

## ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФАТА КАЛИЯ ПУТЕМ КОНВЕРСИИ ФОСФОГИПСА И ХЛОРИДА КАЛИЯ В АММИАЧНОМ РАСТВОРЕ

© И. И. Гончарик, З. А. Готто\*, А. Л. Навныко, Н. В. Колбун

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,  
220072, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Сурганова, д. 9/1

\* E-mail: zima.gotto@bk.ru

Поступила в Редакцию 16 июля 2019 г.

После доработки 19 ноября 2019 г.

Принята к публикации 14 декабря 2019 г.

*Исследована возможность получения сульфата калия путем конверсии сульфата кальция (фосфогипса) и хлорида калия в аммиачном растворе. Определены оптимальные условия проведения данного процесса при различных концентрациях раствора аммиака. При использовании 25%-ного раствора  $\text{NH}_3$  время перемешивания составляет 30–60 мин, норма расхода  $\text{KCl}$  — 160% от стехиометрии. При использовании 40%-ного раствора аммиака время перемешивания практически не влияет на конверсию, а норма расхода  $\text{KCl}$  составляет только 120% от стехиометрии. Температура конверсии в обоих случаях должна составлять 15–20°C, массовое соотношение гипса и аммиака — 1:(3–5).*

Ключевые слова: конверсия; фосфогипс; хлорид калия; аммиачный раствор

DOI: 10.31857/S0044461820030056

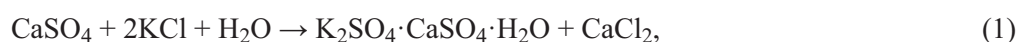
Основным калийным удобрением в сельском хозяйстве является хлористый калий. Однако внесение хлорсодержащего удобрения под хлорофобные культуры (такие как картофель, свекла, цитрусовые и т. д.) ограничено, а иногда и недопустимо. В настоящее время выпуск бесхлорных удобрений ограничен — только 10% от всего выпуска калийных удобрений. Наибольшим спросом для хлорофобных культур пользуется сульфат калия. Одним из перспективных путей его получения является конверсия хлорида калия сульфатами натрия, магния, железа, кальция [1]. Из указанных солей наибольший интерес представляет сульфат кальция, который является широко распространенным минералом в земной коре, а также отходом при производстве фосфорных удобрений в виде фосфогипса [2].

Известны способы переработки фосфогипса на бесхлорные калийные удобрения путем конверсии его с карбонатом калия [3] или хлоридом калия как прямой конверсией [4], так и через сульфат аммония [5]. Наибольший практический интерес представляет прямая конверсия фосфогипса

и  $\text{KCl}$  с получением сульфата калия или сингенита ( $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

В основе процесса конверсии хлорида калия и сульфата кальция лежит растворимость солей в системе  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}||\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ . Литературные данные физико-химического исследования этой системы при различных температурах показывают, что основную часть диаграммы, отражающую взаимную растворимость солей данной системы, занимает поле кристаллизации гипса, тогда как поле кристаллизации сульфата калия ничтожно мало. Следовательно, прямая конверсия между гипсом и хлористым калием в водной среде с получением сульфата калия практически невозможна.

Однако в растворе с добавками некоторых органических жидкостей (ацетон, изопропиловый спирт и др.), а также и азотсодержащих веществ (мочевина, моно-, ди-, триэтаноламин) [4] наблюдается существенное изменение растворимости сульфатов, заключающееся в уменьшении растворимости  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и увеличении  $\text{CaSO}_4$ . Тогда взаимодействие  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{KCl}$  возможно по реакциям



С целью интенсификации данного процесса предложено также проводить конверсию этих солей в водно-аммиачном растворе [6, 7]. Однако четкие рекомендации по условиям процесса взаимодействия фосфогипса и KCl с целью получения сульфата калия отсутствуют. Так, в работе [6] показана возможность получения  $K_2SO_4$ , а в [7] — только сингенита.

Для понимания механизма процесса, происходящего при проведении конверсии фосфогипса и KCl в аммиачном растворе, нами рассмотрена диаграмма растворимости солей в системе  $K^+$ ,  $Ca^{2+}||Cl^-, SO_4^{2-}-NH_3-H_2O$ , тем более что она изучена в широком интервале как температур, так и концентраций аммиака в системе. Показано, что поле кристаллизации сульфата калия значительно больше, чем в водной системе без аммиака [7]. Эти данные свидетельствуют о перспективности получения сульфата калия конверсией гипса с хлоридом калия в водно-аммиачных растворах.

Реакция обменного взаимодействия гипса с хлоридом калия обратима, поэтому степень превращения исходных соединений в сульфат калия зависит от температуры, времени перемешивания, концентрации водно-аммиачного раствора, нормы расхода KCl от стехиометрии.

Целью данной работы явилось изучение конверсии фосфогипса, полученного в виде отхода при производстве фосфорной кислоты, хлоридом калия по реакции (2) в присутствии 25 и 40%-ных растворов аммиачной воды.

### Экспериментальная часть

Для исследований использовали фосфогипс следующего состава (в пересчете на сухое вещество, мас%): CaO — 32.13,  $SO_4$  — 55.04,  $P_2O_5$  — 0.6, F — 0.5,  $SiO_2$  — 0.2, предварительно высушенный на воздухе до влажности около 21%. Квалификация KCl — х.ч. по ГОСТ 4234–77, 25%-ного аммиака — ч.д.а. по ГОСТ 3760–79, изм. 1, 2. Аммиак 40%-ной концен-

трации получали насыщением 25%-ного раствора аммиака газообразным аммиаком.

Конверсию фосфогипса с хлоридом калия в аммиачном растворе проводили следующим образом. В колбу, снабженную гидрозатвором, что необходимо во избежание потерь аммиака, вводили фосфогипс, KCl и добавляли аммиачный раствор. Затем суспензию после интенсивного перемешивания на магнитной мешалке фильтровали и после сушки твердой фазы исследовали составы твердой и жидкой фаз на ионы  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  по известным методикам, а также содержание аммиака в жидкой фазе. Ион  $SO_4^{2-}$  определяли комплексонометрическим и гравиметрическим методами,  $K^+$  — пламенно-фотометрическим,  $Ca^{2+}$  — комплексонометрическим титрованием трилоном Б,  $Cl^-$  — методом прямого титрования раствором  $AgNO_3$  в присутствии  $K_2CrO_4$  в твердой фазе, а пробы жидкой фазы предварительно доводили азотной кислотой до нейтральной среды. Содержание аммиака в фильтрате определяли по ГОСТ 3760–79 «Реактивы. Аммиак водный. Технические условия». В таблицах представлены составы твердых фаз без учета солей, внесенных жидкой фазой.

### Обсуждение результатов

Для определения оптимальных условий проведения данного процесса изучено влияние нормы расхода KCl, времени перемешивания, температуры, количества аммиака на процесс получения  $K_2SO_4$  путем конверсии KCl и  $CaSO_4$  в 25%-ном аммиачном растворе.

В результате исследований установлено (табл. 1, рис. 1), что увеличение нормы расхода KCl от стехиометрии оказывает положительное действие на данный процесс, которое выражается повышенным содержанием  $K_2SO_4$  в конечном продукте. Так, при стехиометрическом соотношении  $CaSO_4$  и KCl минералогический состав твердой фазы содержит 73.41% сингенита и 24.98%  $K_2SO_4$ . При увеличении расхода KCl до

Таблица 1

Влияние нормы расхода KCl от стехиометрии на качественно-количественные показатели конверсии KCl и фосфогипса (время перемешивания 40 мин, массовое соотношение гипса и аммиака 1:4)

Норма расхода KCl от стехиометрии, мас%	Солевой состав твердой фазы, мас%			Минералогический состав твердой фазы, мас%			
	KCl	$CaSO_4$	$K_2SO_4$	KCl	сингенит	$CaSO_4$	$K_2SO_4$
100	0	30.13	63.93	0	73.41	—	24.98
140	2.79	10.52	87.28	2.79	24.12	—	74.48
160	1.07	5.42	93.10	1.07	—	5.42	93.10
176	0.60	4.87	93.22	0.60	—	4.87	93.22

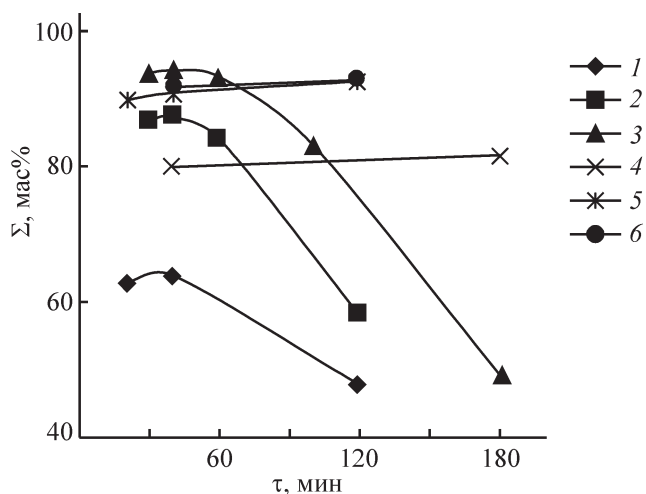


Рис. 1. Влияние времени перемешивания на содержание сульфата калия в готовом продукте при различных нормах расхода KCl от стехиометрии и концентрации аммиака.

В 25%-ном растворе аммиака: 1 — стехиометрическая норма KCl, 2 — 140% KCl от стехиометрии, 3 — 160% KCl от стехиометрии.

В 40%-ном растворе аммиака: 4 — стехиометрическая норма KCl, 5 — 120% KCl от стехиометрии, 6 — 160% KCl от стехиометрии.

140% от стехиометрии в твердой фазе повышается содержание  $K_2SO_4$  до 74.48%, а сингенита уменьшается до 24.12%. При норме расхода KCl, равной 160% от стехиометрии, твердая фаза содержит около 93.10%  $K_2SO_4$  и небольшое количество  $CaSO_4$  (около 5.42%), что доказано как химическим, так и рентгенофазовым методами исследований (рис. 2 а, б).

На диаграмме  $K^+, Ca^{2+} || Cl^-, SO_4^{2-} - NH_3 - H_2O$  (рис. 3) в 25%-ном аммиачном растворе по составам

твердой и жидкой фаз, полученных при конверсии солей, построили лучи кристаллизации, используя расходы KCl, равные стехиометрической норме (луч AE) и 160% от стехиометрической нормы (луч CD). Следует отметить, что луч AE проходит через точку O, подтверждающий стехиометрическую норму компонентов, а луч CD — через точку  $O_1$ , подтверждающий 160%-ный избыток KCl от стехиометрии. В первом случае состав твердой фазы находится в области кристаллизации сингенита, во втором — в области кристаллизации сульфата калия, что соответствует полученным экспериментальным данным.

Влияние времени перемешивания на содержание  $K_2SO_4$  в готовом продукте при всех нормах расхода KCl в 25%-ном растворе аммиака носит экстремальный характер с максимумом при времени перемешивания 30–60 мин (рис. 1, кривые 1–3). Появление максимума на рисунке объясняется тем, что данная реакция является обратимой, поэтому после определенного времени перемешивания данный процесс проходит в обратном направлении, в результате чего в твердой фазе содержание сульфата калия уменьшается, а содержание сингенита растет. Поэтому все последующие опыты проводили при норме расхода KCl 160% от стехиометрии и времени перемешивания 40 мин.

Важным показателем при проведении конверсии между KCl и фосфогипсом является температура. Как известно, повышение температуры при прочих равных условиях ускоряет химический процесс, понижает вязкость среды, что должно приводить к ускорению столкновений молекул реагирующих веществ.

Однако проведение конверсии  $CaSO_4$  и KCl при высоких температурах нежелательно по нескольким

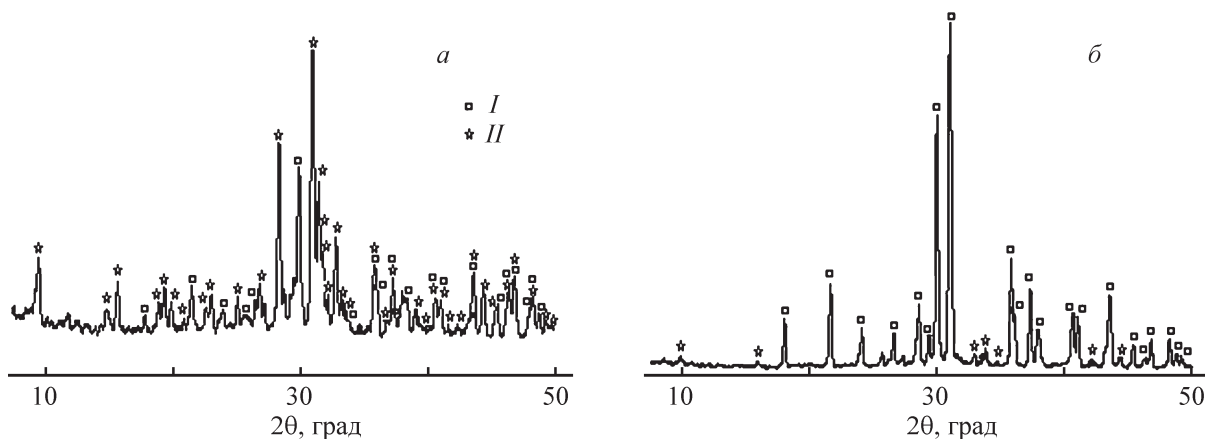


Рис. 2. Рентгенограммы полученных твердых фаз.

I —  $K_2SO_4$  (арканит), II —  $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$  (сингенит).

а — стехиометрическая норма KCl, б — 160% KCl от стехиометрии.

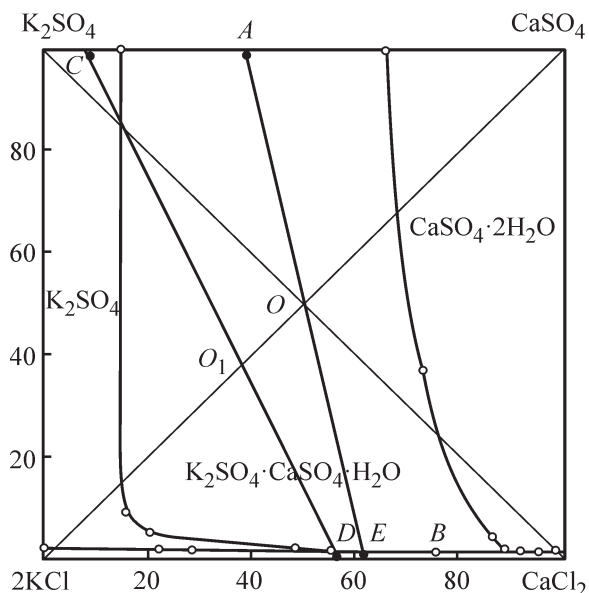


Рис. 3. Изотерма растворимости солей.  
Система  $K^+$ ,  $Ca^{2+}||Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}-NH_3-H_2O$  при  $25^\circ C$   
в 25%-ном  $NH_3$ .

причинам: во-первых, как было показано ранее [4], повышение температуры отрицательно сказывается на реакции обмена между  $CaSO_4$  и  $KCl$  в связи с понижением растворимости ангидрита, во-вторых, растворение  $KCl$  в воде и взаимодействие  $CaSO_4$  с  $KCl$  — эндотермические процессы, которые сопровождаются поглощением тепла из окружающей среды, в результате чего происходит охлаждение системы до  $14^\circ C$ , что может также влиять на ход данной реакции;

в-третьих, повышение температуры способствует понижению растворимости аммиака в воде. Так, если при  $0^\circ C$  максимальное содержание  $NH_3$  в воде составляет 46.7%, то при  $50^\circ C$  падает до 18.6% при парциальном давлении 760 мм рт. ст.

На основании вышеописанного изучена конверсия солей  $CaSO_4$  и  $KCl$  в 25%-ном аммиачном растворе при температурах от 0 до  $30^\circ C$ . Исследования проводили при норме расхода  $KCl$  от стехиометрии 160% и времени перемешивания 40 мин. Как и следовало ожидать, повышение температуры привело к уменьшению содержания  $K_2SO_4$  в твердой фазе (табл. 2). Так, если при  $0^\circ C$  концентрация  $K_2SO_4$  в твердой фазе достигает 93–94%, то уже при 20 и  $30^\circ C$  этот показатель падает до 89.14 и 66.49% соответственно. На основании химического и рентгенофазового анализа в последнем случае ( $30^\circ C$ ) четко фиксируется в твердой фазе наряду с  $K_2SO_4$  также и сингенит. Резкое ухудшение качества готового продукта при этой температуре является следствием обратимости данной реакции, что и привело к переходу  $K_2SO_4$  в сингенит. В случае перемешивания в течение 20 мин при этой температуре образование сингенита не обнаружено. Содержание  $K_2SO_4$  составило 90.33%, т. е. обратная реакция не наблюдалась. При анализе полученных результатов установлено, что при  $0^\circ C$  содержание  $K_2SO_4$  достигло наибольшего значения 93–94%. Однако прирост этого показателя вряд ли оправдывает энергоэкономические затраты при проведении конверсии при  $0^\circ C$  по сравнению с осуществлением процесса при более высоких темпе-

Таблица 2

Влияние температуры на качественно-количественные показатели, полученные при конверсии  $KCl$  и  $CaSO_4$  в 25%-ном аммиачном растворе (массовое соотношение фосфогипса и аммиака 1:4, норма расхода  $KCl$  от стехиометрии 160%)

Температура, $^\circ C$	Время перемешивания, мин	Содержание $NH_3$ в растворе, мас%		Ионный состав твердой фазы, мас%				Солевой состав твердой фазы, мас%		
		до фильтрации	после фильтрации	$K^+$	$Ca^{2+}$	$Cl^-$	$SO_4^{2-}$	$KCl$	$CaSO_4$	$K_2SO_4$
0	40	24.70	21.02	41.77	1.57	0.34	54.62	0.72	5.35	92.23
0	40	24.45	20.66	43.41	1.50	0.34	56.45	0.72	5.08	95.91
15	40	23.19	20.69	42.23	1.49	0.31	55.02	0.66	5.07	93.33
15	20	24.80	21.69	41.19	1.86	0.43	54.48	0.89	6.32	90.73
20	40	24.33	20.75	40.42	1.61	0.38	53.00	0.79	5.46	89.14
20	20	—	—	41.15	2.37	0.42	55.64	0.89	8.03	90.64
25	40	24.03	20.98	39.58	2.65	0	54.94	—	8.98	88.14
30	40	22.60	13.58	31.71	6.76	1.70	52.85	3.56	22.95	66.49
30	20	23.97	18.78	41.04	2.71	0.45	56.34	0.95	9.25	90.33

ратурах — 15–20°C. Также проведение конверсии при низкой температуре требует сложного нестандартного оборудования. Таким образом, оптимальной температурой для проведения данного процесса необходимо считать 15–20°C, при которой концентрация  $K_2SO_4$  в твердой фазе достигает около 93–91%.

Важным показателем при проведении конверсии KCl и фосфогипса является количество введенного аммиака в реакционную фазу, которое выражается массовым соотношением количеств фосфогипса и аммиака. Опыты проводили, используя 25%-ный аммиачный раствор, при 160%-ном избытке KCl от стехиометрии и времени перемешивания 40 мин. Для исследований использовали различные массовые соотношения гипса и аммиака 1:(2–8).

На основании проведенных исследований было установлено (табл. 3), что увеличение концентрации аммиака в реакционной среде повышает содержание  $K_2SO_4$  в готовом продукте. Так, если при массовом соотношении фосфогипса и аммиака 1:2 содержание  $K_2SO_4$  в твердой фазе составило 85.43%, то при их соотношениях, равных 1:3, 1:4 и 1:5, этот показатель повышается до 92.7, 93.27 и 93.8% соответственно, а при дальнейшем его увеличении до 1:8 наблюдается некоторое понижение содержания  $K_2SO_4$  в готовом продукте до 91.90%. Вероятно, это можно объяснить сильным разбавлением данной системы, вызывающим растворение  $K_2SO_4$ .

В результате исследований также установлено, что при всех расходах аммиачной воды полученная суспензия обладает высокой скоростью фильтрации. Однако повышение расхода аммиачной воды сопро-

вождается понижением концентрации солей в жидкой фазе, что в итоге отрицательно скажется на эффективности данного процесса, так как необходимо будет в дальнейшем упаривать большое количество воды. Так, при массовом соотношении фосфогипса и аммиака 1:2 сумма солей в жидкой фазе составляет 14.10%, в том числе содержание KCl,  $CaCl_2$  — 6.92 и 7.03% соответственно. При массовых соотношениях 1:3, 1:4 и 1:5 суммы солей в твердой фазе составляют 9.80, 8.64 и 6.06% соответственно, а при 1:8 — только 3.92% (табл. 3). На основании вышепредставленного оптимальное массовое соотношение фосфогипса и аммиака будет равно 1:(3–5), при этом содержание  $K_2SO_4$  в твердой фазе достигает 92.70–93.87%.

Представленные результаты исследований показывают возможность проведения конверсии KCl и фосфогипса в 25%-ном растворе аммиака, однако в литературе система  $K^+$ ,  $Ca^{2+}||Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}-NH_3-H_2O$  изучена и в присутствии 40%-ного раствора аммиака [8]. При сравнении изотерм растворимости солей в системах, содержащих в растворе 25 и 40% аммиака, четко видно, что поле кристаллизации  $K_2SO_4$  в 40%-ном растворе значительно больше, чем в 25%-ном растворе. Поэтому представляет интерес изучить влияние 40%-ного раствора аммиака на данную конверсию при различном времени перемешивания и количественном соотношении исходных компонентов.

В результате исследований установлено, что и в этом случае увеличение нормы расхода KCl от стехиометрии оказывает положительное действие на данный процесс. Так, если при стехиометрическом соотношении KCl и фосфогипса в 40%-ном растворе

Таблица 3

Влияние массового соотношения фосфогипса и аммиака на результаты конверсии (расход KCl 160% от стехиометрии, концентрация аммиака 25%)

Время перемешивания, мин	Фосфогипс:NH <sub>3</sub>	Фаза	Ионный состав, мас%				Солевой состав, мас%				Сумма, мас%
			K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	KCl	CaCl <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
40	1:2	Жидкая	3.63	2.56	7.74	0.11	6.92	7.03	0.15		14.1
		Твердая	41.64	1.40	0.14	54.30	0.29	—	4.73	85.43	
40	1:3	Жидкая	2.54	1.79	5.44	0.03	4.84	4.92	0.04		9.8
		Твердая	42.51	1.72	0.48	55.69	1.01	—	5.84	92.7	
40	1:4	Жидкая	2.07	1.40	4.32	0.03	3.95	4.74	0.05		8.74
		Твердая	42.30	1.68	0.40	55.67	0.84	—	5.72	93.27	
30	1:5	Жидкая	1.61	1.07	3.68	0.02	3.07	2.96	0.03		6.06
		Твердая	42.42	1.83	0.27	55.85	0.58	—	6.22	93.87	
40	1:8	Жидкая	1.01	0.72	2.16	0.04	1.92	1.95	0.05		3.92
		Твердая	41.31	2.22	0.34	56.06	0.73	—	7.54	91.19	

аммиака твердая фаза содержит 81.66%  $K_2SO_4$ , то при 110 и 120%-ном избытке  $KCl$  от стехиометрии этот показатель повышается до 90.32 и 91.67% соответственно (время перемешивания 2 ч). Дальнейшее повышение избытка  $KCl$  от стехиометрии до 160% не оказало существенного влияния на содержание  $K_2SO_4$  в твердой фазе (рис. 2, кривые 4–6). При данной концентрации аммиака для получения максимального содержания  $K_2SO_4$  в готовом продукте (около 92%) необходимо создать только 120%-ный избыток  $KCl$  от стехиометрии, тогда как в случае использования 25%-ного раствора аммиака такое содержание  $K_2SO_4$  в твердой фазе достигается только при 160%-ном избытке  $KCl$ .

При использовании 40%-ного раствора аммиака увеличение времени перемешивания не ухудшает качественно-количественные показатели взаимодействия  $KCl$  и фосфогипса, а наблюдается некоторое повышение содержания  $K_2SO_4$  в твердой фазе (рис. 1). Так, при времени перемешивания 20 мин содержание  $K_2SO_4$  в твердой фазе составило 89.77%, а при времени перемешивания 2 ч — 92.54%. Даже при 160%-ном избытке  $KCl$  от стехиометрии и перемешивании 40 и 120 мин этот показатель составил 91.71 и 92.72% соответственно. Это свидетельствует о том, что использование 40%-ного раствора аммиака в данной системе не вызывает перехода сульфата калия в сингенит и гипс, характерного для системы с 25%-ным раствором аммиака.

Таким образом, нами показана возможность получения  $K_2SO_4$  при взаимодействии  $KCl$  и фосфогипса с использованием как 25%-ного, так и 40%-ного раствора аммиака. Содержание  $K_2SO_4$  в готовом продукте 92–93%.

### Выводы

Проведенные исследования конверсии гипса хлористым калием в водно-аммиачном растворе с исходной концентрацией 25%  $NH_3$  доказывают возможность технического осуществления получения  $K_2SO_4$  и позволяют выбрать оптимальные параметры конверсии: температура 15–20°C, время перемешивания 30–60 мин, 160%-ный избыток  $KCl$  от стехиометрии, массовое соотношение гипса и аммиака 1:(3–5). При использовании 40%-ного раствора время перемешивания практически не влияет на конверсию, а норму расхода  $KCl$  в этом случае можно снизить до 120%-ного избытка от стехиоме-

три. Представленные режимы обеспечат содержание  $K_2SO_4$  в готовом продукте 91–93%.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

Гончарик Инна Иосифовна, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9843-9529>

Готто Земфира Акифовна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1840-134X>

Навныко Анна Леонидовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2216-436X>

Колбун Наталья Васильевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7202-8051>

### Список литературы

- [1] Букша Ю. В., Основа Г. В., Сафрыгин Ю. С. Конверсионные способы получения сульфата калия // Горн. журн. 2007. № 8. С. 83–85.
- [2] Юценко И. С. Характеристика насыпного грунта (фосфогипс) // Геол., геоэкол. и ресурс. потенц. Урала и сопредел. терр. 2017. № 5. С. 99–102.
- [3] Пат. UA 93253 (опубл. 2014). Спосіб переробки фосфогіпсу в комплексне добриво з використанням напівпродукту виробництва екстракційної фосфатної кислоти.
- [4] Гончарик И. И., Шевчук В. В., Кудина О. А., Можейко Ф. Ф. Получение сульфата калия взаимодействием хлорида калия и сульфата кальция // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2017. № 3. С. 98–103.
- [5] Гончарик И. И., Можейко Ф. Ф., Пинаев Г. Ф., Кудина О. А. Получение бесхлорных калийных удобрений // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2010. № 4. С. 118–123.
- [6] Samir I. Abu-Eishah, Ali A. Bani-Kananeh, Mamdouh A. Allawzi  $K_2SO_4$  production via the double decomposition reaction of  $KCl$  and phosphogypsum // Chem. Eng. J. 2000. V. 76. N 3. P. 197–207. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(99\)00158-8](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(99)00158-8)
- [7] Сафрыгин Ю. С., Букша Ф. В., Паскина А. В., Копылев Б. А. Исследование условий конверсионного получения сингенита в системе  $K^+$ ,  $Ca^{2+}||Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}-NH_3-H_2O$  при 25°C // ЖПХ. 1986. № 2. С. 245–251.
- [8] Симотюк Н. П., Соколов И. Д., Дрогомирецький П. В. Изучение растворимости в системе  $K^+$ ,  $Ca^{2+}||Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}-H_2O$  при 0° С в 40%-ном водно-аммиачном растворе // ЖПХ. 1978. № 7. С. 1539–1542.