

Т.В. Перекупко, М.Ф. Кошлай, І.Є. Максимович, К.І. Блажівський
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА КІНЕТИКУ РОЗЧИНЕННЯ ЛАНГБЕЙНІТОВОГО КОНЦЕНТРАТУ У РОЗЧИНІ ХЛОРИДНОЇ КИСЛОТИ

© Перекупко Т.В., Кошлай М.Ф., Максимович І.Є., Блажівський К.І., 2007

Досліджено процес розчинення лангбейнітового концентрату у 15%-му водному розчині хлоридної кислоти в температурних межах 293–323 К. Підтверджено, що процес у середовищі хлоридної кислоти відбувається в дифузійній області. Визначено основні кінетичні показники цього процесу, а саме: константи швидкості, температурний коефіцієнт, енергію активації процесу.

In this work the process of dissolution of langbeinite concentrate in the water solutions of hydrochloric acid with content 15% HCl within the temperature limits 293–323 K has been investigated. It is proved, that dissolution in the hydrochloric acid medium has character of forced diffusion. The basic kinetic indices of this process such as the rate constants, the temperature coefficient and the activation energy are determined.

Одним із способів, які дають можливість переробляти полімінеральні калійні руди Прикарпаття з високим вмістом у них мінералів, які мало або зовсім не розчиняються у воді навіть за високих температур, є застосування кислотного розчинення. Розповсюдженою і дешевою серед мінеральних кислот є хлоридна кислота, яка утворюється як відхід на багатьох виробництвах неорганічних й органічних речовин і не знаходить практичного використання через низьку її концентрацію.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У наших попередніх дослідженнях [1–2] вивчено кінетику розчинення лангбейнітового концентрату у водних розчинах хлоридної кислоти різної концентрації за температури довкілля. Визначено оптимальні параметри процесу, а саме: вміст HCl у розчиннику 15 мас.%, тривалість процесу 20–25 хв, масове співвідношення твердої і рідкої фаз (Т:Р) 1:3. Показано, що процес розчинення в середовищі хлоридної кислоти відбувається в дифузійній області [2].

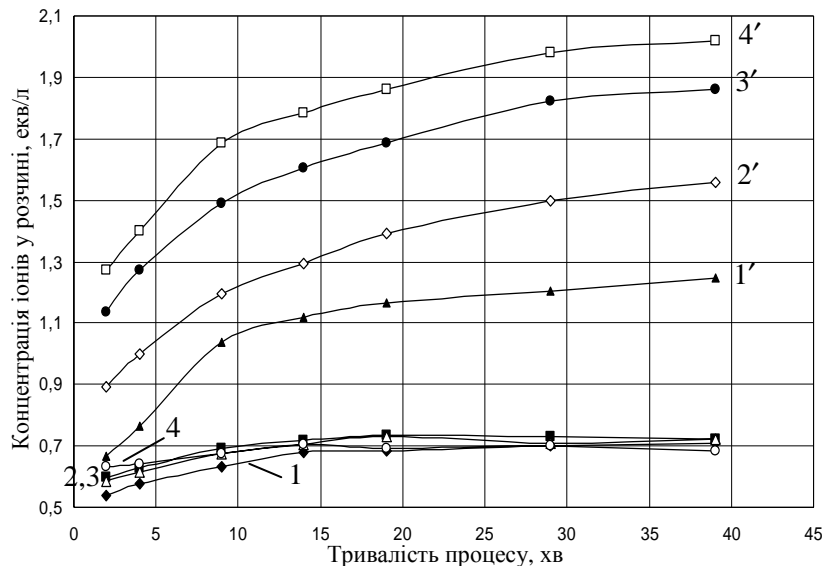
Постановка проблеми. Для створення нової промислової технології перероблення важкорозчинних калійно-магнієвих мінералів цим способом необхідно дослідити вплив температури на показники процесу розчинення у водних розчинах хлоридної кислоти.

Мета роботи. Метою роботи є визначення кінетичних показників процесу розчинення та ступенів вилучення сульфатів калію, магнію і кальцію в розчин за різних температур.

Експериментальна частина. У дослідженнях для розчинення лангбейнітового концентрату, який містив (мас.%): лангбейніту $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ 55,47; полігаліту $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 3,69; кізериту $MgSO_4 \cdot H_2O$ 3,57; галіту NaCl 3,39; астраханіту $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ 14,52; нерозчинного залишку (глинистих речовин) 2,83; рідкої фази 16,59, зокрема ізопропілового спирту 0,81 і $H_2O_{гир}$ 15,78, використовували водний розчин хлоридної кислоти з вмістом 15 мас.% HCl. Розчинення концентрату здійснювали за різних температур у межах 293–323 К у термостатованому скляному реакторі, устаткованому дволопатевою фаолітовою мішалкою, сталу швидкість обертання якої підтримували лабораторним ЛАТРОм. Геометричні симплекси реактора відповідали промисловим. Масове співвідношення між рідкою і твердою фазами становило 1:3. У часі відбирали проби рідкої фази за допомогою спеціального пробовідбірника, приєднаного до вакуум-насоса й оснащеного

щільним фільтром Шотта (пористість 40), який запобігав потраплянню нерозчинених і глинистих твердих частинок у пробу. У відібраних пробах визначали вміст іонів Mg^{2+} і Ca^{2+} комплексометричним методом [3] та іонів K^+ методом полуменевої фотометрії [4]. Після завершення процесу нерозчинений залишок відфільтровували на лабораторному вакуум-фільтрі за сталого вакууму $0,78 \cdot 10^5$ Па через лійку Бюхнера і фільтрувальний папір “червона стрічка” і зважували його. Заміряли також об’єм одержаного фільтрату і визначали його густину ареометричним методом.

Результати досліджень та їх обговорення. Кінетика розчинення калійних і магнієвих мінералів, які містяться в лангбейнітовому концентраті, за різних температур показана на рисунку.



Кінетичні криві розчинення сульфату калію (1 – \blacklozenge , 2 – \blacktriangle , 3 – \blacksquare , 4 – \circ) і сульфату магнію (1' – \blacktriangle , 2' – \diamond , 3' – \bullet , 4' – \square) з лангбейнітового концентрату за різних температур, К:
1, 1' – 293; 2, 2' – 303; 3, 3' – 313; 4, 4' – 323

Як бачимо, підвищення температури найбільше впливає на розчинність сульфату магнію. Концентрація насичення розчину за цією сіллю зростає від 74,68 г/л для $T_1 = 293$ К до 121,13 г/л для $T_4 = 323$ К. Відповідно і ступінь вилучення іонів Mg^{2+} в розчин різко збільшується з зростанням температури (табл. 1). Концентрація насичення розчину за сульфатом калію практично не залежить від температури, а ступінь вилучення його в розчин незначно збільшується з підвищенням температури до 303 К, залишається практично сталим за 313 К, а з подальшим підвищенням температури до 323 К – дещо зменшується. Аналогічний характер залежності від температури має і ступінь вилучення сульфату кальцію в рідку фазу, який незначно зростає зі збільшенням температури до 303 К, а з подальшим зростанням температури поступово зменшується до 22,80%. Це зменшення можна пояснити тим, що з підвищенням температури розчинність $CaSO_4$ у воді, як відомо [5], зменшується, а висолувальна дія сульфату магнію на сульфат кальцію (солі з однаковим аніоном) при цьому посилюється через істотне збільшення концентрації $MgSO_4$ в розчині в умовах підвищених температур.

Таблиця 1

Залежність ступенів вилучення різних іонів з лангбейнітового концентрату від температури

Температура, К	Ступінь вилучення в розчин, %		
	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
293	79,44	57,08	27,45
303	82,73	71,54	28,12
313	82,87	86,13	27,42
323	80,56	94,13	22,80

Беручи до уваги те, що ступінь вилучення сульфату калію у розчин за температури 323 К зменшується, а тиск парів хлоридної кислоти над розчином за підвищених температур істотно зростає, можна зробити висновок про недоцільність підвищення температури процесу розчинення понад 313 К.

Одержані експериментальні дані обробляли за відомим кінетичним рівнянням розчинення Щукарева [6]

$$\frac{dc}{d\tau} = K \cdot S(c_s - c), \quad (1)$$

яке після інтегрування за умови сталого об'єму розчину і відомої величини поверхні розчинення S набуває вигляду

$$\ln \frac{c_s}{c_s - c} = K \cdot S \cdot \tau, \quad (2)$$

де c – концентрація розчиненої речовини в розчині в момент часу τ ; c_s – концентрація насичення; S – площа поверхні речовини, що розчиняється; K – константа швидкості розчинення.

Щоб використати рівняння (2) для аналізу дослідних даних, потрібно мати дані про зміну поверхні твердої фази в процесі розчинення. У розрахунках з певним наближенням припускали, що тверда фаза є монодисперсною, усі кристали якої мають просту форму правильної трикутної піраміди з розміром сторін кожної грані і висотою 1 мм. Загальну початкову поверхню розчинення $S_{поч}$ знаходили підсумовуванням поверхонь окремих твердих частинок, вважаючи, що їх число дорівнює відношенню початкового об'єму лангбейнітового концентрату до об'єму одного кристала. Крім того, приймали, що площа поверхні твердої фази S під час розчинення зменшується пропорційно до ступеня розчинення

$$S = S_{поч}(1 - x), \quad (3)$$

де $S_{поч}$ – початкова площа поверхні розчинення; x – ступінь розчинення.

Сталість значень розрахованих за рівнянням (2) констант швидкості розчинення сульфатів калію і магнію (табл.2) в часі свідчить про дифузійну область перебігу процесу розчинення. Проте раніше роботами О.Б.Здановського [7] доведено, що розчинення у воді в умовах вимушеної конвекції основних мінералів, які містяться в концентраті, – лангбейніту і кізериту – відбувається недифузійно. Очевидно, що зміна кінетичного характеру розчинення цих мінералів відбувається внаслідок дії набагато активнішого порівняно з водою розчинника. Стадія хімічного руйнування кристалічної ґратки кристалів, яка є лімітуючою у воді, в кислотному середовищі відбувається швидко, а повільною стадією стає процес дифузії утворених іонів K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} в розчин.

Таблиця 2

**Результати розрахунків площі поверхні розчинення за рівнянням (3)
та констант швидкості розчинення сульфатів калію і магнію
за рівнянням (2) за різних температур**

Початкові умови: $V_{розч} = 1$ л; $S_{поч}(K_2SO_4) = 0,78$ м²; $S_{поч}(MgSO_4) = 1,32$ м²

Час, хв	Ступінь розчинення x , %		Площа поверхні розчинення S , м ²		Константа швидкості розчинення K , 1/(хв·м ²)	
	K ₂ SO ₄	MgSO ₄	K ₂ SO ₄	MgSO ₄	K ₂ SO ₄	MgSO ₄
1	2	3	4	5	6	7
Температура 293 К						
4	64,63	35,06	0,28	0,86	1,50	0,28
9	70,99	47,65	0,23	0,69	1,08	0,29
14	76,40	51,50	0,18	0,64	1,29	0,26
19	77,05	53,49	0,18	0,61	1,02	0,24
29	78,70	55,29	0,17	0,59	-	0,20
39	79,44	57,08	0,16	0,57	-	-
			Середнє		1,22	0,25

1	2	3	4	5	6	7
Температура 303 К						
4	66,00	45,90	0,27	0,71	1,48	0,36
9	76,26	54,90	0,19	0,60	1,44	0,27
14	79,71	60,07	0,16	0,53	1,40	0,25
19	82,73	63,90	0,13	0,48	-	0,25
29	82,73	68,40	0,13	0,42	-	0,26
39	82,73	71,54	0,13	0,38	-	-
Середнє					1,44	0,28
Температура 313 К						
4	69,78	57,05	0,24	0,57	1,92	0,48
9	76,41	68,90	0,18	0,41	1,58	0,44
14	80,04	74,35	0,16	0,34	1,48	0,42
19	82,87	77,98	0,13	0,29	-	0,43
29	82,87	84,32	0,13	0,21	-	-
39	82,87	86,13	0,13	0,18	-	-
Середнє					1,66	0,44
Температура 323 К						
4	70,07	64,89	0,23	0,46	2,22	0,64
9	77,40	78,61	0,18	0,28	2,00	0,72
14	80,56	82,25	0,15	0,23	-	0,64
19	80,56	86,82	0,15	0,17	-	0,79
29	80,56	92,30	0,15	0,10	-	-
39	80,56	94,13	0,15	0,08	-	-
Середнє					2,11	0,70

Середнє значення температурного коефіцієнта, розраховане за одержаними значеннями констант швидкості процесу розчинення сульфату калію, дорівнює 1,20, а енергія активації, розрахована за відомим рівнянням Арреніуса, – 14,5 кДж/моль. У температурних межах 293–303 К швидкість розчинення сульфату магнію зростає незначно, про що свідчить температурний коефіцієнт процесу, який дорівнює 1,12. З підвищенням температури процес розчинення $MgSO_4$ інтенсифікується і температурний коефіцієнт зростає до 1,58. Середнє значення енергії активації розчинення сульфату магнію в температурному інтервалі 303–323 К становить 37,4 кДж/моль.

Висновки. 1. Оптимальною температурою розчинення лангбейнітового концентрату у 15%-му розчині хлоридної кислоти потрібно вважати 313 К.

2. Процес розчинення відбувається в дифузійній області, при цьому константа швидкості розчинення сульфату калію в 3–5 разів більша, ніж константа швидкості розчинення сульфату магнію.

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

1. Т.В.Перекупко, К.І.Блажівський, І.С.Максимович, Л.М. Цвігун. Кінетичні особливості розчинення лангбейнітового концентрату у водних розчинах хлоридної кислоти // Вісн.Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2005. – №536. – С. 3–5. 2. Перекупко Т.В. Лангбейнітовий концентрат. Розчинення у водних розчинах хлоридної кислоти і перероблення у шеніт // Хім. пром. України. – 2005. – №63 – С. 3–7. 3. Унифицированные методы анализа вод /Под ред. проф. Лурье Ю.Ю. – М.: Химия, 1973. – С. 71–74. 4. Д. Скуг, Д.Уэст. Основы аналитической химии: Пер. с англ. – М.: Мир, 1979. – С. 398–399. 5. Справочник химика. – Т.3. – М.; Л.: Химия, 1965. – 190 с. 6. Галургия: Теория и практика / Под ред. И.Д. Соколова. – Л.: Химия, 1983. – 368 с. 7. Здановский А.Б. Кинетика растворения природных солей в условиях вынужденной конвекции / Труды ВНИИГ. – Вып. 33. – Л.: Госхимиздат. 1956. – 220 с.