

# АНАЛІТИЧНА ТА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ І ТЕХНОЛОГІЯ

УДК 532.73

**К.І. Блажівський, Т.В. Перекупко, О.С. Петрущак,  
І.Є. Максимович, Л.М. Кропивницька**  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

## **РОЗЧИНЕННЯ ПОЛІГАЛІТУ У ВОДІ, КИСЛОТНИХ І СОЛЬОВИХ РОЗЧИНАХ**

© *Блажівський К.І., Перекупко Т.В., Петрущак О.С.,  
Максимович І.Є., Кропивницька Л.М., 2002*

**Досліджено вплив температури і концентрації реагентів на кінетику розчинення полігаліту у воді та розчинах  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ . Встановлено, що в розчинах досліджених кислот швидкість розчинення мінералу зростає у 8 – 10, а в розчинах солей – в 3 – 4 рази.**

**The influence of temperature and concentration reagents on kinetic of dissolution of pollygalite in water and solutions  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$  is investigated. It is established, that in solutions of the investigated acids the speed of dissolution of a mineral grows at 8-10 of time, and in solutions of the investigated salts in 3-4 times.**

Полігаліт  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  є важкорозчинним калійно-магнієвим мінералом, вміст якого в рудах Калуш-Голинського родовища становить в середньому 5 – 6 %, а в рудах Стебницького родовища – 5 – 9 % [1]. Великі поклади полігаліту зосереджені в Німеччині (Стасфуртське родовище), Казахстані (Жилянське родовище), США тощо.

Хоча цей мінерал є цінною сировиною для виробництва безхлоридних калійних добрив, його практично не застосовують для цієї мети – у виробничих розчинах діючих технологій полігаліт не розчиняється і повністю переходить у відходи [2], а розроблені способи і технології його переробки в основному складні, енерговитратні і тому не впроваджені у виробництво. Враховуючи обмеженість запасів легкорозчинних калійних руд сульфатного типу, актуальним завданням є залучення у виробництво важкорозчинної сировини, зокрема, полігалітвмісних руд. Для цього, насамперед, необхідно детально вивчити кінетику і статистику розчинення полігаліту, знайти оптимальні умови цього процесу.

З літературних джерел відомо, що розчинення полігаліту супроводжується утворенням на його поверхні, залежно від умов, плівки гіпсу, півгідрату, ангідриду або сингеніту [3], які різко зменшують швидкість і ступінь розчинення мінералу. Особливо це спостерігається в присутності солей, що мають однойменні з ним йони [4].

Інтенсифікація зазначеного процесу можлива в розчинах мінеральних кислот  $\text{HNO}_3$  [1,5],  $\text{HCl}$  [6] і інших. Автори [7] відзначають збільшення розчинності полігаліту в 12 %-х розчинах  $\text{NaCl}$ , що також повинно збільшувати швидкість розчинення мінералу.

В роботі вивчали кінетику розчинення полігаліту у воді, розчинах  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ , і солей, що мають різнойменні з полігалітом йони, –  $\text{NaCl}$  і  $\text{NaNO}_3$ . Досліди виконували методом розчинення монофракційної суміші частинок у термостатованому реакторі з лопатевою мішалкою при великому надлишку розчинника – співвідношення  $T:P \approx 1:100$ . У дослідах використовували полігаліт Калуш-Голинського родовища чистотою  $\sim 98\%$  фракції  $-3+1$  мм,  $\text{HNO}_3$  і  $\text{HCl}$  кваліфікації “ч” і солі  $\text{NaCl}$  та  $\text{NaNO}_3$  кваліфікації “хч”.

За одержаними експериментальними залежностями зміни концентрації  $\text{K}^+$  у розчині методом дотичних визначали відносну швидкість розчинення наважки полігаліту ( $V'$ , г/с). Із температурної залежності  $V'$ - $T$  обчислювали температурні коефіцієнти швидкості розчинення  $V'_{T+10}/V'_T$  та умовну енергію активації за відомою формулою (1) і формулою (2), наведеною в роботі [8]:

$$E_V = \frac{R \ln(V'_2 / V'_1)}{1/T_1 - 1/T_2}, \quad (1)$$

$$E_C = \frac{R \ln(\tau'_2 / \tau'_1)}{1/T_2 - 1/T_1}, \quad (2)$$

де  $R$  – універсальна газова стала;  $V'_1$  і  $V'_2$  – відносні швидкості розчинення за температур, відповідно,  $T_1$  і  $T_2$ ;  $\tau'_1$  і  $\tau'_2$  – час, необхідний для досягнення одного і того ж значення концентрації  $\text{K}^+$  у першому і другому дослідах.

Одержані результати наведені в табл. 1.

Таблиця 1

#### Результати досліджень розчинення полігаліту у воді

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Відносна швидкість розчинення $V' \cdot 10^3$ , г/с	Температурний коефіцієнт швидкості розчинення $V'_{T+10}/V'_T$	Енергія активації*, кДж/моль	
			$E_V$	$E_C$
20	1,18	1,77	37,3	38,0
40	3,14	1,50	18,8	24,2
60	4,85	1,20	12,8	11,8
80	6,30	1,12		

Примітка:  $E_V$  розрахована за формулою (1), а  $E_C$  – за формулою (2).

Під час розчинення полігаліту у воді спостерігали кристалізацію сульфатів кальцію як в розчині, так і на поверхні мінералу, незважаючи на великий надлишок розчинника.

Вплив температури на швидкість процесу простежувався, в основному, на початку розчинення, поки на поверхні мінералу не сформувалася плівка  $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Пізніше швидкість розчинення визначалася швидкістю дифузії йонів та розчинника через цю плівку і вплив температури був незначний, особливо в межах  $60 - 80^{\circ}\text{C}$ . Характер зміни залежності  $V'$  - $T$  свідчить про домінування дифузійних обмежень під час розчинення мінералу, особливо при вищих температурах, коли можливе утворення щільнішої плівки ангідриту. Це підтверджується також значеннями енергій активації, обчислених двома різними методами, та температурних коефіцієнтів швидкості розчинення (табл. 1). Зменшення  $E_V$  і  $E_C$  від  $37 - 38$  кДж/моль за температур  $20 - 40^{\circ}\text{C}$  до  $13 - 12$  кДж/моль за температур  $60 - 80^{\circ}\text{C}$  і температурного коефіцієнта  $V'_{T+10}/V'_T$  від  $1,8$  до  $1,1$  вказує на переміщення процесу з перехідної у дифузійну область.

У розчинах  $\text{HNO}_3$  і  $\text{HCl}$  за температури  $20^\circ\text{C}$  різко зростає відносна швидкість розчинення полігаліту порівняно з водою – вже в 1 %-х розчинах обох кислот – у 4 рази, а в 10 %-х – у 8 – 9 разів (табл. 2). Під час розчинення не спостерігали помутніння розчину. Це зумовлено підвищенням розчинності гіпсу і сульфатів калію та магнію в досліджуваних кислотах і, відповідно, збільшенням рушійної сили процесу, а також зменшенням дифузійного опору розчиненню мінералу. При подальшому підвищенні концентрації  $\text{HNO}_3$  ріст  $V'$  сповільнювався, а для  $\text{HCl}$  відбувалося її зменшення на 40 %. Це зумовлено, швидше за все, збільшенням в'язкості обох розчинів кислот, причому  $\text{HCl}$  більшою мірою, ніж  $\text{HNO}_3$ .

Таблиця 2

**Відносна швидкість розчинення полігаліту ( $V' \cdot 10^3$ , г/с)  
в розчинах  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$  при  $20^\circ\text{C}$**

Реагент	Концентрація реагенту, мас.%				
	1	5	10	15	20
$\text{HNO}_3$	4,16	6,27	9,98	12,02	-
$\text{HCl}$	4,11	7,18	10,50	-	6,29
$\text{NaCl}$	2,63	3,13	4,60	3,20	-
$\text{NaNO}_3$	2,52	3,01	3,14	-	-

Розчини  $\text{NaCl}$  і  $\text{NaNO}_3$  мають подібний вплив на розчинення полігаліту, однак в них досягається збільшення швидкості процесу лише в 3 – 4 рази. Крім цього, спостерігали незначне помутніння розчину.

Отже, вода є неефективним розчинником для полігалітової сировини внаслідок низької розчинності в ній сульфатів кальцію, що утворюють щільну плівку на поверхні мінералу. Інтенсифікація процесу можлива у розчинах нітратної та хлоридної кислот з концентраціями, відповідно, 10 – 15 та 10 %, а також в 5 – 10 %-х розчинах  $\text{NaCl}$  і  $\text{NaNO}_3$ .

З цього також випливає, що домішки галіту, які містяться в полігалітовій сировині, сприяють її ефективнішому розчиненню. Тому відмивання галіту, яке передбачається у більшості технологій переробки полігалітової руди, є не завжди доцільним.

1. *Переработка природных солей и рассолов: Справочник / И.Д. Соколов, А.В. Муравьев, Ю.С. Сафрыгин и др.; Под ред. И.Д. Соколова. – Л.: Химия, 1985. – 208с.* 2. *Лунькова Ю.Н., Хабер Н.В. Производство концентрированных калийных удобрений из полиминеральных руд. – К.: Техніка, 1980. – 158с.* 3. *Соколов И.Д., Андреева Н.К., Муравьев А.В., Толкачев М.Д. Кинетика разложения полигалита в воде. – Рук. деп. в НИИТЭХИМ, г. Черкассы, № 243хп-Д84. – 37с.* 4. *Каражанов Н.А., Косенко Г.П., Сарсенов С.К. Исследование скоростей растворения минералов борнокалиевой руды в растворах солей // Тр. ин-та хим. наук. Т.54, Алма-Ата, 1981. – С.64 – 80.* 5. *Соколов И.Д., Андреева Н.К., Муравьев А.В. Кинетика разложения полигалита в азотной кислоте. – Рук. деп. в НИИТЭХИМ, г.Черкассы, №310хп-Д84,1984. – 42с.* 6. *Алысбаева Е.Т., Ахназарова С.Л. Оптимизация процесса разложения полигалита соляной кислотой // Материалы XII Всесоюзной конференции «Технология неорганических веществ и минеральных удобрений». Т.1, г.Чимкент, 1981, – с. 189.* 7. *Валяшко М.Г., Буланов К.П., Коробочкина Т.В., Куксова М.А., Экспериментальное исследование растворения природного полигалита в воде и растворах поваренной соли // Тр. ВНИИГ. Вып.24. – Л. – М.: Госхимиздат, 1952. – С. 19 – 59.* 8. *Вигдорчик Е.М., Шейнин А.Б. Математическое моделирование непрерывных процессов растворения. – Л.: Химия, 1971. – С. 248.*