злежується. Рекомендується під культури, які негативно реагують на хлор, особливо на дерново-підзолистих ґрунтах.

*Концентровані калійні добрива* (які містять більше 30 % калію ( $K_2O$ ) – хлористий і сірчаноокислий калій, 30-40 % - це калійні солі, калій-електроліт і поташ.

*Калійні солі* - це найсильніші калійні добрива, які підходять для будь-яких овочевих культур. Високий відсотковий вміст хлору робить це добриво небезпечним для таких чутливих рослин, як помідори, картопля. Калійні солі потрібно вносити в ґрунт в осінній період при підготовці ділянки до зими.

*Хлористий калій* - містить 57-60%  $K_2O$ . Найпоширеніше калійне добриво, яке роблять із сильвініту в процесі розділення  $KCl$  і  $NaCl$ , воно базується на різній розчинності та густині. Це кристалічна сіль або гранули білого чи рожевого кольорів. Має гарні фізичні властивості, малогігроскопічне, не злежується, легко розсіюється, добре розчинне. Хлористий калій - основне калійне добриво. Містить в 4-5 разів менше хлору, ніж сильвініт. Можна вносити під різноманітні культури, на всіх типах ґрунтів і різними способами. Під чутливі до хлору культури краще вносити з осені, щоб хлор вимивався в глибокі шари ґрунту. Перевагою такого добрива є те, що потрапляючи в ґрунт, чорнозем, калій і хлор розщеплюється на речовини, доступні для рослин. Слід пам'ятати, що хлорвмісні калійні добрива окиснюють ґрунт, тому в розчин з готовим добривом необхідно додавати вапно.

*Сульфат калію* – містить 45-52 %  $K_2O$ . Одержують виділенням з безхлоридних калійних руд Прикарпатського родовища. Дуже цінне безхлоридне добриво, не гігроскопічне, не злежується, дуже добре розчиняється у воді. Рекомендують використовувати на різних типах ґрунтів, під всі культури, особливо ефективно вносити під культури, чутливі до хлору, і під овочі в закритому ґрунті. Сульфат калію вноситься як основне добриво у весняний період. Однак це добриво досить дороге, що обмежує його використання.

*Калій-Електроліт* - побічний продукт виробництва магнію. Містить 32-45 %  $K_2O$  в формі  $KCl$ , близько 30 %  $NaCl$ , 2-3 %  $MgCl_2$ , 16 %  $Na_2O$ . Добриво містить багато хлору, тому його рекомендують вносити восени під нечутливі до хлору культури. Добре реагують на калій-електроліт кормові коренеплоди.

*Поташ* містить 55-60 %  $K_2O$ . Це висококонцентроване, безхлоридне калійне добриво, з вираженою лужною реакцією, дуже гігроскопічне, розпливається, погано розсіюється. Рекомендують використовувати на кислих ґрунтах під культури, чутливі до хлору.

### **1.3. Комплексні добрива**

#### **1.3.1. Мікроелементи та мікродобрива**

Мікродобрива – це добрива, що містять мікроелементи, речовини, що споживаються рослинами в невеликих кількостях. Поділяються на борні, мідні, марганцеві, цинкові, кобальтові та інші, а також полімікродобрива, у складі яких 2 і більше мікроелементів. В якості мікроелементів застосовують солі мікроелементів, відходи промисловості (шлаки, шлами).

Найефективнішими формами мікроелементів є хелати (Zn, Cu, B, Mo, Fe, Co) та інші сполуки у складі органічних молекул (боретаноламін).

Значення мікродобрив для сільськогосподарських культур:

- використання мікродобрив забезпечує високий приріст врожаю та значно покращує якість сільськогосподарської продукції;
- внесення мікродобрив різко активізує розвиток і роботу кореневої системи, збільшуючи доступність сполук фосфору у ґрунті;
- мікродобрива істотно впливають на ефективність надходження основних елементів живлення (Нітроген, Фосфор, Калій) у рослини. Надходження Нітрогену значно збільшується за наявності Fe, Mn і Zn, а надходження Фосфору - Ca і Cu;
- мікродобрива потрібні для повноцінного росту і розвитку рослин, оскільки оптимізують мінеральне живлення рослин;
- мікродобрива відіграють важливу роль у підвищенні стійкості рослин до грибкових збудників, бактеріальних і вірусних захворювань.

Комплексні добрива випускаються з різним співвідношенням двох, трьох і більше елементів живлення – Нітрогену, Фосфору, Калію та окремих

мікроелементів. Їх поділяють на подвійні (фосфорно-калійні, нітратно-фосфорні, нітратно-калійні) та потрійні (азотно-фосфорно-калійні). У даний період виготовляються наступні форми:

- амофос – містить 12 % Нітрогену та близько 52 % Фосфору;
- діамофос з вмістом Нітрогену 18 % і Фосфору 48 %;
- нітроамофоска – в його склад входить по 17 % Нітрогену, Фосфору і Калію;
- нітрофос – це складний тип добрива, що містить 23-25 % Нітрогену і 19-22 % Фосфору; нітрофоска є одним із поширених складних мінеральних добрив.

## Розділ 2

### АНАЛІЗ КАЛІЙНИХ ДОБРІВ: МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ІОНІВ

#### 2.1. Якісний аналіз калійних добрив

##### **Визначення іону $K^+$**

*Виконання реакції:* до розчину солі  $K^+$  об'ємом 1 мл, додати розчину 2М ацетатної кислоти до кислої реакції (оптимальне значення  $pH=3-4$ ) і додати 2-3 краплини  $Na_3[Co(NO_2)_6]$ . Через 1-2 хвилини утворився жовтий осад  $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ . Поява жовтого осаду свідчить про присутність іону  $K^+$  в калійному добриві.

##### **Визначення іону $NH_4^+$**

*Виконання реакції:* до 3-4 краплин досліджуваного розчину додати 3-4 краплини розчину реактиву Неслера. З'являється осад коричневого кольору. Ця реакція проводиться в нейтральному або лужному середовищі, оскільки в кислому середовищі реактив Неслера руйнується з утворенням червоного осаду  $HgI_2$ . Утворення жовтого осаду свідчить про присутність катіону  $NH_4^+$  малої концентрації.

##### **Визначення $Mg^{2+}$**

*Виконання реакції:* до 2 крапель досліджуваного розчину додати краплю розчину  $NH_4Cl$ , 2 краплі спиртового розчину 8-оксихіноліну (5 %-го) і 2 краплі 2М розчину  $NH_4OH$ . 8-оксихінолін  $C_9H_6NO$  утворює в амоніачному розчині, при  $pH=9-12$  зеленувато-жовтий кристалічний осад магній оксихіноляту. Поява зелено-жовтого кольору свідчить про присутність катіону  $Mg^{2+}$  у калійному добриві.

##### **Визначення $SO_4^{2-}$**

*Виконання реакції:* до 2 крапель досліджуваного розчину додати 2 краплі розчину  $BaCl_2$  і дають пробі деякий час постояти.  $BaCl_2$  з аніоном  $SO_4^{2-}$  утворює білий осад. Утворення білої каламуті свідчить про наявність  $SO_4^{2-}$  невеликої концентрації.

### **Визначення $\text{Cl}^-$**

*Виконання реакції:* до 1 – 2 мл досліджуваного розчину доливають 2 мл розчину  $\text{AgNO}_3$ . Утворення білого осаду (мутності) свідчить про наявність у досліджуваному розчині іонів  $\text{Cl}^-$ .

### **Визначення $\text{NO}_3^-$**

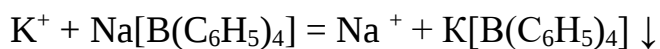
*Виконання реакції:* у нахилenu пробірку по стінці вливаю одну краплю досліджуваного розчину і додають по тій самій стінці пробірки 1 краплю розчину дифеніламіну в концентрованій сульфатній кислоті. Отримання на стінці пробірки світло синього забарвлення свідчить про наявність  $\text{NO}_3^-$  у досліджуваному розчині.

## **2.2. Методика визначення іонного складу калійних добрив.**

### **Методика визначення іону калію (ваговим тетрафенілборатним методом)**

Метод ґрунтується на реакції утворення малорозчинного осаду калій тетрафенілборату (розчинність калій тетрафенілборату у воді за 20 °C дорівнює 0,0058 г/дм<sup>3</sup>).

При визначенні вмісту калію тетрафенілборатним методом реактивом служить легкорозчинний у воді натрій тетрафенілборат. Реакція взаємодії між калієвмісним розчином і натрій тетрафенілборатом схематично виражається рівнянням:



Тетрафенілборат калію є як формою осадження, так і ваговою формою. Велика молекулярна маса калій тетрафенілборату і постійність складу осаду забезпечують високу точність визначення вмісту іону калію цим методом. Визначенню  $\text{K}^+$  не заважає присутність в досліджуваному розчині  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  і лужноземельних металів.

*Реактиви та обладнання:* метиловий червоний, дистильована вода, 10 % розчин ацетатної кислоти, 3,4 % водний розчин натрію тетрафенілборат, алюміній хлориду 0,1 % розчин; конічні колби, водяна баня, хімічні стакани, скляні палички, скляний фільтруючий тигель № 4, сушильна шафа.

*Приготування розчину натрію тетрафенілборату:* розчиняють 3,5 г натрію тетрафенілборату в 100 см<sup>3</sup> дистильованої води. Доливають туди декілька крапель розбавленого розчину алюмінію хлориду (0,1 % розчин), для коагуляції нерозчинного осаду. Після відстоювання розчин фільтрують через паперовий фільтр. Перші порції фільтрату з кристалічним осадом переливають назад до фільтрованого розчину і продовжують фільтрувати через той самий фільтр. Зберігати розчин потрібно в холодному місці, не на світлі. При визначенні вмісту калію краще використовувати свіжоприготовлений розчин реактиву.

*Приготування промивної рідини:* рідина для промивання осаду тетрафенілборату калію готується додаванням 3-4 см<sup>3</sup> розчину реактиву тетрафенілборату натрію до 100 см<sup>3</sup> 1 %-го розчину ацетатної кислоти.

*Хід визначення:* наважку або аліквотну частину загальної наважки розчину для визначення K<sup>+</sup> тетрафенілборатним методом беруть з таким розрахунком, щоб в ній містилося 10-25 мг K<sup>+</sup>.

Взяту наважку розбавляють водою до об'єму 40-50 см<sup>3</sup>, додають до неї одну краплю 1 % розчину індикатора метилового червоного і 3-4 краплі 10 % ацетатної кислоти. Склянку з розчином нагрівають на водяній бані до 40 °С і добавляють по краплях, при помішуванні 10 см<sup>3</sup> 3,4 % водного розчину натрію тетрафенілборату. Осад калію тетрафенілборату, який виділився, відстоюють на бані протягом 5 хв., потім охолоджують до кімнатної температури. Осад відфільтровують через зважений скляний фільтруючий тигель № 4. Зі стінок склянки осад змивають на фільтр промивною рідиною, порціями по 3-4 см<sup>3</sup> і відсмоктують кожен раз осад до сухого. В кінці осад промивають 2-3 рази холодною дистильованою водою, порціями по 2 см<sup>3</sup>. Загальний об'єм промивних вод повинен бути до 30 см<sup>3</sup>. Осад висушують в сушильній шафі за температури 120 °С до постійної маси.

Вміст K<sup>+</sup> в мас. % (X<sub>K<sup>+</sup></sub>) розраховують за формулою:

$$X_{K^+} = \frac{m \times 0,1091 \times V_K}{V_n \times p} 100$$

де m - маса осаду калію тетрафенілборату, г;

0,1091 – коефіцієнт перерахунку з калію тетрафенілборату на K<sup>+</sup>;

$V_K$  – об'єм мірної колби, см<sup>3</sup>,

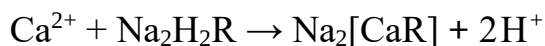
$V_n$  – об'єм піпетки, см<sup>3</sup>;

$p$  – наважка, г.

### Методика визначення іонів $\text{Ca}^{2+}$ і $\text{Mg}^{2+}$ (об'ємним комплексометричним методом)

#### **Визначення іонів $\text{Ca}^{2+}$ :**

Двохнатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти - трилон Б - утворює з іоном кальцію стійку комплексну розчинну сполуку постійного складу. Схематично реакція може бути виражена наступним рівнянням:



Індикатором при титруванні розчином трилону Б є калькон, який утворює в лужному середовищі ( $\text{pH} \approx 10$ ) з іоном  $\text{Ca}^{2+}$  малодисоційовану розчинну сполуку малинового кольору. Під час титрування ця сполука поступово руйнується, а трилон Б зв'язує  $\text{Ca}^{2+}$  в ще менш дисоційований комплекс. В еквівалентній точці малинове забарвлення переходить в синє – колір калькону в лужному середовищі. Домішками, які заважають при визначенні вмісту іону кальцію комплексометричним методом є двохвалентні іони металів ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  та інші), які також реагують з трилоном Б, утворюючи аналогічні комплексні сполуки. Якщо ці домішки містяться в досліджуваному розчині в значних кількостях, то перед визначенням  $\text{Ca}^{2+}$ , їх слід позбутися.

**Реактиви та обладнання:** дистильована вода, конічні колби, 10 % розчин КОН, калькон, натрію хлорид, 0,05 Н розчин трилону Б, хімічні стакани, мірні колби, піпетки, конічні колби.

**Приготування 0,05 Н розчину трилону Б:** розчиняють у воді 9,307 г трилону Б, розчин відфільтровують і доводять об'єм дистильованою водою до 1 дм<sup>3</sup>.

Приготування еталонного розчину для встановлення титру розчину трилону Б за кальцієм. Наважку 2,496 г карбонату кальцію ( $\text{CaCO}_3$ ) розчиняють в хлоридній кислоті (1:1) і доводять об'єм дистильованою водою до 1 см<sup>3</sup>; 1 см<sup>3</sup> такого розчину

містить 1 мг іону кальцію. Вміст кальцію в розчині перевіряють ваговим оксалатним методом в 3 – 5 пробах.

*Приготування індикатора (калькону):* 0,2 г еріхрому синьо-чорного (кислотний хром синьо-чорний) ретельно розтирають в ступці з 50 г хлориду натрію (х.ч.). Розтирати потрібно до тих пір, поки індикатор і сіль не набуде рівномірного бузкового кольору. Зберігають індикатор в посудині з темного скла.

**Хід визначення:** для визначення вмісту кальцію наважку або аліквотну частину наважки вихідного розчину підбирають з таким розрахунком, щоб на титрування витрачалася не більше 20 см<sup>3</sup> 0,05 Н розчину трилону Б. Наважку переносять в конічну колбу, розбавляють водою до об'єму 100 см<sup>3</sup>, вливають туди 2-3 см<sup>3</sup> 10 % розчину КОН, щоб значення рН розчину досягло 10-12. Додають, як індикатор 0,2 – 0,3 г калькону і титрують 0,05 Н розчином трилону Б до зміни малинового забарвлення індикатора на синє. Зміна забарвлення проходить поступово.

Вміст іону Ca<sup>2+</sup> в мас.% ( $X_{Ca^{2+}}$ ) розраховують за формулою:

$$X_{Ca^{2+}} = \frac{VT_{Ca^{2+}} \times V_K \times 100}{V_n \times p}$$

Де V – об'єм розчину трилону Б, витраченого на титрування, см<sup>3</sup>;

$T_{Ca^{2+}}$  – титр розчину трилону Б виражений в Ca<sup>2+</sup>, г/см<sup>3</sup>;

$V_K$  – об'єм мірної колби, см<sup>3</sup>;

$V_n$  – об'єм піпетки, см<sup>3</sup>;

$p$  – наважка, г.

### **Визначення вмісту іону Mg<sup>2+</sup>**

Магній є одним із найбільш поширених компонентів природних соляних вод і розсолів. Поряд з Mg<sup>2+</sup> зазвичай присутній його хімічний аналог Ca<sup>2+</sup>. Тому всі хімічні методи визначення вмісту Mg<sup>2+</sup> побудовані таким чином, щоб виключити або усунути вплив іону Ca<sup>2+</sup>.

Найточнішим є об'ємний комплексонометричний метод. Кальцій-іон кількісно відтитровується розчином трилону Б разом з іоном магнію в присутності індикатора хромоген-чорного. За різницею об'ємів розчину трилону Б

витраченого на титрування суми ( $\text{Mg}^{2+}$  і  $\text{Ca}^{2+}$ ) та окремо  $\text{Ca}^{2+}$  визначається з достатньою точністю об'єм розчину трилону Б, витрачений на титрування  $\text{Mg}^{2+}$ , за яким розраховують відсотковий вміст іону.

*Реактиви та обладнання:* дистильована вода, конічні колби, аміачний буферний розчин, 0,05 Н розчин трилону Б, індикатор хромоген чорного, епсоміт ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), спирт, хімічні стакани, мірні колби, піпетки, конічні колби.

*Приготування еталонного розчину для встановлення титру розчину трилону Б за магній сульфатом:* 10,1357 г епсоміту ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) розчиняють в 1 дм<sup>3</sup> води або 1,6573 г MgO в 20 см<sup>3</sup> хлоридної кислоти (1:1). Загальний об'єм розчину доводять дистильованою водою до 1 дм<sup>3</sup>. В 1 дм<sup>3</sup> такого розчину міститься 1 мг  $\text{Mg}^{2+}$ .

*Приготування аміачного буферного розчину:* 67 г хлориду амонію (хч.) розчиняють у воді, приливають 570 см<sup>3</sup> амоніаку і доводять об'єм розчину дистильованою водою до 1 дм<sup>3</sup>.

*Приготування індикатора:* 0,5 г хромоген чорного розчиняють в 10 см<sup>3</sup> аміачного буферного розчину і об'єм розчину доводять спиртом до 100 см<sup>3</sup>.

*Хід визначення:* для визначення вмісту  $\text{Ca}^{2+}$  беруть дві однакові наважки аналізованого розчину або дві рівні аліквотні частини загальної наважки. В одній наважці відтитровують 0,05 Н розчином трилону Б, в присутності калько ну, іон кальцію. Другу наважку використовують для титрування суму іонів ( $\text{Mg}^{2+}$  і  $\text{Ca}^{2+}$ ). Для цього наважку розсолу поміщають в конічну колбу, приливають туди 10 см<sup>3</sup> аміачного буферного розчину, для створення рН 10-12 і доводять загальний об'єм до 100 см<sup>3</sup> дистильованою водою. Додавши 7-8 крапель індикатора хромоген чорного, титрують 0,05 Н розчином трилону Б при помішуванні. В точці еквівалентності забарвлення індикатора міняється з темно-червоного на синє.

Вміст іону  $\text{Mg}^{2+}$  в мас. % ( $X_{\text{Mg}^{2+}}$ ) розраховують за формулою:

$$X_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{(V - V_1) T_{\text{Mg}^{2+}} \times V_K \times 100}{V_n \times p}$$

де V – об'єм розчину трилону Б, витрачений на титрування ( $\text{Mg}^{2+}$  і  $\text{Ca}^{2+}$ ), см<sup>3</sup>;

$V_1$  – об'єм розчину трилону Б, витрачений на титрування  $\text{Ca}^{2+}$ , см<sup>3</sup>;

$T_{Mg^{2+}}$  титр розчину трилону Б виражений в  $Mg^{2+}$ , г/см<sup>3</sup>;

$V_K$  – об'єм мірної колби, см<sup>3</sup>;

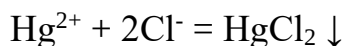
$V_n$  – об'єм піпетки, см<sup>3</sup>;

$p$  – наважка розчину, г.

### Методика визначення вмісту іону $Cl^-$ (об'ємним меркуриметричним методом)

Меркуриметричний метод може бути використаний для визначення вмісту хлор-іону в розчинах, які мають як нейтральну так і кислу або лужну реакцію, титрування цим методом проводять в азотнокислому середовищі.

Метод ґрунтується на тому, що при додаванні до розчину хлоридів розчину меркурій нітрату утворюється розчинна, малодисоційований меркурій хлорид (сулема):



*Реактиви та обладнання:* дистильована вода, конічні колби,  $Hg(NO_3)_2$ , індикатор дифенілкарбазон, 20 см<sup>3</sup> розчин  $HNO_3$  1М, 10 мл конц.  $HNO_3$

*Приготування 0,1 Н розчину  $Hg(NO_3)_2$ :* 18 г  $Hg(NO_3)_2$  переводять в 1 л мірну колбу, куди попередньо вливають 10 мл конц.  $HNO_3$ . Розчиняємо і доводимо до мітки. Концентрацію перевіряють за NaCl (фіксанал).

*Хід визначення:* аліквотну частину розчину переводять в конічну колбу і доводять об'єм до 50 см<sup>3</sup> дистильованою водою. Додаємо 10-15 крапель індикатора дифенілкарбазону і 2-3 см<sup>3</sup> розчину  $HNO_3$  1М. Титрують 0,1 Н розчином  $Hg(NO_3)_2$  до переходу забарвлення індикатора з жовтого в світло-фіолетове (до відтінку, прийнятого за еквівалентну точку при встановленні титру за  $Cl^-$ )

Вміст іону  $Cl^-$  в мас. % ( $X_{Cl^-}$ ) розраховують за формулою:

$$X_{Cl^-} = \frac{V \times T_{Cl} \times V_K \times 100}{V_n \times p}$$

де  $V$  – об'єм розчину  $Hg(NO_3)_2$ , що пішов на титрування, см<sup>3</sup>;

$T_{Cl^-}$  – титр розчину  $Hg(NO_3)_2$  за  $Cl^-$ , г/см<sup>3</sup>;

$V_K$  – об'єм мірної колби, см<sup>3</sup>

$V_n$  – об'єм піпетки, см<sup>3</sup>;

$p$  – наважка розчину, г.

### Методика визначення вмісту іону $\text{SO}_4^{2-}$ (ваговим методом)

Метод ґрунтується на кількісному виділенні в осад сульфат іону розчином барієвої солі:  $\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$

*Реактиви та обладнання:* розчин хлоридної кислоти (1:1); водний розчин метилового оранжевого (0,1 г в 100 мл води), дистильована вода, 10 % розчин  $\text{BaCl}_2$ , водяна баня, хімічні стакани, лійка, фільтрувальний папір, скляна паличка, тигель, сушильна шафа, муфельна піч, ексикатор, аналітичні ваги.

*Хід визначення:* наважку розсолу розраховують так, щоб в 100 см<sup>3</sup> аналізованого розчину містилось не більше 30 мг  $\text{SO}_4^{2-}$ . У випадку значного вмісту сульфат іону рекомендується спочатку зробити орієнтовне визначення, а потім - необхідне розбавлення.

Аліквотну частину наважки відбирають в стакан, розбавляють дистильованою водою до 150 см<sup>3</sup> прибавляють 2 см<sup>3</sup> хлоридної кислоти 1:1, декілька крапель метилового оранжевого і нагрівають до кипіння, одночасно в другу склянку поміщають 10 % розчин  $\text{BaCl}_2$  в кількості, розрахованій на невеликий його надлишок і теж нагрівають до кипіння. Гарячий розчин  $\text{BaCl}_2$  (10 мл) вливають по краплях в гарячий аналізований розчин, добре перемішують скляною паличкою і залишають на декілька годин на гарячій бані. Після відстоювання осад фільтрують методом декантації, через беззольний фільтр (синя стрічка) і промивають гарячою водою до зникнення реакції на хлор-іон. Фільтр з осадом поміщають в попередньо зважений фарфоровий тигель, висушують і прожарюють в муфельній печі при температурі 500-600 °С. Прожарений осад поміщають в ексикатор, охолоджують до температури навколишнього середовища і зважують на аналітичних вагах. Вміст іону  $\text{SO}_4^{2-}$  в мас. % розраховують за формулою:

$$X_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{m \times 0,4115 \times V_K \times 100}{V_n \times p}$$

де  $m$  - маса осаду  $\text{BaSO}_4$ , г;

0,4115 – коефіцієнт перерахунку з  $\text{BaSO}_4$  на  $\text{SO}_4^{2-}$

$V_K$  – об'єм мірної колби,  $\text{cm}^3$ ;

$V_n$  – об'єм піпетки,  $\text{cm}^3$ ;

$p$  – наважка розчину, г.

### Розділ 3

## СИРОВИННА БАЗА ОТРИМАННЯ КАЛІЙНИХ ДОБРИВ. РОЗРАХУНКИ СОЛЬОВОГО СКЛАДУ СИРОВИНИ

### 3.1. Природна калійна сировина

Калій належить до поширених хімічних елементів. Його вміст у земній корі коливається від 0,5 до 2,5 %, а запаси в орному шарі - 15-90 т/га. Незважаючи на високий валовий вміст і запаси калію в ґрунті, більша його частина (98-99%) перебуває в нерозчиненій і недоступній для рослин формі. Вміст у ґрунтах обмінного калію, що є основною формою харчування рослин, становить тільки 0,5-2,0 % від його валових запасів. Він входить до складу багатьох породоутворюючих мінералів, руд і розсолів. У земній корі калій - один з найпоширеніших петрогенних елементів. У значно менших концентраціях він знаходиться в океанічній воді, що містить тільки 0,029 %, хоча річки і підземні води щорічно виносять в океани  $8,4 \cdot 10^7$  тон розчиненого калію. Калієвмісні мінерали складаються в основному з сульфатів натрію, калію, кальцію і магнію. [11]

Як джерело калію найбільше промислове значення мають розчинні калієвмісні мінерали: сильвін, карналіт, лангбейніт, каїніт та інші, а також гірські породи, утворені цими мінералами: сильвініт - суміш сильвіну ( $\text{KCl}$ ) і галіту ( $\text{NaCl}$ ) і хартзальц - суміш сильвіну і кізеріту ( $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

У країнах, де відсутні поклади твердих копалин природних калійних солей, калій витягують з високомінералізованих розсолів озер і морської води. Нерозчинні або важкорозчинні у воді мінерали безпосередньо як калійну сировину поки не використовують, але при переробці на глинозем таких мінералів, як алуніт і нефелін, як побічні продукти отримують цінні солі - сульфат і карбонат калію.

Мінеральний склад і залягання соленосних пластів залежать від умов утворення калійних родовищ. Існує декілька теорій утворення покладів калійних

родовищ, але найбільш визнані континентальна і барова. За континентальною теорією соляні родовища утворювалися в результаті вилуговування легкорозчинних солей з осадових гірських порід. Потім ці розчини скупчувалися в закритих озерах, і при їх випаровуванні відбувалося утворення покладів солей.

За баровою теорією, що отримала найбільше визнання, поклади розчинних солей утворилися в результаті їх кристалізації при випаровуванні морської води. У морській воді містяться різні йони, у тому числі  $\text{Na}^+$ ;  $\text{K}^+$ ;  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ . За звичайних умов концентрація солей у морській воді невелика і розчин далекий від насичення. При тривалому випаровуванні морської води концентрація солей поступово збільшується. Якщо досягається насичення солей, то при наступному випаровуванні надлишки солей, і в першу чергу, менш розчинні, випадають в осад. Згідно барової теорії такі умови виникали при посиленому випаровуванні води із закритих морських басейнів, відокремлених від моря мілиною (баром).

При обмеженому притоці морської води в лагуну (озеро) та її інтенсивному випаровуванні відбувалася кристалізація солей з насиченого розчину. Послідовність випадання солей в осад визначалася геохімічними, гідрогеологічними, кліматичними та іншими факторами. У осад спочатку випадають важкорозчинні солі, наприклад карбонати кальцію і магнію, що утворюють солі вапняку, доломіту і мергелистих глин, потім утворюються поклади гіпсу та ангідриту. Наступне випаровування води призводить до осадження хлористого натрію з хлористим калієм (сильвініту). Потім, при концентруванні розсолу, можуть випадати такі солі, як каїніт, кізерит і, нарешті, найбільш розчинні - карналіт, бішофіт. [13]

У результаті обміління лагуни зв'язок її з відкритим морем припиняється, вода повністю випаровується і утворюється пласт солей занесений глинистими відкладеннями. Поклади сольових порід, що утворилися при безпосередньому осадженні, називаються первинними. У більшості випадків ці первинні відкладення зазнають з часом значних змін за складом.

Вплив навколишніх природних факторів на сольові породи починався відразу ж після відкладення: при зниженні концентрації солей у воді басейну (наприклад, при надходженні морської води в лагуну внаслідок розмиву мілини) частина солей переходила в розчин, відкладення в прибережних зонах піддавалися розкладанню. При наступному випаровуванні морської води зверху раніше випареного сильвініту міг знову відкластися ангідрит, галіт, нові пласти сильвініту.

Крім первинних відкладень, зустрічаються й інші типи відкладень, походження яких зв'язане з проникненням в соляну товщу незначної кількості прісної води. Нарешті, в кожному соляному родовищі зустрічаються різні залишкові утворення у вигляді гіпсів, суглинків, що виникли в результаті вилугування і руйнування первинних соляних відкладень. [12]

Поклади розчинних мінеральних солей виникали протягом багатьох геологічних періодів життя Землі. Найважливіші з відомих родовищ калійних солей утворились в девонський і особливо в пермський періоди палеозойської ери. Інші родовища калійних солей виникли пізніше - в юрський період мезозойської ери і третинний період неозойної ери (Передкарпатський прогин).

У поверхневих породах земної кори виділяються дві основні групи калієвмісних мінералів: алюмосилікатних, галогенних і сульфатних. Алюмосилікатна група дуже поширена, але її мінерали важкорозчинні або нерозчинні. Група ж галогенних і сульфатних калієвмісних мінералів має добру розчинність і утворює основну сировинну базу для виробництва калійних добрив.

Основною сировиною для виробництва калій хлориду є природні калійні руди (сильвініт і карналіт - солі з вмістом чистої речовини на рівні 12-15 % з домішками солей натрію і магнію). [15]

Виробництво хлористого калію з природних руд в сільському господарстві, як добрива, вперше виникло в 1861 році в Німеччині (Стасфурт). Найбільшими калієвмісними басейнами у світі є Верхньокамський в Росії і Саскачеванський в Канаді, на частку яких припадає 82,2 % врахованих світових запасів  $K_2O$ . Родовища калійних солей відомі більш ніж в 20 країнах, а основні запаси цієї

сировини знаходяться в чотирьох країнах: Росії, Канаді, Білорусії, Німеччині. Видобуток калійних руд в даний час здійснюється тільки в 14 країнах, при цьому велика частина виробників калійної продукції в даний час працює не на повну потужність. Незважаючи на закриття в 1997-98 роках ряду шахт в Канаді, США, Іспанії, Франції, пропозиція перевищує попит на 25 %. Вільні невикористані потужності є в Канаді, Росії, Білорусії.

### **3.2. Характеристика сировини для отримання калійних добрив**

Україна має великі запаси калійних руд сульфатного типу, зокрема, Прикарпатський соленосний басейн, розміщений на Східному прогині Карпат в межах Львівської та Івано-Франківської областей, протяжністю близько 300 км і шириною 25-60 км. Площа поширення покладів калійних солей становить 24 % від загальної площі соленосного басейну Прикарпатського родовища. Поклади калійних руд представлені групою ізольованих лінз шириною 100-150 м та протяжністю 3-5 км. Соляні формації утворені калійно-магнієвими мінералами (каїнітовими, лангбейнітовими та іншими, в основному сульфатного типу). Вміст  $K_2O$  у покладах коливається від 8 до 14 %, а вміст нерозчинного у воді залишку – 10-20 %. Найбільші лінзи калійних солей в калуській галогенній формації відповідають Калуш-Голинському, Стебницькому, Тура Велика, Марково-Росільнянському, Доброгостівському, Моршинському і Тростянецькому родовищам. [16]

Калійні руди Прикарпаття характеризуються неоднорідністю і різноманітністю мінерального складу. Жодне родовище в світі не містить аналогічного різновиду калійних мінералів. Полімінеральні калійні руди Прикарпаття містять більше 20 мінералів, основні з них наведені у табл. 3.2. В межах Прикарпатського соленосного басейну виявлено 17 родовищ з сумарними запасами калійних солей 7,8 млрд. т (в перерахунку на  $K_2O$  – 0,6 млрд. т). Прогнозні ресурси оцінюють в 10-15 млрд. т руди. Найбільшими є Стебницьке (0,9 млрд. т), Калуш-Голинське (0,4 млрд. т) та Доброгостів-Уличнянське (1,2

млрд. т) родовища. Запаси солей калійних родовищ Прикарпаття вказані в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

### Запаси солей калійних родовищ Прикарпаття

| Назва<br>родовища    | Запаси, млн. тонн |        |                |                |           |            |          |
|----------------------|-------------------|--------|----------------|----------------|-----------|------------|----------|
|                      | A                 | B      | C <sub>1</sub> | C <sub>2</sub> | прогнозні | збалансові | загальні |
| Велика Белина        |                   | 10,0   | -              | 10,0           | 364,0     | -          | 384,0    |
| Блажінське           |                   | -      | 10,8           | 10,8           | 100,0     | -          | 121,6    |
| Бориславське         |                   | 446,1  | -              | 67,8           | 500,0     | -          | 1013,7   |
| Стебницьке           |                   | 1087,8 | -              | 119,2          | -         | -          | 1207,02  |
| Уличнянське          |                   | 76,9   | -              | 77,8           | 150,0     | -          | 304,7    |
| Довголука Гірне      |                   | 33,4   | -              | 2,1            | 60,0      | -          | 95,5     |
| Нежухівське          |                   | -      | -              | 80,0           | 185,0     | -          | 265,0    |
| Дільниця<br>Попелі   |                   | -      | -              | 23,7           | 51,0      | 21,8       | 96,5     |
| Синівське            |                   | 167,1  | -              | 37,4           | 100,0     | -          | 304,5    |
| Моршинське           |                   | -      | -              | 32,0           | 60,0      | -          | 92,0     |
| Дільниця<br>Болехів  |                   | -      | -              | -              | 340,0     | -          | 340,0    |
| Дільниця<br>Лісовичі |                   | -      | -              | -              | 150,0     | -          | 150,0    |
| Тура Велика          |                   | 49,8   | -              | 47,8           | 50,0      | -          | 147,1    |
| Тростянець           |                   | 87,5   | -              | 70,3           | -         | 4,8        | 162,6    |
| Долинське            |                   | -      | -              | -              | 170,0     | -          | 170,0    |

|                             |  |       |       |       |       |   |                |
|-----------------------------|--|-------|-------|-------|-------|---|----------------|
| Калуш-<br>Голинське         |  | 472,6 | -     | 119,1 | -     | - | 591,7          |
| Морковок-<br>Розсільнянське |  | -     | 549,6 | 441,9 | 45,8  | - | 1040,3         |
| Надвірнянське               |  | -     | -     | -     | 250,0 | - | 250,0          |
| Делятинське                 |  | -     | -     | 33,1  | 4,0   | - | 37,1           |
| Ославське                   |  | -     | -     | 34,1  | 106,0 | - | 140,1          |
| Нижній Березів              |  | -     | -     | -     | 120,0 | - | 120,0          |
| Пістинське                  |  | -     | -     | -     | 150,0 | - | 150,0          |
| Вінницьке                   |  | -     | -     | -     | 500,0 | - | 500,0          |
| Всього:                     |  |       |       |       |       |   | <b>7233,42</b> |

Основними мінералами є каїніт, лангбейніт і галіт, які й утворюють калієносні породи. Поширеною є каїнітова порода, що містить 35-60 % каїніту, 20-40 % галіту та в невеликій кількості інші мінерали. Каїнітова порода зустрічається не тільки в Прикарпатському, а й в інших родовищах. Другою за поширенням є лангбейніто-каїнітова порода, що містить 10-20 % лангбейніту, 20-30 % каїніту, 30-40 % галіту. Така порода зустрічається тільки в полімінеральній калійній руді Прикарпаття. Поширеною є лангбейнітова порода, що містить 30-50 % лангбейніту, 30 % галіту. Лангбейнітова порода зустрічається в калійних родовищах США, ФРН, Пакистану, Австрії, але ніде, за винятком Прикарпаття і США, не утворює промислових запасів.

Калійні мінерали, що входять до складу полімінеральних руд Прикарпаття, відрізняються між собою швидкістю розчинення і розчинністю. Поряд з легкорозчинними калійними мінералами (каїніт, силівін, шеніт), лангбейніт і

кізерит характеризуються малою швидкістю розчинення у воді та водних сольових розчинах, а полігаліт – практично нерозчинний. [17]

Таблиця 3.2

**Основні мінерали полімінеральних калійних руд Прикарпаття**

| №<br>п/п | Назва<br>мінералу | Формула                                                                                  | K <sup>+</sup> ,<br>% | Mg <sup>2+</sup> ,<br>% | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ,<br>% |
|----------|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| 1        | Карналіт          | KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O                                                 | 14.07                 | 8.75                    | -                                    |
| 2        | Каїніт            | KCl·MgSO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O                                                 | 15.70                 | 9.77                    | 38.58                                |
| 3        | Галіт             | NaCl                                                                                     | -                     | -                       | -                                    |
| 4        | Лангбейніт        | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·2MgSO <sub>4</sub>                                       | 18.84                 | 11.72                   | 69.44                                |
| 5        | Сильвін           | KCl                                                                                      | 52.44                 | -                       | -                                    |
| 6        | Полігаліт         | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·MgSO <sub>4</sub> ·2CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O | 12.97                 | 4.03                    | 63.73                                |
| 7        | Шеніт             | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·MgSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O                     | 19.42                 | 6.04                    | 47.71                                |
| 8        | Кізерит           | MgSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O                                                      | -                     | 17.57                   | 69.41                                |
| 9        | Леоніт            | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·MgSO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O                     | 21.32                 | 6.69                    | 52.36                                |
| 10       | Епсоміт           | MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O                                                     | -                     | 9.87                    | 38.97                                |
| 11       | Арканіт           | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                                           | 44.87                 | -                       | 55.13                                |
| 12       | Глазерит          | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·3K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                         | 35.28                 | -                       | 57.80                                |

Одночасна присутність легкорозчинних і важкорозчинних калійних мінералів, а також наявність легкорозчинного галіту, обумовлює значні труднощі при переробленні полімінеральних калійних руд. Так, під час розчинення останніх в обмеженій кількості води або сольових розчинів, в рідку фазу переходять легкорозчинні калійні мінерали (сильвін, каїніт), а також частково галіт. В нерозчиненому залишку міститься значна частина лангбейніту, галіту і весь полігаліт. Такий залишок потрібно додатково обробляти з метою повнішого витягу калійних мінералів у добриво.

Дані про перспективи споживання, особливо азіатськими країнами, які приведені вище, свідчать про зростання попиту на сульфатні форми

калійнихобрив. Вони мають низку переваг перед хлоридними, які виробляють у Білорусії та Російській Федерації. Сульфатні добрива незамінні під цитрусові культури, томати, тютюн, картоплю, зернові, виноград та інші. Саме такі форми добрив можна виробляти з полімінеральних руд Прикарпаття. У Європі розробляються тільки два родовища таких руд: в Німеччині та в Західній Україні. Було ще одне родовище – на Сицилії, але через вичерпання запасів калійних руд його недавно закрили. Німецькі родовища віддавна активно розробляються. Німеччина виробляла в рік біля 3,4 млн. тонн калію. Сьогодні там видобувають руди з глибини до 1400 метрів. Зупинені українські калійні підприємства мають ще потужні запаси сировини, які могли б забезпечити їх роботу на десятки років. На Прикарпатті є нові площі калійних солей із запасами мільярд тонн, кожне з яких може стати сировинним джерелом для нових заводів на сотні років. [18]

### **3.3. Основні методи розрахунків, що використовуються при переробленні руд**

#### **3.3.1. Обчислення сольового та мінерального складу твердих і рідких матеріалів**

Повний хімічний аналіз матеріалу (твердого або рідкого) надає вміст окремих іонів незалежно від того, у вигляді якої сполуки (солі, мінералу) ці іони входять у склад матеріалу. Визначення сольового і мінерального складу, виявлення сполук, у формі яких ці іони входять до складу матеріалу, і визначення їх кількісних співвідношень має два способи розв'язку.

Перший – розрахунковий, при якому беруть дані хімічного аналізу і з допомогою розрахункових коефіцієнтів або грам-еквівалентів розв'язують цю задачу. Розрахунковий спосіб простіший, але він не завжди дає правильну якісну мінеральну характеристику матеріалу.

Другий – визначення мінерального складу крім даних хімічного аналізу враховуються також дані якісного фазового аналізу: термографічний, рентгенографічний або кристало-оптичний (імерсійний). Імерсійний метод застосовується при розрахунках мінерального складу полімінеральних руд і

продуктів їх переробки. Він дозволяє визначити попередню якісну мінеральну характеристику матеріалу. [20]

Розрахунок мінерального складу зв'язаний з труднощами, які полягають в тому, що одні і ті ж іони входять до складу цілого ряду мінералів. Так, хлорид калій може бути у вигляді мінералів сильвіну, каїніту або карналіту. Сульфат магнію може знаходитися у складі кізериту, каїніту, лангбейніту та інших мінералів. Тому знання кількісного складу двох-трьох мінералів полегшує наступний розрахунок і збільшує ймовірність розрахунку мінерального складу складного матеріалу. Перерахунок на солі даних хімічного аналізу, вираженого в концентрації іонів, виражається з врахуванням кристалохімічних властивостей елементів. [21]

Кристалохімічні властивості елементів визначають напрям, хід і особливості кристалізації сполук хімічних елементів з природних розплавів та солей. Послідовність кристалізації із дисоційованих дисперсних систем дорівнюють порядку зменшення енергії кристалічної решітки. Та складність природних процесів у ряді випадків порушує цю закономірність.

Енергія кристалічної решітки може бути визначена за формулою:

$$E = 1,1868 \cdot \frac{z_1 + z_2}{r_1 + r_2} \text{ кДж/г} \cdot \text{екв},$$

де  $z_1, z_2$  – валентність іонів,

$r_1, r_2$  – відповідно радіуси іонів, .

Розрахована за формулою енергія кристалічних решіток солей, що входять до складу полімінеральних руд, рівна кДж/г екв.:  $\text{CaSO}_4$  – 810,1;  $\text{MgSO}_4$  – 850,7;  $\text{K}_2\text{SO}_4$  – 577,7;  $\text{MgCl}_2$  – 741,0;  $\text{KCl}$  – 193,0;  $\text{NaCl}$  – 217,2;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 599,6.

При кристалізації солей із природних розсолів і вод морського типу першим осаджується сульфат кальцію у вигляді гіпсу і ангідриту, останнім із сульфатних сполук – сульфат натрію.

Як видно із приведених величин енергії кристалічних решіток по закону Ферсмана, порядок кристалізації солей сульфатної форми повинен бути наступним:  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Однак експериментальними даними за

випарюванням розсолів і вод морського типу, а також дослідження природних покладів [19] солей встановлена наступна послідовність кристалізації солей:  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Ймовірно, при кристалізації солей із складних сольових систем основними факторами є спільна розчинність цих солей в багатокомпонентних сольових системах. На основі вище сказаного, розрахунок сольового складу за даними хімічного аналізу починають з розрахунку вмісту сульфату кальцію.

Відомі три варіанта розрахунку залишку сульфат-іона після визначення сульфату кальцію. Залишок менший кількості сульфат-іону, що еквівалентний вмісту іону магнію ( $E_{\text{SO}_4^{2-}} - E_{\text{Ca}^{2+}}) < E_{\text{Mg}^{2+}}$  – варіант I; більше кількості сульфат-іона, що еквівалентний вмісту магнію, але менше від потрібного для зв'язування всього іону калію в сульфатну форму  $E_{\text{Mg}^{2+}} < (E_{\text{SO}_4^{2-}} - E_{\text{Ca}^{2+}}) > (E_{\text{Mg}^{2+}} + E_{\text{K}^{2+}})$  – варіант II; більша кількість сульфат-іона, еквівалентного вмісту іона магнію і калію, що знаходиться в матеріалі  $(E_{\text{SO}_4^{2-}} - E_{\text{Ca}^{2+}}) > (E_{\text{Mg}^{2+}} + E_{\text{K}^{2+}})$  – варіант III. Щоб визначити в кожному окремому випадку, який варіант обчислення потрібно використовувати вміст  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}_2^+$  переводять в грам-еквівалентну форму і провести необхідне співвідношення.

*Варіант I:* Кількість сульфату кальцію розраховують за вмістом іону кальцію:

$$E_{\text{CaSO}_4} = E_{\text{Ca}^{2+}}; E_{\text{MgSO}_4} = E_{\text{SO}_4^{2-}} - E_{\text{CaSO}_4}; E_{\text{MgCl}_2} = E_{\text{Mg}^{2+}} - E_{\text{MgSO}_4};$$

$$E_{\text{K}_2\text{Cl}_2} = E_{\text{K}_2^+}; E_{\text{Na}_2\text{Cl}_2} = E_{\text{Na}_2^+}.$$

Сольовий склад матеріалу:  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ;  $\text{KCl}$ ;  $\text{NaCl}$ . По сольовому складі можна припустити, що мінеральний склад буде наступним: ангідрид; кізерит; карналіт; бішофіт; сильвін; галіт.

*Варіант II:*

$$E_{\text{CaSO}_4} = E_{\text{Ca}^{2+}}; E_{\text{MgSO}_4} = E_{\text{Mg}^{2+}}; E_{\text{K}_2\text{SO}_4} = E_{\text{SO}_4^{2-}} - (E_{\text{CaSO}_4} + E_{\text{MgSO}_4});$$

$$E_{\text{K}_2\text{Cl}_2} = E_{\text{K}_2^+} - E_{\text{K}_2\text{SO}_4}; E_{\text{Na}_2\text{Cl}_2} = E_{\text{Na}_2^+}.$$

Розрахований по цьому варіанті сольовий склад –  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{KCl}$ ;  $\text{NaCl}$  – характерний для полімінеральних руд. Розрахунок мінерального складу без імерсійного аналізу має труднощі.

*Варіант III:*

$$E_{\text{CaSO}_4} = E_{\text{Ca}^{2+}}; E_{\text{MgSO}_4} = E_{\text{Mg}^{2+}}; E_{\text{K}_2\text{SO}_4} = E_{\text{K}_2^+};$$

$$E_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = E_{\text{SO}_4^{2-}} - (E_{\text{CaSO}_4} + E_{\text{MgSO}_4} + E_{\text{K}_2\text{SO}_4}); E_{\text{Na}_2\text{Cl}_2} = E_{\text{Na}_2^+} - E_{\text{Na}_2\text{SO}_4}.$$

Сольовий склад за цим варіантом -  $\text{CaSO}_4$ ;  $\text{MgSO}_4$ ;  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{NaCl}$  – відрізняється від попереднього вмістом сульфату натрію. Це вказує на те, що в матеріалі є мінерали, в склад яких входить сульфат натрію. В даному випадку для визначення точного мінерального складу необхідний попередній напівкількісний імерсійний аналіз.

Мінеральний склад (руди, твердого тіла) за даними хімічного та імерсійного аналізів розраховується в наступній послідовності: кількість компонента (іона), виражено у відсотках, перераховують у грам-еквівалентах (екв.); визначають сольовий і мінеральний склади.

Грам-еквівалент іона –  $E_i$  дорівнює відношенню відсоткового вмісту іону, % до його еквівалентної маси.

*Приклад I.* Хімічний склад руди, %:  $\text{K}^+$  – 7,86;  $\text{Mg}^{2+}$  – 5,10;  $\text{Ca}^{2+}$  – 0,71;  $\text{Na}^+$  – 13,75;  $\text{Cl}^-$  – 26,86;  $\text{SO}_4^{2-} = 28,83$ ; Н. О. – 12,06;  $\text{H}_2\text{O}$  загальна – 9,83;  $\text{H}_2\text{O}$  гігроскопічна – 1,08.

Мінеральний склад руди за результатами імерсійного аналізу наступний: галіт; кізерит; каїніт; полігаліт; сильвін; леоніт; ангідрит.

Розрахунок:

1. Визначення грам-еквівалент:

$$E_{\text{K}_2^+} = \frac{7,86}{78,20} = 0,1005; E_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{5,10}{24,32} = 0,2097;$$

$$E_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{0,71}{40,08} = 0,0117; E_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{9,83-1,08}{18,016} = 0,4857;$$

$$E_{\text{Cl}_2^-} = \frac{26,86}{70,91} = 0,3787; E_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{23,83}{96,07} = 0,2481;$$

$$E_{Na_2^+} = \frac{13,75}{46,00} = 0,2990.$$

2. Визначення сольового складу:  $E_{CaSO_4} = E_{Ca^{2+}} = 0,0177$  екв.

Залишок сульфат-іону:  $E_{SO_4^{2-}} - E_{CaSO_4} = 0,2481 - 0,0177 = 0,2304$  екв. Цей залишок більший еквіваленту магнію, тому розрахунок вмісту сульфат іону проводиться за еквівалентом магнію:  $E_{MgSO_4} = E_{Mg^{2+}} = 0,2097$  екв. Залишок еквівалента сульфат-іона, не зв'язаний з кальцієм і магнієм:  $E_{SO_4^{2-}} - (E_{CaSO_4} + E_{MgSO_4}) = 0,2481 - (0,0177 + 0,2097) = 0,0207$  екв. Вміст сульфату калію визначається за цим залишком еквіваленту сульфат-іону:  $E_{K_2SO_4} = 0,0207$  екв.

Еквівалент хлористого калію визначається через різницю еквіваленту калію і сульфату калію:  $E_{K_2Cl_2} = E_{K_2} - E_{K_2SO_4} = 0,1005 - 0,0207 = 0,0798$  екв. Еквівалент хлористого натрію дорівнює еквіваленту натрію:  $E_{Na_2Cl_2} = E_{Na_2^+} = 0,2990$  екв.

Сольовий склад руди, %, визначається множенням значення еквівалента кожної солі на її еквівалентну масу:

$$CaSO_4 - 0,0177 \cdot 136,15 = 2,41;$$

$$MgSO_4 - 0,2097 \cdot 120,39 = 25,25;$$

$$K_2SO_4 - 0,0207 \cdot 174,27 = 3,60;$$

$$KCl - 0,0798 \cdot 149,11 = 11,90;$$

$$NaCl - 0,2990 \cdot 116,91 = 34,95.$$

3. При визначенні мінерального складу руди враховується, що сульфат кальцію знаходиться у руду у вигляді ангідриту і полігаліту.

За допомогою мінерального аналізу встановлено, що 17-20 % іону кальцію зв'язано в ангідрит, а інша кількість знаходиться в мінералі полігаліту.

В розрахунках приймаємо, що 20 % іону кальцію міститься в руді у вигляді ангідриту, еквівалент ангідриту дорівнює  $0,2 E_{CaSO_4} = 0,2 \cdot 0,0177 = 0,0035$  екв.

Кількість ангідриту, %:  $0,0035 \cdot 136,15 = 0,48$ .

Залишок еквіваленту сульфату кальцію входить у склад полігаліту:  $0,0177 - 0,0035 = 0,0142$  екв. По цій кількості еквівалента сульфату кальцію знаходиться еквівалент сульфату калію і магнію, в також води, що входять у молекулу полігаліту. Кількість полігаліту, екв.:  $K_2SO_4 - 0,0071$ ,  $MgSO_4 - 0,0071$ ,  $2CaSO_4 - 0,0142$ ,  $2H_2O - 0,0142$ . Кількість полігаліту, %:  $0,0071 \cdot 602,94 = 4,28$ , де  $602,94$  – відносна молекулярна маса полігаліту. Залишок еквівалента сульфату калію після з'ясування його в полігаліт  $K_2SO_4 - 0,0207 - 0,0071 = 0,0136$  екв.

За знайденою кількістю ( $0,0136$  екв.) сульфату калію розраховується вміст леоніту, так як у виявлених імерсійним аналізом мінералах сульфат калію входить тільки в склад полігаліту і леоніту. Кількість леоніту, екв.:  $K_2SO_4 - 0,0136$ ,  $MgSO_4 - 0,0136$ ,  $4H_2O - 0,0544$  ( $0,0136 \cdot 4$ ). Кількість леоніту, %:  $0,0136 \cdot 366,72 = 4,98$ , де  $366,72$  – відносна молекулярна маса леоніту.

За залишком еквіваленту сульфату магнію після з'ясування його в полігаліт і леоніт розраховують кізерит і каїніт, при цьому також враховується залишкова кількість кристалізаційної води після розрахунку полігаліту і леоніту.

Відношення еквівалентів в каїніті –  $KCl : MgSO_4 : 3H_2O = 0,5 : 1 : 3$ , в кізериті –  $MgSO_4 : H_2O = 1 : 1$ . Залишок еквіваленту магнію  $E_{Mg^{2+}} - (E_{Mg_{P_0}^{2+}} + E_{Mg_{L_0}^{2+}}) = 0,2097 - (0,00771 + 0,0136) = 0,1890$  екв. Залишок води  $E_{H_2O} - (E_{H_2O_{P_0}} + E_{H_2O_{L_0}}) = 0,4857 - (0,0142 + 0,0544) = 0,4171$  екв.

Прийmemo а – вміст еквівалента  $MgSO_4$  в каїніті, б – вміст еквівалента  $MgSO_4$  в кізериті. Тоді рівняння балансів по  $MgSO_4$   $a + б = 0,1890$ , по  $H_2O$   $3a + б = 0,4171$ .

Розв'язавши ці рівняння, знайдемо  $a = 0,1140$  екв.,  $б = 0,0750$  екв. З цього визначимо кількість каїніту:  $MgSO_4 - 0,1140$ , екв.,  $KCl - 0,0570$  екв.,  $3H_2O - 0,320$  екв.  $0,1140 \cdot 249,00 = 28,39\%$ , де  $138,40$  – відносна молекулярна маса кізериту.

Кількість кізериту:  $MgSO_4 - 0,0750$  екв,  $H_2O = 0,0750$  екв.  $0,0750 \cdot 138,40 = 10,38\%$ , де  $138,40$  – відносна молекулярна маса кізериту.

Кількість сильвіну, екв.,  $E_{Sy} = E_{K_2Cl_2} - E_{K_2Cl_2(Ka)} = 0,0798 - 0,0570 = 0,0228$ , звідси  $0,0228 \cdot 149,11 = 3,40\%$ , де  $149,11$  – еквівалентна маса  $K_2Cl_2$ .

Кількість галіту  $NaCl$  визначено в п. 2 і дорівнює  $34,95\%$

Приклад II. Хімічний склад руди, %:  $K^+ - 10,0$ ,  $Mg^{2+} - 5,96$ ,  $Ca^{2+} - 0,85$ ,  $Na^+ - 8,89$ ,  $Cl^- - 20,57$ ,  $SO_4^{4-} - 28,56$ , нерозчинний залишок – 13,70,  $H_2O$  загальна – 11,47,  $H_2O$  гігроскопічна – 0,42.

Мінеральний склад руди (якісний), за даними імерсійного аналізу: галіт, каїніт, кізерит, леоніт, шеніт, епсоміт, ангідрид, сильвін.

Розрахунок:

1. Визначення грам-еквівалентів:

$$E_{K_2^+} = \frac{10,0}{78,20} = 0,1278; \quad E_{Mg^{2+}} = \frac{5,96}{24,32} = 0,2451;$$

$$E_{Ca^{2+}} = \frac{0,85}{40,08} = 0,0212; E_{Cl_2^-} = \frac{20,57}{70,91} = 0,2901;$$

$$E_{SO_4^{2-}} = \frac{28,56}{96,07} = 0,2973; E_{Na_2^+} = \frac{8,89}{46,00} = 0,1931;$$

$$E_{H_2O} = \frac{11,47 - 0,42}{18,016} = 0,6139.$$

2. Визначення сольового складу:  $E_{CaSO_4} = E_{Ca^{2+}} = 0,0212$  екв.

Залишок сульфат-іона:  $E_{SO_4^{2-}} - E_{CaSO_4} = 0,2973 - 0,0212 = 0,2761$  екв.

Залишок сульфат-іона більший вмісту іона магнію, тому сульфат магнію розраховують за еквівалентом магнію:

$$E_{MgSO_4} = E_{Mg^{2+}} = 0,2451 \text{ екв.}$$

$$E_{K_2SO_4} - (E_{CaSO_4} + E_{MgSO_4}) = 0,2973 - (0,0212 + 0,2451) = 0,0310 \text{ екв.}$$

$$E_{K_2Cl_2} = E_{K_2^+} - E_{K_2SO_4} = 0,1278 - 0,0310 = 0,0968 \text{ екв.}$$

$$E_{Na_2Cl_2} = E_{Cl_2^-} - E_{K_2Cl_2} = 0,2901 - 0,0968 = 0,1933 \text{ екв.}$$

Сольовий склад руди, %:

$$CaSO_4 = 0,0212 \cdot 136,14 = 2,89;$$

$$MgSO_4 = 0,2451 \cdot 120,37 = 29,51;$$

$$K_2SO_4 = 0,0310 \cdot 174,27 = 5,40;$$

$$KCl = 0,0968 \cdot 149,11 = 14,43;$$

$$NaCl = 0,1933 \cdot 116,88 = 22,60.$$

3. Визначення мінерального складу.

Імерсійним аналізом визначено вміст ангідриту в межах 0,5 – 0,7%, в розрахунках приймаємо 20% від вмісту  $\text{CaSO}_4 \cdot E_{An}$  = екв. кількість ангідриту, %:  $0,00142 \cdot 136,12 = 0,57$ .

Залишок  $\text{CaSO}_4$  :  $E_{CaSO_4} - E_{An} = 0,0170$  екв. За залишком еквівалента  $\text{CaSO}_4$  визначається кількість полігаліту, екв.:  $2\text{CaSO}_4 - 0,0170$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4 - 0,0085$ ,  $\text{MgSO}_4 - 0,0085$ ,  $2\text{H}_2\text{O} - 0,0170$ . Кількість полігаліту, %:  $0,0085 \cdot 602,94 = 5,12$ . Залишок солі і води після розрахунку полігаліту, екв.:  $\text{K}_2\text{SO}_4 = 0,0310 - 0,0085 = 0,0225$ ,  $\text{MgSO}_4 = 0,2451 - 0,0085 = 0,2366$ ,  $\text{H}_2\text{O} = 0,6139 - 0,0170 = 0,5969$ ,  $\text{KCl} = 0,0968$ .

Отриману кількість еквівалентів солей і води слід розділити на кількість лангбейніту, каїніту, шеніту, леоніту, епсоміту, кізериту і сильвіну. За імерсійним аналізом орієнтовний вміст сильвіну не перевищує 3 %, шеніту і епсоміту коливається у межах 1 % кожного. В розрахунках приймаємо, що сильвіну в руді 2,5 %, шеніту і епсоміту – 1 % . Тоді кількість сильвіну, екв.:  $E_{Sy} = \frac{2,5}{149,11} = 0,0168$ .

Залишок  $\text{K}_2\text{Cl}_2$  :  $0,0968 - 0,0168 = 0,0800$  екв. За цією кількістю еквівалента  $\text{K}_2\text{Cl}_2$  розраховується кількість каїніту, екв.:  $\text{MgSO}_4 - 0,1600$ ,  $\text{KCl} - 0,0800$ ,  $3\text{H}_2\text{O} - 0,4800$ .

Кількість каїніту, %:  $0,01600 \cdot 249,00 = 39,80$ , де 249,00 – відносна молекулярна маса каїніту. Кількість шеніту, екв.:  $E_{Sch} = \frac{1}{402,75} = 0,0025$ ;  $\text{H}_2\text{O} = 0,002 \cdot 6 = 0,0150$ . Кількість епсоміту, екв.:  $E_{Ep} = \frac{0,86}{246,48} = 0,0035$ ;  $\text{H}_2\text{O} = 0,0035 \cdot 7 = 0,245$ . 402,75; 246,48 – відносна молекулярна маса відповідно шеніту і епсоміту:  $\text{K}_2\text{SO}_4 = 0,0225 - 0,0025 = 0,0200$ ,  $\text{MgSO}_4 - 0,2366 - (0,1600 + 0,0025 + 0,0035) = 0,706$ ,  $\text{H}_2\text{O} = 0,5969 - (0,0150 + 0,0245 + 0,4800) = 0,0774$ .

Залишкова кількість солі і води, розділяється на три мінерали – лангбейніт, леоніт і кізерит. Для вирішення даної задачі складаються три рівняння з трьома невідомими. 2а, а – еквіваленти  $\text{MgSO}_4$  і  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в лангбейніті, b – еквівалент  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  в леоніті; c – еквівалент  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  в кізериті.

Балансові рівняння:

$$\text{MgSO}_4 \ 2a + b + c = 0,706$$

$$\text{K}_2\text{SO}_4 \text{ a} + \text{b} = 0,0200$$

$$\text{H}_2\text{O} \text{ 4b} + \text{c} = 0,0774.$$

Розв'язавши ці рівняння, знаходимо  $\text{a} = 0,0106$  екв.,  $\text{b} = 0,0094$  екв.,  $\text{c} = 0,0400$  екв. Тоді вміст (%) лангбейніту дорівнює  $0,0106 \cdot 415,15 = 4,41$ ; леоніту –  $0,0094 \cdot 366,72 = 3,46$ ; кізериту –  $0,0400 \cdot 138,40 = 5,55$ . 415,03; 366,72; 138,40 – відносна молекулярна маса відповідно лангбейніту, леоніту і кізериту. Кількість (%) галіту при  $E_{\text{Na}_2^+} = 0,1931:0,1931 \cdot 116,92 = 22,58$ . 116,92 – еквівалентна маса хлористого натрію ( $\text{Na}_2\text{Cl}_2$ ).

*Приклад III.* Визначення мінерального складу продуктів переробки руд. При переробці руд готовий продукт піддається висушуванню, а проміжні продукти або розчиняються (штучний каїніт, штучний карналіт, флотоконцентратах), або збирається в хвостосховище (хвости флотації, глиняно-сольовий шлам).

При визначенні істинного сольового або мінерального складу твердого продукту слід виключити з розрахунків сіль та воду, які містяться у вологому продукті. Для вирішення даної задачі необхідно знати хімічний склад вологого продукту і просочується рідкою фазою, у вологому продукті визначається загальна і гігроскопічна вода. Вміст гігроскопічної води рівний кількості води рідкої фази у вологому продукті.

Знайдемо відношення  $\omega_s^2/\omega_p^3$ , де  $\omega_s^2$  – концентрація  $\text{H}_2\text{O}$  гігроскопічна у вологому продукті, %;  $\omega_p^3$  – концентрація  $\text{H}_2\text{O}$  загальна у рідкій фазі, %.

За допомогою коефіцієнта  $f$  розраховується кількість кожного компонента в 100 г вологого продукту, що знаходиться в ньому за рахунок рідкої фази. Наприклад, кількість калію  $G_p^k/C_p^k f$ , де – концентрація калію в рідкій фазі, %. Аналогічно знаходимо кількість всіх компонентів.

Кількість кожного компоненту, що міститься в твердій частині вологого продукту, знаходиться як різниця кількості цього компонента у вологому продукті і у рідкій фазі на 100 г вологого продукту. Наприклад, кількість калію

$$G_m^k = G_s^k - G_p^k = C_s^k - C_p^k f,$$

де  $G_s^k$  – концентрація калію у вологому продукті, %.

Кількість води у твердій частині продукту знаходимо за формулою:  $G_m^{\omega} = \omega_s^3 - \omega_s^2$ . Кількість твердого матеріалу у продукті рівна сумі знайдених значень або може бути визначено із наступного виразу:

$$\Sigma_m = 100(1 - f).$$

Визначаємо склад випробуваної твердої фази, % концентрація калію

$$C_m^k = \frac{G_m^k 100}{100(1-f)} = \frac{G_m^k}{1-f}.$$

Аналогічно знаходимо концентрацію всіх компонентів. Після цього, як знайдемо склад твердої фази, %, задача розв'язується аналогічно прикладам I і II. При цьому використовуються результати імерсійного аналізу.

### 3.3.2. Розрахунок кількості та складу продуктів

При переробленні полімінеральної руди всі продукти отримують з її розчинної частини. Розрахунок кількості та складу продуктів починається з визначення розчинної частини руди, враховуючи загальний ступінь розчинення кожного мінералу. Руда при переробленні комбінованим методом розчиняється у дві стадії: у розчинниках основного циклу і при розчиненні флотоконцентрату.

При переробці за схемою повного розчинення руда розчиняється у три стадії: у розчинниках основного циклу; при швидкісному розчиненні галіту; при розчиненні лангбейніто-полігалітового концентрату. Ступінь розчинення руди характеризується ступенем розчинення кожного мінералу, що входить до складу руди. За експериментальними і дослідно-промисловими даними ступінь розчинення основних мінералів характеризується даними наведеними у табл. 3.2.

Таблиця 3.2

#### Ступінь розчинення мінералів при переробці руд

| Мінерал | Комбінований метод |                    |        | Повне розчинення |                             |                          |        |
|---------|--------------------|--------------------|--------|------------------|-----------------------------|--------------------------|--------|
|         | Основ-ний цикл     | Флота-ційний метод | Всього | Основ-ний цикл   | Швидкість розчинення галіту | Розчине-ння концен-трату | Всього |
| Сильвін | 1,0                | -                  | 1,0    | 1,0              | -                           | -                        | 1,0    |

|                |               |               |               |               |           |               |               |
|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-----------|---------------|---------------|
| Каїніт         | 0,85<br>-0,90 | 0,03<br>-0,05 | 0,87<br>-0,92 | 0,85<br>-0,90 | 0,03-0,05 | -             | 0,87<br>-0,92 |
| Ланбей-<br>ніт | 0,20<br>-0,35 | 0,30<br>-0,40 | 0,65<br>-0,70 | 0,20<br>-0,35 | -         | 0,55<br>-0,60 | 0,75<br>-0,85 |
| Кізерит        | 0,20          | 0,25          | 0,45          | 0,20          | -         | 0,60          | 0,80          |
| Галіт          | 0,17<br>-0,20 | 0,03          | 0,18<br>-0,20 | 0,17<br>-0,20 | 0,52-0,57 | 0,01          | 0,72<br>-0,76 |

Якщо відомий мінеральний склад руди у відсотках, то маса розчинної частини руди на 100 т руди буде рівна, т:

при комбінованому методі

$$\Sigma_p^k = Sy1 + Ka0,87 + La0,65 + Ki0,45 + Ga0,20;$$

за схемою повного розчинення

$$\Sigma_p^n = Sy1 + Ka0,87 + La0,80 + Ki0,80 + Ga0,75.$$

Нерозчинна частина руди (відходи), т/100 т руди відповідно:

$$O^k = 100 - \Sigma_p^k, O^n = 100 - \Sigma_p^n.$$

Для виявлення кількості і складу продуктів, крім ступеня розчинення, необхідно знати кількість розчинних компонентів – калію, магнію, сульфат-іона і галіту.

Поставлене завдання вирішується в такій послідовності. Дається мінеральний склад руди; враховується розчинність кожного мінералу, т; з розчиненої частини мінералів визначається розчинена кількість кожного компоненту, т; знаходиться сумарна кількість розчинених компонентів у еквівалентах. [22] Потім, згідно вибраної схеми переробки руди, починають розрахунки, переводять всі величини в еквівалентах. В розрахунках враховуємо об'єм хлоридмагнієвої продукції або необхідне відношення калімагнезії і сульфату калію за заданим складом калієвої продукції, яку випускають. Результати розрахунку в еквівалентах перераховують у масу (т).

*Приклад I.* Мінеральний склад руди, %: каїніт – 24,89; сильвін – 2,44; лангбейніт – 11,87; кізерит – 1,61; полігаліт – 6,0; галіт – 36,84; ангідрит – 1,21; Н. З. – 14,08; гігроскопічна вода – 1,06. Кількість кожного розчинного мінералу (розрахунок наводять за комбінованою схемою) на 100 т руди, т:  $Ka = 24,89 \times 0,87 = 21,65$ ;  $Sy = 2,44 \cdot 1,0 = 2,44$ ;  $La = 11,87 \cdot 0,65 = 7,71$ ;  $Ki = 1,61 \cdot 0,45 = 0,72$ ;  $Ga = 36,84 \cdot 0,20 = 7,37$ . Всього розчинилося солі із 100 т руди:  $21,65 + 2,44 + 0,72 + 7,37 = 39,89$  т. Кількість відходів, якщо не використовується полігаліт:  $100 - 39,89 = 60,11$  т.

Кількість кожного розчиненого компонента розраховується, виходячи із складу мінералів, наведених у табл. 1.

З каїніту, т:

$$K_2^+ = 21,65 \cdot 15,70/100 = 3,40;$$

$$Mg^{2+} = 21,65 \cdot 9,77/100 = 2,12;$$

$$SO_4^{2-} = 21,65 \cdot 38,58/100 = 8,35,$$

де 15,70; 9,77; 38,58 – вміст відповідно калію, магнію і сульфат-іона в каїніті, %.

З лангбейніту, т:

$$K_2^+ = 7,71 \cdot 18,84/100 = 1,45;$$

$$Mg^{2+} = 7,71 \cdot 11,72/100 = 0,90;$$

$$SO_4^{2-} = 7,71 \cdot 69,44/100 = 5,35,$$

де 18,84; 11,72; 69,44 – вміст відповідно калію, магнію і сульфат-іона в лангбейніті, %.

З сильвіну, т:

$$K_2^+ = 2,44 \cdot 52,44/100 = 1,28;$$

де 52,44 – вміст калію у сильвініті, %.

З кізериту, т:

$$Mg^{2+} = 0,72 \cdot 17,57/100 = 0,13;$$

$$SO_4^{2-} = 0,72 \cdot 69,41/100 = 0,50,$$

де 17,57; 69,41 – вміст відповідно магнію і сульфат-іону в кізериті, %.

Сумарна кількість компонентів розчинної частини руди наступна, т:

$$K_2^+ = 3,40 + 1,45 + 1,28 = 6,13;$$

$$Mg^{2+} = 2,12 + 0,90 + 0,13 = 3,15;$$

$$SO_4^{2-} = 8,35 + 5,35 + 0,50 = 14,20$$

$$NaCl = 7,37.$$

В еквівалентах:

$$K_2^+ = 6,13/78,2 = 0,0784;$$

$$Mg^{2+} = 3,15/24,32 = 0,1295;$$

$$SO_4^{2-} = 14,20/96,07 = 0,1478,$$

де 78,2; 24,32; 96,07 – еквівалентна маса відповідно калію, магнію і сульфат-іона.

В розрахунках приймають, що 50 % калію, який знаходиться у розчинній частині руди, буде вироблятися у вигляді калій сульфату, а залишкова кількість – у вигляді калімагнезії (розрахунок ведеться за заданим складом калійної продукції). Кількість сульфату калію визначається за еквівалентом калію:

$$.E_{K_2SO_4} = E_{K_2^+}/2 = 0,0784/2 = 0,0392 \text{ екв.}$$

Еквівалент сульфат-іону в сульфаті калію також дорівнює 0,0392. Розрахунок проводиться методом наближення.

*Перший розрахунок.* Кількість шеніту (калімагнезії) розраховується, виходячи із залишкової кількості калію і сульфат-іону:  $K_2^+ - 0,782 - 0,0392 = 0,0392$  екв,  $Mg^{2+} = 0,0392$  екв,  $SO_4^{2-} = 0,0782$  екв.

Кількість хлоридмагнієвої продукції (карналітовий розчин) розраховується за еквівалентом магнію, що залишився після використання частини на шеніт  $E_{MgCl_2} = E_{Mg^{2+}} - E_{Mg_{Sch}^{2+}} = 0,1295 - 0,0392 = 0,090$ . У технологічному процесі частина сульфат-іону виходить у вигляді гіпсу з каїнітового розчину. Весь магній хлорид маточного розчину, що поступає при випарюванні, залишається в каїнітовому розчині. В каїнітовому розчині екв.  $SO_4^{2-}$ : екв  $Mg^{2+} = 0,052 : 0,2055 = 0,253$ .

Якщо у карналітовий розчин переходить 0,0903 екв. магнію, то в каїнітовому розчині сульфат-іона буде –  $0,0903 \cdot 0,253 = 0,0228$  екв. Баланс сульфат-іону:  $0,0392 + 0,078 + 0,0228 = 0,1404$  екв. Всього у розчинній частині 0,1478 екв. Різниця  $0,1478 - 0,1404 = 0,0074$  екв.

*Другий розрахунок.* У шеніт повинно перейти  $0,1478 - (0,0392 + 0,0288) = 0,0858$  екв. сульфат-іону. За цією кількістю розраховується кількість шеніту:  $K_2^+ = 0,0429$  екв,  $Mg^{2+} = 0,0429$  екв,  $SO_4^{2-} = 0,0858$  екв.

Баланс калію:  $0,0392 + 0,0429 = 0,0821$  екв. Всього у розчинній частині руди  $0,0784$  екв. калію, для зв'язання сульфат-іону в калійну продукцію у руді не вистачає  $0,0821 - 0,0784 = 0,0037$  екв. калію. Цю кількість калію, що не вистачає, необхідно буде поповнити сильвіном, у вигляді електроліту або хлористого калію.

Кількість хлоридмагнієвої продукції  $0,1295 - 0,0429 = 0,0866$  екв. Сульфат-іону в каїнітовому розчині  $- 0,0866 \cdot 0,0263 = 0,0219$  екв. Баланс сульфат-іону:  $0,0392 + 0,0853 + 0,0219 = 0,1469$  екв.  $0,1478 \neq 0,1469$ .

*Третій розрахунок.* У шеніт повинно перейти  $0,1478 - (0,0392 + 0,0219) = 0,0867$  екв. сульфат-іону. Кількість шеніту:  $K_2^+ = 0,0433$  екв,  $Mg^{2+} = 0,0433$  екв,  $SO_4^{2-} = 0,0867$  екв. Баланс калію:  $0,0322 + 0,0433 = 0,0825$  екв. У виробництво слід внести  $0,0825 - 0,0784 = 0,0041$  екв. калій хлориду. Кількість хлоридмагнієвої продукції:  $0,1295 - 0,0433 = 0,0862$  екв. Сульфат-іону в каїнітовому розчині  $0,0862 \cdot 0,253 = 0,0218$  екв.

Баланс сульфат-іону:  $0,0392 + 0,0867 + 0,0218 = 0,1477$  екв. Трьома розрахунками наблизилися до балансу за сульфат-іоном, різниця  $0,0001$  екв. у наступних розрахунках можна знехтувати. Кількість продуктів, т на 100 т руди, визначається за кількістю знайдених значень еквівалентів. Кількість сульфату калію:  $0,0392 \cdot 174,26 = 6,83$  т ( $K_2O - 54\%$ ) або  $7,38$  т ( $K_2O - 50\%$ ), де  $174,26$  – відносна молекулярна маса калій сульфату.

Кількість шеніту:  $0,0867 \cdot 402,75 = 34,92$  т ( $K_2O - 23,4\%$ ), де  $402,75$  – відносна молекулярна маса шеніту. У перерахунку на калімагнезію, з вологістю  $6\%$  (за ТУ), продукту буде:

$$\frac{34,92 \cdot (100 - 26,84)}{100 - 6} = 27,18 \text{ т,}$$

де  $26,84$  і  $6$  – вміст води відповідно у шеніті та у калімагнезії, %. [23]

Вміст  $K_2O$  в абсолютно сухому продукті:

$$\frac{23,4 \cdot 100}{100 - 26,84} = 32\%.$$

Кількість карналітового розчину:  $0,0862 \times 95,23 \cdot \frac{100}{31} = 26,48$  т, де 95,23 – відносна молекулярна маса  $\text{MgCl}_2$ , 31 – концентрація  $\text{MgCl}_2$  у розчині, %.

Кількість кухонної солі – 7,37 т.

Кількість гіпсу:  $0,0218 \cdot 172,18 = 3,75$  т, де 172,18 – відносна молекулярна маса гіпсу.

Використання калій хлориду:  $0,0041 \cdot 149,11 = 0,61$  т (100 % KCl) або 0,64 т (95 % KCl).

*Приклад II.* Розрахунок кількості і складу продуктів при виробництві готового продукту тільки у вигляді калій сульфату приводиться на склад руди, вказаний у прикладі I. При переробці за комбінованою схемою використаємо розрахунки прикладу I. Розчинна частина руди у еквівалентах:  $K_2^+ = 0,0784$ ,  $Mg^{2+} = 0,1295$ ,  $SO_4^{2-} = 0,1478$ . Кількість сульфу калію визначається за сульфат-іоном і дорівнює 0,1478 екв.

*Перший розрахунок.* Для переведення всієї кількості сульфат-іону в калію сульфат необхідно 0,1478 екв. У розчинній частині руди міститься 0,0784 екв. калію. Кількість калію, що не вистачає  $0,1478 - 0,0784 = 0,0694$  екв. повинна бути введена у процес у вигляді калій хлориду.

Кількість хлоридмагнієвої продукції визначається за магнієм і рівна 0,1295 екв. Сульфат-іону у каїнітовому розчині –  $0,1295 \cdot 0,253 = 0,0328$  екв. Баланс сульфат-іону  $0,1478 - 0,0328 = 0,1150$  екв.

*Другий розрахунок.* Кількість калій сульфату визначається за залишковою кількістю сульфат-іону і дорівнює 0,1150 екв. Кількість калію, що не вистачає  $0,1150 - 0,0784 = 0,0366$  екв. повинна бути введена у процес у вигляді калій хлориду.

Кількість калій сульфату, т на 100 т руди:  $0,1150 \cdot 174,26 = 20$  т ( $\text{K}_2\text{O}$  – 54 %) або 21,6 т ( $\text{K}_2\text{O}$  – 50 %).

Кількість карналітового розчину  $0,1295 \times 95,23 \cdot \frac{100}{31} = 39,78$  т.

Кількість кухонної солі – 7,37 т.

Кількість гіпсу  $0,0328 \cdot 172,18 = 5,65$  т.

Витрати калій хлориду  $0,0366 \cdot 149,11 = 5,46$  т (100 % KCl) або 5,74 т (95 % KCl).

*Приклад III.* Розрахунок кількості і складу продукту при заданому об'ємі хлоридмагнієвого розчину. Завдання отримати 20 т хлоридмагнієвого розчину з концентрацією  $\text{MgCl}_2$  31 % з 100 т руди. У розрахунках прийнятий склад руди, наведений у прикладі I, прийнято також, що руда переробляється за комбінованим методом, тоді результати розрахунків першого прикладу будуть такими ж, відповідно, склад розчинної частини руди наступний: :  $K_2^+ = 0,0784$  екв,  $Mg^{2+} = 0,1295$  екв,  $SO_4^{2-} = 0,1478$  екв. Кількість хлоридмагнієвого продукту, екв.:

$$E_{MgCl_2} = \frac{20 \cdot 31}{95,23 \cdot 100} = 0,0651,$$

де 20 – кількість хлоридмагнієвого розчину, т;

31 – вміст  $\text{MgCl}_2$  у розчині, %;

95,23 – відносна молекулярна маса  $\text{MgCl}_2$ .

Кількість сульфат-іону, що переходить в каїнітовий розчин  $0,0651 \cdot 0,253 = 0,0164$  екв. (визначення коефіцієнту 0,253 див. в першому розрахунку прикладу I).

У калієво-магнієвий продукт переходить:  $K_2^+ = 0,0784$  екв,  $Mg^{2+} = 0,1295 - 0,0651 = 0,0644$  екв,  $SO_4^{2-} = 0,1478 - 0,0164 = 0,1314$  екв. Сума еквівалентів калію і магнію 0,1428 екв. більша кількості еквіваленту сульфат-іону на 0,0114 екв.

Ця обставина вказує на те, що при заданому об'ємі хлоридмагнієвої продукції сульфат-іону недостатньо для отримання калієво-магнієвої продукції у сульфатній формі, тому частина її буде у вигляді калій хлориду. Кількість калій хлориду буде відповідати кількості сульфат-іону, що не вистачає, а саме 0,0114 екв.

Кількість шеніту буде визначено із розрахунку залишку еквіваленту магнію: :  $K_2^+ = 0,0644$  екв,  $Mg^{2+} = 0,0644$  екв,  $SO_4^{2-} = 0,1288$  екв.

Кількість сульфату калію визначається з балансу еквіваленту калію і сульфат-іону. За калієм:  $0,0784 - (0,0644 + 0,0114) = 0,0026$  екв., за сульфат-іоном:  $0,1314 - 0,1288 = 0,0026$  екв.

Кількість калій сульфату, т на 100 т руди:  $0,0026 \cdot 174,26 = 0,45$  т ( $K_2O$  – 54 %) або 0,49 т ( $K_2O$  – 50 %), де 402,75 – відносна молекулярна маса шеніту.

Кількість шеніту:  $0,0644 \cdot 402,75 = 25,94$  т ( $K_2O$  – 23,4 %), де 402,75 – відносна молекулярна маса шеніту.

В перерахунках на калімагнезію, з вологістю 6 %, продукт буде:

$$\frac{25,94(100-26,84)}{100-6} = 20,2 \text{ т } (K_2O - 32 \%),$$

де 26,84 і 6 – вміст води відповідно у шеніті та калімагнезії, %.

Кількість калій хлориду:  $0,0114 \cdot 149,11 = 1,7$  т ( $K_2O$  – 63 %), де 149,11 еквівалентна маса калій хлориду.

Хлоридмагнієвий розчин з вмістом 31 %  $MgCl_2$  – 20 т (задано).

З результатів цього розрахунку видно, що при переробці руди даного складу і заданого об'єму виробництва хлоридмагнієвого розчину, необхідно організувати випуск калій хлориду.

Кількість кухонної солі – 7,37 т, кількість гіпсу –  $0,0164 \cdot 172,18 = 2,8$  т, де 172,18 – відносна молекулярна маса гіпсу. [25]

### 3.3.3. Розрахунок виходу калійного продукту і коефіцієнту вилучення калію

Розрахунок без врахування флотаційного збагачення галіто-лангбейнітового залишку. Розчинність каїніту у розчиннику – 92, лангбейніту – 30, сильвіну – 100 %. Кількість калію, який розчинився, в перерахунку на оксид калію в розчинниках, т на 100 т руди,

$$K_1 = \frac{C_K 0,92 \cdot C_K^k + C_L 0,3 \cdot C_L^k + C_S \cdot C_S^k}{100}, \quad (1)$$

де  $C_K, C_L, C_S$  – вміст у руді відповідно каїніту, лангбейніту, сильвініту, %;

$C_K, C_L, C_S$  – вміст  $K_2O$  відповідно в каїніті (18,91%), лангбейніті (22,69%), сильвіні (63,17%).

При підставлянні відомих величин, вираз (1) буде мати наступний вигляд:

$$K_1 = C_K 0,173 + C_L 0,067 + C_S 0,631.$$

Кількість готового продукту, т, без врахування втрат визначається за рівнянням:

$$G_1 = K_1 100 / C_n^k, \text{ де } C_n^k - \text{вміст } K_2O \text{ в продукті, \%}.$$

Розрахунок з врахування використаного флотоконцентрату. В цьому випадку враховується збільшення розчинності мінералів за рахунок розчинення флотоконцентрату. За умовою флотування, каїніт флотується на 60, лангбейніт – на 70 %. Розчинність каїніту із флотоконцентрату – 100, лангбейніту – 80 %. Тоді загальна розчинність становить: каїніт –  $92 + 8 \cdot 0,6 = 96,8$  %, лангбейніт –  $30 + 70 \cdot 0,7 \cdot 0,8 = 69,2$  %.

Кількість розчинного калію в перерахунку на оксид калію, т на 100 т руди:

$$K_2 = \frac{C_K 0,968 C_K^k + C_L 0,692 C_L^k + C_S C_S^k}{100}. \quad (2)$$

При підставлянні відомих величин вираз (2) буде мати вигляд:

$$K_2 = C_K 0,183 + C_L 0,157 + C_S 0,631.$$

Кількість готового продукту, т, без врахування втрат визначається виразом  $G_2 = K_2 100 / C_n^k$ . Коефіцієнт вилучення  $K_2O$  із руди в продукт визначається наступним виразом:

$$\eta = \frac{G C_n^k}{C_p^k 100} \text{ (в масових відсотках) або } \frac{G C_n^k}{C_p^k} \%,$$

де  $C_n^k$  – вміст  $K_2O$  в руді, %.

Приклад.  $C_K = 23,58\%$ ,  $C_L = 13,45\%$ ,  $C_S = 3,1\%$ ;  $C_p^k = 10,25\%$ ;  $C_n^k = 30\%$

тоді:

$$K_1 = 23,58 \cdot 0,173 + 13,45 \cdot 0,067 + 3,1 \cdot 0,631 = 6,94 \text{ т,}$$

$$G_1 = \frac{6,94 \cdot 100}{30} = 23,13 \text{ т,}$$

$$\eta_1 = \frac{23,13 \cdot 30}{10,26 \cdot 100} = 0,677 \text{ (без врахування втрат).}$$

$$K_2 = 23,58 \cdot 0,183 + 13,45 \cdot 0,157 + 3,1 \cdot 0,631 = 8,39 \text{ т,}$$

$$G_2 = \frac{8,39 \cdot 100}{30} = 27,97 \text{ т,}$$

$$\eta_2 = \frac{27,97 \cdot 30}{10,25 \cdot 100} = 0,818 \text{ (без врахування втрат).}$$

### 3.3.4. Визначення втрат калію з промитим глиняно-сольовим шламом

Процес протитечійного промивання глиняно-сольового шламу проводиться з метою повернення солі, що міститься в непромитому шламі за рахунок насиченого розчину, і додаткового розчинення калієво-магнієвих мінералів, що виносяться з розчинів у вигляді дрібних твердих частинок.

У виробничих умовах глиняно-сольовий шлам промивається розсолом з хвостосховища, тому при визначенні втрат з промивним шламом враховує кількість калію, що міститься у рідкій фазі промитого шламу за рахунок розсолу, що поступає на промивання. [26]

Перед розрахунком потрібно знати вміст калію і нерозчинного залишку в промитому шламі, у розсолі і руді, а також відношення Р:Т у промивному шламі (для розрахунку приймемо в промитому шламі Р:Т = 1,7...2,5).

*Розрахунок.* Кількість згущеного промитого шламу визначається за кількістю нерозчинного залишку у руді і шламі. В глиняно-сольовий шлам переходить 90 % нерозчинного залишку, що міститься у руді, тоді кількість шламу становить

$$G = \frac{100 \cdot C^H \cdot 0,9}{C_{\text{ш}}^H} = 90 \frac{C^H}{C_{\text{ш}}^H} T,$$

де  $C^H$  – вміст Н. З. у руді, %.

Якщо Р:Т промитого шламу рівне 2, то рідкої фази в шламі,  $T:P = 2G/(2+1) = 2/3G$ . В цій кількості рідкої фази калію міститься, т:  $2/3G(C_n^K/100)$ , де  $C_n^K$  – вміст калію у розсолі, %.

Абсолютні втрати калію з промитим шламом складають, т на 100 т руди:

$$П_A = \frac{G \cdot C_{\text{ш}}^K}{100} - \frac{2}{3} \frac{G \cdot C_p^K}{100} = \frac{G}{100} \left( C_{\text{ш}}^K - \frac{2}{3} C_p^K \right),$$

де  $C_{\text{ш}}^K$  – вміст калію у промитому шламі.

Відносні втрати калію з промитим шламом, %,

$$П_O = \frac{П_A 100}{C^K} \frac{G(C_{\text{ш}}^K - 2/3 C_p^K)}{C^K},$$

де  $C^K$  – вміст калію у руді, %.

Перерахунок продукції з натурального у стандарт. В основу розрахунку береться рівняння матеріального балансу:  $G_1 C_1 = G_2 C_2$ , де  $G_1$ ,  $G_2$  – кількість

продукту відповідно в натуральній і у перерахунку на стандарт, т;  $C_1$ ,  $C_2$  – вміст корисного компонента в натуральному і стандарті, %.

Для калійних продуктів  $C_2$  дорівнює: для калімагнезії – 30 %  $K_2O$ ; для калій сульфату – 50 %  $K_2O$ ; для руди – 10 %  $K_2O$ .

*Приклад I.* Маємо 100 т калій сульфату з вмістом 43,5 %  $K_2O$ . Необхідно перерахувати кількість продукції на стандарт. Виходячи з рівняння матеріального балансу, отримуємо:

$$G_2 = G_1 \cdot C_1 / C_2 = 100 \cdot 43,5 / 50 = 87,0 \text{ т.}$$

*Відповідь:* 100 т сульфату калію, з вмістом 43,5 %  $K_2O$  відповідає 87 т стандартного калій сульфату.

*Приклад II.* Маємо 50 т вологого шеніту (32 %  $H_2O$ ) з вмістом 27,5 %  $K_2O$ , в перерахунку на суху речовину. Необхідно перерахувати кількість продукції на стандарт, в стандартній продукції передбачено 5 % вологи. Виходячи із рівняння матеріального балансу, отримаємо:

$$G_2 = G \cdot (100 - 32) \cdot C_1 / C_2 \cdot (100 - 5) = 50 \cdot 68 \cdot 27,5 / 30 \cdot 95 = 32,8 \text{ т.}$$

*Відповідь:* 50 т шеніту відповідає 32,8 т стандартної калімагнезії.

### 3.3.5. Визначення витрат руди на вироблення 1 т калійної продукції

Приймемо наступне позначення:  $G_p$  – витрати руди, т;  $G_n$  – кількість продукту, т;  $C_p$  – вміст  $K_2O$  в руді, %;  $C_n$  – вміст  $K_2O$  в продукті, %;  $\eta$  – ступінь вилучення  $K_2O$  з руди в продукт.

Складемо рівняння балансу за  $K_2O$ :  $G_p C_p \eta = G_n C_n$ .

*Приклад.* Визначити вихідний коефіцієнт, якщо  $G_n = 1$  т,  $C_p = 10,0$  %;  $C_n = 30,0$  %;  $\eta = 0,6$ .

$$G_p = \frac{G_n C_n}{C_p \eta} = \frac{1 \cdot 30}{10 \cdot 0,6} = 5,0 \text{ т/т.}$$

*Відповідь:* для виробництва 1 т продукту з вмістом 30 %  $K_2O$  потрібно використати 5 т руди з вмістом 10 %  $K_2O$  зі ступенем вилучення  $K_2O$  в продукт, що дорівнює 0,6.

## Розділ 4

### АНАЛІЗ ДОБРІВ

#### 4.1. НІТРАТНІ (АЗОТНІ) ДОБРИВА

Нітратні (азотні) добрива виробляють у твердому й рідкому стані. Тверді добрива мають кристалічну будову, більшість з них гранульовані. Нітратні добрива добре розчинні у воді. Залежно від сполук, в яких міститься N, азотні добрива поділяються на аміачні ( $\text{NH}_3$ ), амонійні ( $\text{NH}_4^+$ ), нітратні ( $\text{NO}_3^-$ ), аміачно-нітратні ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) і амідні ( $\text{NH}_2$ ).

До аміачних добрив належить безводний  $\text{NH}_3$  і водний амоніак  $\text{NH}_4\text{OH}$ , до амонійних – амонію сульфат  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  і амонію хлорид  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , до нітратних - кальцієва селітра  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  і натрієва селітра  $\text{NaNO}_3$ , до аміачно-нітратних - аміачна селітра  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , до амідних - карбамід (сечовина)  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , кальцію ціанамід  $\text{CaCN}_2$ .

На основі сечовини виробляють сечовинно-формальдегідні добрива, які є повільно діючими. [27]

До рідких нітратних добрив відносять рідкий амоніак, аміачну воду і аміакати, плав. При правильному застосуванні нітратних добрив амонійний і амідний нітроген поглинаються ґрунтом, рослинами і мікроорганізмами. Під впливом мікробіологічних процесів амонійний нітроген може перетворюватися в нітратні і газоподібні сполуки, які будуть втрачатися з ґрунту в значних кількостях. Вимоги до якості нітратних добрив подано в таблиці 4.1.

Нітратний нітроген міститься в ґрунтовому розчині, що зумовлює його велику рухливість. Завдяки цьому нітрати можуть вимиватися з орного шару ґрунту. Нітратний нітроген добре поглинається рослинами та мікроорганізмами. Мікроорганізми можуть перетворювати нітратний азот в газоподібні сполуки, що призводить до значних його втрат. [20]

Кількість добрива, яку потрібно внести в ґрунт, розраховують за вмістом в ньому нітрогену. В добривах вміст N визначають формальдегідним методом і методом Деварда.

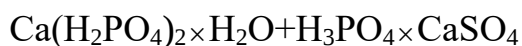
Таблиця 4.1

**Нітратні добрива та вимоги до їх якості**

| Добриво                        | Основна сполука                                          | Вміст азоту (не менше), % | Домішки (не більше), %                      | Вміст вологи (не менше), % | Гранулометричний склад (гранул 1-4 мм не менше), % |
|--------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------------------------|----------------------------|----------------------------------------------------|
| 1                              | 2                                                        | 3                         | 4                                           | 5                          | 6                                                  |
| <b>Амонійні</b>                |                                                          |                           |                                             |                            |                                                    |
| Сульфат амонію                 | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$                             | 20,8                      | Вільної $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,025-0,050 | 0,3-0,6                    | 90-95                                              |
| Сульфат амонію-натрію          | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$<br>$\text{Na}_2\text{SO}_4$ | 17,5                      | $\text{H}_2\text{SO}_4$ –0,2                | 1,5                        | 65                                                 |
| Амоній хлористий гранульований | $\text{NH}_4\text{Cl}$                                   | 25                        |                                             | 1                          | 90                                                 |
| <b>Нітратні</b>                |                                                          |                           |                                             |                            |                                                    |
| Натрієва селітра               | $\text{NaNO}_3$                                          | 16,3                      | –                                           | 1                          | –                                                  |
| Кальцієва селітра              | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$    | 17,5                      | $\text{NH}_4\text{NO}_3$ –4,7               | 14                         | –                                                  |
| <b>Амонійно-нітратні</b>       |                                                          |                           |                                             |                            |                                                    |
| Аміачна селітра                | $\text{NH}_4\text{NO}_3$                                 | 34,0-34,6                 | $\text{P}_2\text{O}_5$ не менше 0,5         | 0,3                        | 95                                                 |
| Вапняна аміачна селітра        | $\text{NH}_4\text{NO}_3$<br>$\text{CaCO}_3$              | 20,5                      | –                                           | –                          | –                                                  |
| <b>Амідні</b>                  |                                                          |                           |                                             |                            |                                                    |
| Сечовина карбамід              | $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$                               | 46                        | Бірует-0,9                                  | 0,25                       | 93                                                 |
| <b>Рідкі</b>                   |                                                          |                           |                                             |                            |                                                    |
| Аміак рідкий                   | $\text{NH}_3$                                            | 82                        | Fe- 2 мг/л                                  | 0,4                        | –                                                  |
| Аміачна вода                   | $\text{NH}_4\text{OH}$                                   | 20,5                      | CO-8 г/л                                    | –                          | –                                                  |

## 4.2. ФОСФОРНІ ДОБРИВА

За розчинністю фосфорні добрива поділяються на водорозчинні, розчинні у слабких кислотах і важкорозчинні. До водорозчинних добрив належать суперфосфати.



Добрива, що розчиняються у слабких кислотах, поділяються на лимонно-розчинні й нітратно-розчинні. До нітратно-розчинних належать добрива, сполуки фосфору яких розчинні у розчині цитрату амонію (реактив Петермана). До цитрато-розчинних добрив належать преципітат  $\text{CaHPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ . Добрива, сполуки фосфору яких розчинні у лимонній кислоті, називаються лимонно-розчинними. До таких добрив відносяться знефторений фосфат  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \times \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \times \text{CaO}$  і фосфатшлак ( $4\text{CaO} \times \text{P}_2\text{O}_5$ ).

До важкорозчинних добрив, розчинних у концентрованих кислотах (хлоридній, нітратній) відносять фосфоритне борошно  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Рослини добре засвоюють сполуки фосфору з водорозчинних добрив, а з добрив, розчинних у слабких кислотах сполуки фосфору вважають важкозасвоюваними. Загальну фосфорну сполуку вилучають з фосфорних добрив, в тому числі з фосфоритного борошна, 20 %-м розчином хлоридної кислоти або розведеною – (1:2) Нітратною кислотою. [28]

Кількісно вміст фосфору в добривах, в перерахунку на  $\text{P}_2\text{O}_5$ , визначають гравіметричним, колориметричним та іншими способами. Для характеристики фосфорних добрив, крім сполук фосфору, визначають вологість, гранулометричний склад, розміри помелу та інші показники

При встановленні необхідної кількості добрив при внесенні суперфосфату, преципітату, фосфатшлаку, визначають вміст засвоюваних сполук фосфору.

Вимоги до якості фосфорних добрив подані в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2

## Фосфорні добрива та вимоги до їх якості

| Добрива                                      | Основна сполука             | Вміст $P_2O_5$<br>(не менше),<br>% | Домішки<br>(не більше),<br>%                 | Вміст<br>вологи<br>(не<br>більше), % | Грануло-<br>метричний склад,<br>%             |
|----------------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 1                                            | 2                           | 3                                  | 4                                            | 5                                    | 6                                             |
| <b>Водорозчинні</b>                          |                             |                                    |                                              |                                      |                                               |
| Суперфосфат звичайний порошкоподібний        | $Ca(H_2PO_4)_2 \times H_2O$ | 20                                 | $CaSO_4 - 50$                                | 12                                   | –                                             |
| Суперфосфат гранульований                    | “                           | 20                                 | Вільної $H_3PO_4 - 5$<br>$H_3PO_4 - 1 - 2,5$ | 4                                    | Гранул 1-4 мм не менше, як 90 мм              |
| Суперфосфат подвійний гранульований          | “                           | 43-49                              | Вільної $H_3PO_4 - 2,5 - 5$                  | 4 – 5                                | Гранул 1-4 мм не менше, як 80 мм              |
| Суперфосфат подвійний порошкоподібний        | “                           | 42                                 | Вільної $H_3PO_4 - 5$                        | 9                                    | –                                             |
| Суперфосфат звичайний з бором (В-0,4%)       | $Ca(H_2PO_4)_2 \times H_2O$ | 20                                 | –                                            | –                                    | –                                             |
| Суперфосфат подвійний з бором (В-0,4%)       | “                           | 43                                 | –                                            | –                                    | –                                             |
| <b>Розчинні в слабких кислотах</b>           |                             |                                    |                                              |                                      |                                               |
| Преципітат відходів виробництва желатину) (3 | $CaHPO_4 \times 2H_2O$      | 38                                 | -                                            | 8                                    | Гранули розміром не більше, як 5 мм           |
| Преципітат                                   | “                           | 22                                 | -                                            | -                                    | -                                             |
| Мартенівський фосфатшлак                     | $4CaO \times P_2O_5$        | 10                                 | -                                            | 2                                    | Гранули розміром не більше, як 2 мм           |
| <b>Важкорозчинні</b>                         |                             |                                    |                                              |                                      |                                               |
| Фосфорне борошно                             | $Ca_3(PO_4)_2$              | 20-29                              | -                                            | 1,5                                  | Гранули розміром до 0,18 мм не менше, як 90 % |

### 4.3. КАЛІЙНІ ДОБРИВА

Існує дві форми калійних добрив: хлоридна і безхлоридна. До хлоридних калійних добрив відносять калій хлорид, 40 %-ву калійну сіль, калійно-магнієвий концентрат, каїніт, до безхлоридних – калію сульфат, калімагнезію.

Калійні добрива добре розчинні у воді. При внесенні у ґрунт калійних добрив, калій поглинається ґрунтом, ґрунтовим комплексом, а іони хлору залишаються у ґрунтового розчині. Усі калійні добрива виробляють кристалічними або гранульованими [28]. Вимоги до якості калійних добрив подані в табл. 4.3.

Таблиця 4.3.

Калійні добрива та вимоги до їх якості

| Добриво                         | Основна сполука                  | Вміст $K_2O$ (не менше), % | Домішки (не більше), %                 | Вміст води (не більше), % | Гранулометричний склад, % |                          |
|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------|----------------------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|
|                                 |                                  |                            |                                        |                           | Фракція 1-4 мм (не менше) | Фракція 1 мм (не більше) |
| Калій хлорид гранульований      | KCl                              | 57-60                      | —                                      | 1                         | —                         | —                        |
| Калій хлорид крупнокристалічний | KCl                              | 53,7                       | —                                      | 1                         | 90                        | 5                        |
| Калію сульфат технічний         | $K_2SO_4$                        | 48                         | —                                      | 0,5                       | Частинки розміром 3 мм    |                          |
| Калію сульфат                   | $K_2SO_4$                        | 46-50                      | —                                      | 0,3                       | —                         | —                        |
| Сіль калійна                    | $KCl \times NaCl$                | 40                         | —                                      | 2                         | Частинки розміром 8 мм    | —                        |
| Хлорид-калієвий електроліт      | $KCl \times MgCl_2 \times NaCl$  | 31,6-45,5                  | —                                      | 4                         | 90                        | —                        |
| Калімагнезія гранульована       | $K_2SO_4 \times MgSO_4$          | 28                         | MgO не менше 9; хлору 5                | 5                         | 90                        | 5                        |
| Калійно-магнієвий концентрат    | $K_2SO_4 \times 2MgSO_4$         |                            | MgO не менше 9; хлору 20               | 5                         | 80                        | 10                       |
| Каїніт природний                | $KCl \times MgSO_4 \times 3H_2O$ | 10                         | $Na_2O$ -20-25; MgO-6,7; хлору - 32-35 | —                         | —                         | —                        |

Вміст елементів живлення становить у калій хлориді 53-60,6 %  $K_2O$ , сульфаті калію 45-47 %  $K_2O$ , 40 %-вій калійній солі змішаній – 40 %, каїніті – 9,5-10 %, калімагнезії порошкоподібній ( $K_2SO_4+Mg_2SO_4$ ) – 8-10 %  $MgO$  і 28-30 %  $K_2O$ , в калійно-магнієвому концентраті 17,5-19,5 %  $K_2O$ .

## ДОДАТОК

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1

**Тема:** Мінеральні добрива та їх характеристика.

**Мета:** Навчитись розрізняти мінеральні добрива за їх зовнішніми ознаками і визначати за допомогою якісних реакцій.

**Завдання:** Визначити мінеральні добрива за якісними показниками і вивчити їх властивості.

Мінеральні добрива на перший погляд досить подібні між собою, особливо при незадовільному їх зберіганні. Щоб запобігти помилкам, при визначенні назви добрив їх розрізняють за характерними для них зовнішніми ознаками, а також за допомогою найпростіших якісних реакцій.

### Хід роботи

Студенти одержують зразки добрив і самостійно визначають їх характерні ознаки. Оглядаючи добриво, визначають його колір, запах, гігроскопічність, форму і розмір частинок тощо. Всі ці ознаки зазначають у таблиці (поданій нижче).

Користуючись підручниками і конспектами, студенти вивчають хімічний склад, основні властивості і особливості застосування кожного добрива.

Ознайомившись з основними принципами вивчення добрив за якісними реакціями, студент практично їх виконує з відомими зразками добрив.

**1.1. Розчинність у воді.** Беруть 1-2 г добрива, переносять у пробірку, доливають 10 мл дистильованої води і добре збовтують.

За розчинністю добрива умовно поділяють на три групи: добре розчинні – всі нітратні і калійні (крім калімагу) та деякі комплексні добрива (амофос, діамофос), малорозчинні (розчиняється менше половини взятого добрива) – суперфосфати, калімаг, нітрофос і нітрофоски тощо; нерозчинні – всі фосфорні (крім суперфосфатів) і вапняні добрива.

**1.2. Випробування на розжареному вугіллі** проводять з добре розчинними у воді добривами.

При цьому на грудочку вугілля, розжареного у полум'ї, насипають з кінчика ножа добрива і спостерігають за швидкістю його згоряння, кольором полум'я і запахом. Калійні добрива при цьому залишаються без змін, не дають запаху, слабо потріскують. Амонійні й

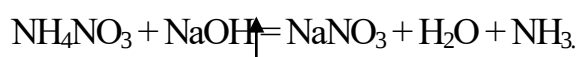
амідні добрива плавляться, димлять, виділяють амоніак (сульфат амонію трохи темніє з виділенням диму, сечовина холодить і злегка гірчить), селітри спалахують, згоряють, виділяють амоніак ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), забарвлюють полум'я у фіолетовий ( $\text{KNO}_3$ ) або жовтий ( $\text{NaNO}_3$ ) колір.

### 1.3. Основні якісні реакції

**Реакція на карбонати.** В пробірку з невеликою кількістю добрива обережно додають кілька крапель  $\text{HCl}$  або  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . При наявності в добриві карбонатів (вапняні добрива і томасшлак) відбувається бурхлива реакція з виділенням вуглекислого газу:



**Реакція з лугами** використовується для виявлення катіонів амонію в добриві. У пробірку з невеликою кількістю добрива (1-2 г) обережно доливають 2-3 мл розчину лугу ( $\text{KOH}$  або  $\text{NaOH}$ ) і підігрівують. За наявності амонію в добриві відчувається запах амоніаку:



### 1.4. Якісні реакції на катіони і аніони

**Реакція на катіони  $\text{NH}_4^+$ .** У пробірку до 1-2 мл розчину добрива додають 2-3 краплі реактиву Несслера. За наявності катіонів амонію утворюється жовто-буре забарвлення.

**Реакція на катіони  $\text{K}^+$ .** Наважку добрива (1 г) прожарюють у маленькій фарфоровій чашці до розкладання амонійних солей, охолоджують, залишок розчиняють у невеликій кількості води і переносять у пробірку. Для осадження калію додають кілька крапель натрій кобальтонітриту. За наявності в добриві іонів калію випадає осад жовтого кольору.

**Реакція на катіони  $\text{Ca}^{2+}$ .** До 1 мл розчину добрива додають 2-3 краплі оксалату амонію  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . За наявності в добриві іонів кальцію випадає білий осад.

**Реакція на катіони  $\text{Mg}^{2+}$ .** До розчину добрива доливають такий же об'єм 10 %-го розчину хлориду амонію і стільки ж 25 %-го розчину амоніаку або розчину іншого лугу. При наявності каламуті розчин фільтрують. Потім краплями додають гідрофосфат натрію. На присутність катіонів  $\text{Mg}^{2+}$  у добриві вказує випадання білого кристалічного осаду.

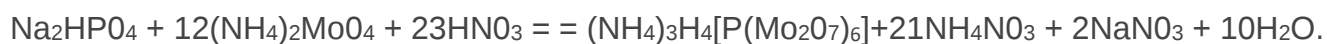
**Реакція на катіони  $\text{Na}^+$ .** Розчиняють 1 г добрива, доливають 2-1 мл насиченого розчину  $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  і потирають скляною паличкою до стінки пробірки. За наявності катіонів натрію випадає білий кристалічний осад.

**Реакція на аніон  $\text{NO}_3^-$ .** Обережно наливають у пробірку 1-2 мл концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , додають кілька кристалів дифеніламіну і розчиняють їх. По стінці пробірки додають 1-2 краплі розчину добрива. За наявності в добриві іонів  $\text{NO}_3^-$  на межі двох рідин утворюється синє кільце.

**Реакція на аніони  $\text{Cl}^-$ .** У пробірку до 1-2 мл розчину добрива додають 1-2 краплі 10 %-го розчину  $\text{HNO}_3$  (для підкислення розчину) і кілька крапель 1 %-го розчину  $\text{AgNO}_3$ . За наявності іонів хлору утворюється білий осад з голубуватим відтінком.

**Реакція на аніони  $\text{SO}_4^{2-}$ .** У пробірку з 1-2 мл розчину добрива додають кілька крапель 10 %-го розчину  $\text{BaCl}_2$ . За наявності в добриві сульфат-іонів випадає білий осад.

**Реакція на аніони  $\text{PO}_4^{3-}$ .** 1 г добрива розчиняють в 2-3 мл конц.  $\text{HNO}_3$ , доливають 2-3 мл 10 %-го розчину молибдату амонію і підігрівають. За наявності фосфат-іонів випадає жовтий осад.



**Реакція на біурет.** Наважку 1 г добрива обережно під витяжкою розплавляють у пробірці і після охолодження розчиняють у воді. В пробірку додають 0,5 мл 10 %-го розчину лугу  $\text{NaOH}$  або  $\text{KOH}$ , перемішують і додають 1-2 краплі 10 %-го розчину  $\text{CuSO}_4$ . Якщо добривом є карбамід (сечовина), то в пробірці появляється рожево-фіолетове забарвлення сполуки біурету з купрумом.

Знаючи хімічні формули добрив і встановивши за якісними реакціями катіони й аніони, що входять до складу взятого для аналізу добрива, неважко визначити добриво.

Виконавши всі реакції з відомими зразками добрив, студент одержує у викладача контрольні пробірки з добривами і визначає їх за зовнішніми ознаками та якісними реакціями на катіони й аніони. При цьому доцільно також користуватися схемою, та визначником мінеральних добрив (табл. 4.4).

Фізико-хімічні властивості студенти вписують у табл. 4.

Таблиця 4.1

**Визначник мінеральних добрив**

| Зовнішній вигляд                                          | Розчинність у воді | Реакції              |                                         |                                                           | Добриво                               |
|-----------------------------------------------------------|--------------------|----------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------|
|                                                           |                    | з лугом (NaOH)       | з хлористим барієм (BaCl <sub>2</sub> ) | з азотнокислим сріблом (Ag <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> ) |                                       |
| Біла речовина у вигляді кристалів або гранул              | Добра              | Запах аміаку         | Змін немає                              | Змін немає                                                | <b>Аміачна селітра</b>                |
| Біла, сірувато-голуба або зеленувата кристалічна речовина | Добра              | Запах аміаку         | Білий осад                              | Те ж                                                      | <b>Сульфат амонію</b>                 |
| Біла або жовта кристалічна речовина                       | Добра              | Аміак не виділяється | Змін немає                              | Те ж                                                      | <b>Натрієва або кальцієва селітра</b> |
| Біла тонкокристалічна, гранульована речовина              | Добра              | Аміак не виділяється | Те ж                                    | Те ж                                                      | <b>Сечовина, карбамід</b>             |
| Біла або жовта кристалічна речовина                       | Добра              | Запах аміаку         | Те ж                                    | Білий осад                                                | <b>Хлористий амоній</b>               |
| Біла або сіра порошкоподібна гранульов. речовина          | Слабка             | Аміак не виділяється | Розчин сильно мутний                    | Пожовтіння осаду                                          | <b>Суперфосфат</b>                    |
| Темно-сірий землистий порошок                             | Не розчиняється    | Те ж                 | Змін немає                              | Жовтий осад                                               | <b>Фосфорне борошно</b>               |
| Тонкий білий або сіруватий порошок                        | Те ж               | Те ж                 | Біла муть                               | Те ж                                                      | <b>Преципітат</b>                     |
| Темно-сірий важкий порошок                                | Те ж               | Те ж                 | Змін немає                              | Те ж                                                      | <b>Томасшлак</b>                      |
| Біла кристалічна речовина                                 | Добра              | Те ж                 | Проявляється слабка муть                | Білий осад Хлористий калій                                | <b>Хлористий калій</b>                |

|                                              |                               |                          |                            |                                 |                      |
|----------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------------|----------------------|
| Сіра речовина з домішками                    | Добра                         | Аміак не виділяється     | Проявляється слабкою мутью | Білий осад                      | Калійна сіль         |
| Біла або кремова кристалічна речовина        | Те ж                          | Те ж                     | Білий осад                 | Змін немає                      | Сірчано-кислий калій |
| Темно-сіра кристалічна речовина              | Добре, але проявляється мутью | Те ж                     | Те ж                       | Проявляється мутью              | Калімагnezія         |
| Біла або сіра кристалічна речовина           | Добре                         | Запах аміаку             | Змін немає, слабкою мутью  | Появляється дрібний жовтий осад | Амофос               |
| Брудно-білий або сірий гранульований порошок | Повністю не розчиняється      | Те ж                     | Білий осад                 | Те ж                            | Нітрофоска           |
| Білий або жовтуватий порошок                 | Не розчиняється               | При капанні HCl – кипить | Змін немає                 | Змін немає                      | Вапно                |

Таблиця 4.3

### Фізико-хімічні властивості мінеральних добрив та їх використання

| № п/п                    | Добрива                   | Хімічна формула добрива                             | Вміст поживної речовини | Властивості: зовнішній вигляд, розчинність у воді, фізіологічна реакція, гігроскопічність та ін. | Норми, терміни, способи внесення |
|--------------------------|---------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| <b>I. Азотні добрива</b> |                           |                                                     |                         |                                                                                                  |                                  |
| 1                        | Натрієва селітра          | NaNO <sub>3</sub>                                   | 15 – 16 N<br>26 Na      |                                                                                                  |                                  |
| 2                        | Кальцієва селітра         | Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                   | 13 – 15                 |                                                                                                  |                                  |
| 3                        | Сульфат амонію            | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>     | 20,8 – 21               |                                                                                                  |                                  |
| 4                        | Хлористий амоній          | NH <sub>4</sub> Cl                                  | 24 – 25                 |                                                                                                  |                                  |
| 5                        | Аміачна селітра           | NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>                     | 34,5 – 35               |                                                                                                  |                                  |
| 6                        | Вапнякова аміачна селітра | NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> + CaCO <sub>3</sub> | 18 – 22                 |                                                                                                  |                                  |
| 7                        | Сечовина (карбамід)       | CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>                   | 46                      |                                                                                                  |                                  |
| 8                        | Безводний (рідкий аміак)  | NH <sub>3</sub>                                     | 82,3                    |                                                                                                  |                                  |

|                               |                                     |                                                                                                       |                                                                                                  |  |  |
|-------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--|--|
| 9                             | Аміак водний<br>(аміачна вода)      | $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$                                             | 20,5 – 18<br>18 – 20,5                                                                           |  |  |
| <b>II. Фосфорні добрива</b>   |                                     |                                                                                                       |                                                                                                  |  |  |
| 1                             | Суперфосфат<br>гранульований        | $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O} \times 2\text{CaSO}_4$                  | 19 – 21                                                                                          |  |  |
| 2                             | Суперфосфат<br>подвійний            | $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$                | 48 – 50                                                                                          |  |  |
| 3                             | Преципітат                          | $\text{CaHPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$                                                           | 38                                                                                               |  |  |
| 4                             | Томасшлак                           | $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaSiO}_3$ | 16 – 20                                                                                          |  |  |
| 5                             | Фосфоритне<br>борошно               | $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$                                                                          | 19 – 30                                                                                          |  |  |
| <b>III. Калійні добрива</b>   |                                     |                                                                                                       |                                                                                                  |  |  |
| 1                             | Хлористий калій                     | $\text{KCl}$                                                                                          | 57 – 60                                                                                          |  |  |
| 2                             | Сульфат калію                       | $\text{K}_2\text{SO}_4$                                                                               | 48 – 54                                                                                          |  |  |
| 3                             | Калійна змішана<br>сіль             | $(m\text{KCl} + n\text{NaCl}) + \text{KCl}$                                                           | $40\text{K}_2\text{O}$<br>$20 \text{Na}_2\text{O}$<br>$50 \text{Cl}$                             |  |  |
| 4                             | Каїніт природний                    | $\text{KCl} \times \text{MgSO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$                                          | $9,5 \text{K}_2\text{O}$<br>$20-25 \text{Na}_2\text{O}$<br>$6-7 \text{MgO}$<br>$32-35 \text{Cl}$ |  |  |
| 6                             | Калімагнезія                        | $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                                 | 28 – 30                                                                                          |  |  |
| 7                             | Концентрат<br>калійно-<br>магнісвий | $\text{K}_2\text{SO}_4 \times 2\text{MgSO}_4$                                                         | 18 – 20                                                                                          |  |  |
| <b>IV. Комплексні добрива</b> |                                     |                                                                                                       |                                                                                                  |  |  |
| 1                             | Амофос (МАФ)                        | $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$                                      | 11-13 N<br>44 – 52 $\text{P}_2\text{O}_5$                                                        |  |  |
| 2                             | Діамофос (ДАФ)                      | $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$                                      | 18 N<br>46 $\text{P}_2\text{O}_5$                                                                |  |  |
| 3                             | Калійна селітра                     | $\text{KNO}_3$                                                                                        | 13,8 N<br>46 $\text{K}_2\text{O}$                                                                |  |  |
| 4                             | Нітроамофос                         | $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$                                           | 16-25 N<br>20-24 $\text{P}_2\text{O}_5$                                                          |  |  |
| 5                             | Нітроамофоска                       | $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{KCl}$                                                   | 13-17 N<br>17-19 $\text{P}_2\text{O}_5$<br>17-19 $\text{K}_2\text{O}$                            |  |  |
| 6                             | Нітрофос                            | $\text{CaHPO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{CaSO}_4$    | 24 N<br>14 $\text{P}_2\text{O}_5$                                                                |  |  |
| 7                             | Нітрофоска                          | $\text{CaHPO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$                          | 11 N<br>10 $\text{P}_2\text{O}_5$<br>11 $\text{K}_2\text{O}$                                     |  |  |

|                           |                                                           |                                                                                                                        |                                                                       |  |  |
|---------------------------|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--|--|
|                           |                                                           | $\text{KNO}_3 \cdot \text{CaSO}_4$                                                                                     |                                                                       |  |  |
| 8                         | Карбоамофос<br>гранульований                              | $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$ або<br>$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$                           | 25-33 N<br>17-33 $\text{P}_2\text{O}_5$                               |  |  |
| 9                         | Карбоамофоска                                             | $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$ або<br>$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$                           | 17 N<br>17 $\text{P}_2\text{O}_5$<br>17 $\text{K}_2\text{O}$          |  |  |
| 10                        | Метафосфат<br>калію                                       | $\text{K}(\text{PO}_3)_n$                                                                                              | 57 $\text{P}_2\text{O}_5$<br>35 $\text{K}_2\text{O}$                  |  |  |
| 11                        | Рідкі комплексні<br>добрива<br>(РКД)                      | $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ або<br>$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{KCl}$ | 10-11 N<br>34-37 $\text{P}_2\text{O}_5$<br>10-15 $\text{K}_2\text{O}$ |  |  |
| <b>V. Вапняні добрива</b> |                                                           |                                                                                                                        |                                                                       |  |  |
| 1                         | Вапняне<br>борошно                                        | $\text{CaCO}_3$ або<br>$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$                                                             | 85-100                                                                |  |  |
| 2                         | Доломітове<br>борошно                                     | $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$                                                                                    | 85-98                                                                 |  |  |
| 3                         | Мергель                                                   | $\text{CaCO}_3$ інколи<br>$\text{MgCO}_3$                                                                              | 25-75                                                                 |  |  |
| 4                         | Крейда                                                    | $\text{CaCO}_3$                                                                                                        | 90-98                                                                 |  |  |
| 5                         | Палене вапно                                              | $\text{CaO}$                                                                                                           | 100                                                                   |  |  |
| 6                         | Гашене вапно                                              | $\text{Ca}(\text{OH})_2$                                                                                               | 75                                                                    |  |  |
| 7                         | Дефекат                                                   | $\text{CaCO}_3$ з дом.<br>$\text{Ca}(\text{OH})_2$                                                                     | до 75                                                                 |  |  |
| 8                         | Вапняковий туф                                            | $\text{CaCO}_3$                                                                                                        | 70-98                                                                 |  |  |
| <b>VI. Мікродобрива</b>   |                                                           |                                                                                                                        |                                                                       |  |  |
| 1                         | Борна кислота                                             | $\text{H}_3\text{BO}_3$                                                                                                | 17,1-17,3                                                             |  |  |
| 2                         | Бор-магнієве<br>добриво                                   | $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{MgO}$                                                                               | 2-3 B<br>14 Mg                                                        |  |  |
| 3                         | Борнодатолітове<br>борошно                                | $\text{H}_3\text{BO}_3$                                                                                                | 1,5-3,0                                                               |  |  |
| 4                         | Бура                                                      | $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$                                                           | 11                                                                    |  |  |
| 5                         | Молибдат амонію                                           | $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$                                                    | 50                                                                    |  |  |
| 6                         | Сульфат міді<br>(мідний купорос)                          | $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$                                                                             | 23-24                                                                 |  |  |
| 7                         | Сульфат мар-<br>ганцю (сірчано-<br>кислий марга-<br>нець) | $\text{MnSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$                                                                             | 32,5                                                                  |  |  |
| 8                         | Марганізований<br>гранульований<br>суперфосфат            | Суперфосфат +<br>$\text{MnSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$                                                            | 1,5 – 2                                                               |  |  |
| 9                         | Сульфат цинку                                             | $\text{ZnSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$                                                                             | 21 – 22                                                               |  |  |

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №2

**Тема:** Відбір проб мінеральних добрив для аналізу.

**Мета:** Навчитись відбирати проби мінеральних добрив за загальноприйнятими методиками до проведення аналізу.

**Завдання:** Відібрати проби мінеральних добрив з мішків.

Проби добрив для аналізу відбирають при їх транспортуванні, розвантаженні та зберіганні. Під час розвантаження добрив відбирають проби з конвеєра через однакові проміжки часу вручну або механічним пробовідбирачем. Відібрані проби перемішують і усереднюють. Усереднення проби проводять на рівній поверхні послідовним квартуванням або за допомогою ділильника типу ДМП-2. Середню пробу добрива масою 1-2,5 кг упаковують, маркують, вказують назву добрива, завод або об'єднання, номер партії, сорт, марку, стандарт або технічні умови добування, дату відбирання проби і прізвище того, хто її відбирав.

З вагонів загального призначення проби добрив відбирають совком у два прийоми: перший - після вивантаження добрив від дверей, другий - після вивантаження половини добрив. Відбирають по три проби з верхнього, нижнього горизонтів лівого й правого боку насипу. Всього відбирають 36 проб, які об'єднують в загальну, перемішують і усереднюють, як було описано раніше.

Проби з автомашин і причепів відбирають ручним пробовідбирачем. Маса разової проби має бути не менш, як 200 г. Проби об'єднують в загальну, перемішують і усереднюють.

Якщо добрива зберігають насипом до 60 т, то проби відбирають ручним пробовідбирачем з глибини не менш, як 30 см від поверхні по всій висоті насипу двох протилежних твірних. Відстань між місцями відбору 20-25 см. на відстані 50 см від вершини і основи проби не відбирають. Разові проби об'єднують, перемішують і усереднюють.

З мішків проби відбирають щільним пробовідбирачем, який занурюють на  $\frac{3}{4}$  довжини мішка і по двох діагоналях відбирають разову пробу з мішка не менш, як 200 г. Разові проби об'єднують у загальну, перемішують і усереднюють.

Для характеристики твердих мінеральних добрив велике значення мають фізико-хімічні, механічні й товарні властивості, які впливають значною мірою на умови їх

виробництва, зберігання, транспортування і застосування: гігроскопічність, злежуваність, гранулометричний (фракційний) склад, міцності гранул, вологоємкість, щільність, однорідність суміші (сегрегація), розсіюваність.

### **Питання для самоконтролю**

1. Для чого і коли відбирають проби мінеральних добрив?
2. Техніка відбору зразків ґрунту з вагонів, автомашин, мішків?

### ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

**Тема:** Визначення вологості добрив методом висушування в сушильній шафі.

**Мета:** Навчитись визначати вміст вологи в мінеральних добривах шляхом висушування їх в сушильній шафі.

**Завдання:** Визначити вміст гігроскопічної вологи в мінеральних добривах.

Суть методу полягає у висушуванні добрива до постійної маси. Вміст вологи (X) обчислюють не на абсолютно суху речовину, а на масу добрива в тому стані, в якому було взяте для аналізу.

#### Хід роботи

2-5 г добрива переносять у пронумерований і попередньо висушений до сталої маси бюкс і зважують з похибкою не більш, як 0,0002г. Бюкс з добривом і знятою кришкою ставлять у термостат і висушують протягом 3 год. Температура висушування повинна бути: для сечовини і складних добрив 65-70°C, для подвійного суперфосфату і змішаних добрив 75-80°C, для суперфосфату простого, калію хлористого, калію сірчаноокислого, 40%-ї калійної солі змішаної - 100-105°C. Аміачну селітру висушують протягом 3 год. при температурі 100-105°C. Наважку калімагnezії і калійно-магнієвого концентрату змішують з подвійною кількістю карбонату натрію, зверху накривають тонким шаром карбонату натрію і знову зважують. Висушують при температурі 200-205°C протягом 3 год.

Сульфат амонію висушують протягом 10 хв. за температури 150-160°C охолоджують 5 хв. в ексікаторі і зважують. Після висушування добрива бюкс закривають кришкою, охолоджують в ексікаторі 30 хв. і зважують.

Вміст води (X) обчислюють за формулою, (%):

$$X = \frac{(m - m_1) \times 100}{m_2},$$

де m - маса добрива з бюксом до висушування, г;

m<sub>1</sub> - маса добрива з бюксом після висушування, г;

m<sub>2</sub> - маса наважки добрива до висушування, г;

*Повторність визначення триразова для сечовини, для інших добрив – дворазова.*

### **Питання для самоконтролю**

1. В чому полягає суть методу визначення вмісту гігроскопічної вологи в мінеральних добривах?
2. Хід виконання завдання?
3. Яка температура висушування повинна бути для сечовини, складних добрив, подвійного суперфосфату, хлористого калію, калію сірчаноокислого, калійної солі, аміачної селітри?
4. Яка температура висушування для калімагnezії і калійно-магнієвого концентрату?

## ЛІТЕРАТУРА

1. Агрохімія: Підручник / Ч.1. Теоретичні основи формування врожаю // [М.Й Шевчук, С.І.Веремеєнко, В.І.Лопушняк]; за ред..М.Й.Шевчука. – Луцьк: Надстир'я, 2012. – 196с.
2. Агрохімія: Підручник / Ч.2. Добрива та їх вплив на біопродуктивність ґрунту // [М.Й Шевчук, С.І.Веремеєнко, В.І.Лопушняк]; за ред..М.Й.Шевчука. – Луцьк: Надстир'я, 2012. – 440с.
3. Агрохімія: Підручник / І.М.Карасюк, О.М.Геркіял, Г.М.Господаренко та ін..- К.: Вища школа, 1995. - 471с.
4. Лісовал А.П. Агрохімія. Лабораторний практикум / А.П.Лісовал, У.М.Давиденко, Б.М.Мойсеєнко. - К.: Вища школа, 1994.- 335с.
5. Лісовал А.П. Методи агрохімічних досліджень / А.П.Лісовал. - К., 2001.- 247 с.
6. Головков Б.Ю., Ломакин А.Г., Рейбман Л.А. Калий в прошлом, настоящем и будущем. – СПб.: „НП-Принт”, 2001. – 180 с.
7. Хабер М.В., Костів І.Ю. Калійні добрива. Стан і перспективи розвитку виробництва в Україні // Хімічна промисловість України. – 2004. – № 6. – С. 5-8.
8. Шехунова С.Б., Данишурка Н.А. Калійна сіль і фосфорні руди: Сировинна база і стан використання калійних та фосфатних добрив (Світовий огляд) // Матеріали міжвідомчої наук.-техн. конф. – Київ. – 2004. – С.85-88.
9. Методы анализа рассолов и солей / Под ред. Ю.В. Морачевского, Е.М. Петровой. – М.: Химия, 1965. – 403 с.
10. Рынок фосфор- и калийсодержащих удобрений в СНГ // Химкурьер. – 2002. – № 5. – С. 28-33.
11. Статистика – Калийные удобрения // Хим-Эксперт Удобрения. – 2006. – № 3. – С. 67-69.
12. Повх І.В., Повх Т.І. Кон'юктура світового ринку сировини для виробництва міндобрив // Хімічна промисловість України. – 1998. – № 1. – С. 3.

13. Міщенко О. П. Сучасний стан мінерально-сировинної бази калійних солей на території ділянок ДП “Західукргеологія” // Матеріали міжвідомчої наук.-техн. конф. – Київ. – 2004. – С.139-143.
14. Петербургский А.В., Смирнов А.П. Минеральные удобрения. – М.: Росагропромиздат, 1989. – С. 34-35.
15. Srinivasa Rao. Ch. and Khera M. S. Consequenses of potassium depletion under intensive cropping // Better crops. – 1995. – Vol. 79. – S. 24-27.
16. Kershberger M., Richter D. Neue Versorgungsstufen (VST) für den pflanzenverfügbaren K-Gehalt (DL-Methode) auf Qckerboden (new supply classes for plant available K in arable soils) // Richtlinie der Dungung 11. – 1998. – S. 14-18.
17. Статистика – Калийные удобрения // Хим-Эксперт Удобрения. – 2006. – № 1. – С. 63-66
18. Недал Хуссен Мусалм Аль - Хасанат. Перспективи застосування мінеральних добрив, капсульованих плівкою на основі дисперсних природних мінералів / Недал Хуссен Мусалм Аль - Хасанат, М.С. Мальований, О.А. Нагурський // Сільський господар. – 2010. – №1-2. – С. 4 – 6.
19. Нечаев Ю.А., Хрущов Д.П., Данишурка Н.А. Оценка и перспективы внедрения метода подземного выщелачивания для разработки калийных залежей Предкарпатья // Матеріали міжвідомчої наук.-техн. конф. – Київ. – 2004. – С.125-129.
20. Иванов А.А. Минеральные соли в недрах Земли. – М.: Недра, 1973. – 80 с.
21. Лунькова Ю.Н., Хабер Н.В. Производство концентрированных калийных удобрений из полиминеральных руд. – К.: Техника, 1980. – 158 с.
22. Кашкаров О.Д., Соколов И.Д. Технология калийных удобрений. – Л.: Химия, 1987. – 248 с.
23. Здановский А.Б. Галургия. – Л.: Химия, 1972. – 528 с.
24. Ходькова С.В. Лангбейнит Предкарпатья и его парагенезисы // Литология и полезные ископаемые. – 1968. – № 6. – С. 73-85.

25. Месторождения калийных солей СРСР. Методы их поисков и разведки. / Под ред. В. И. Раевского и М. П. Фивегаж. – Л.: Недра, 1978. – 344 с.
26. Грабовенко В.А. Производство безхлорных калийных удобрений. – Л.: Химия, 1980. – 256 с.
27. Иванов А.А., Воронова М.Л. Галогенные формации. – М.: Недра, 1972. – 328 с.
28. Лобанова В.В. Вопросы петрографии калийных залежей Восточного Предкарпатья // Материалы изучения районов современного ископаемого соленакопления. – Вып. 32. – Л.: Госхимиздат. – 1976. – С.164 – 214.
29. Яржемский Я.Я. Калийные и калиеносные галогенные породы. – Новосибирск: Наука, 1976. – 136 с.