

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

КІНЕТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ РОЗЧИНЕННЯ ЛАНГБЕЙНІТОВОГО КОНЦЕНТРАТУ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ХЛОРИДНОЇ КИСЛОТИ

© Перекупко Т.В., Блажівський К.І., Максимович І.Є., Цвігун Л.М., 2005

Досліджено кінетику розчинення лангбейнітового концентрату, який одержується після екстракції хлоридних мінералів з полімінеральної калійної руди в розчиннику ізопропіловий спирт–вода. Для розчинення використано водні розчини хлоридної кислоти, що містять 5, 10 і 15 % HCl. Одержані дані дали змогу визначити оптимальну концентрацію хлоридної кислоти у розчині та необхідну тривалість цього процесу.

In this work the kinetics of solution of langbeinite concentrate obtained by extraction of chloride minerals from polimineral ore in water/isopropanol solvent was investigated. For this object the water solutions of hydrochloric acid with the different content hcl such as 5, 10 and 15 % have been used. The received exsperimental results enabled us to found the optimal concentration of hydrochloric acid in solution and the necessary time of this process.

Для інтенсифікації процесу розчинення калійних мінералів, які мало або цілком не розчиняються у воді навіть за високих температур, потрібно використовувати активніші розчинники, до яких, як відомо, належать мінеральні кислоти. Розповсюдженою і дешевою серед них є хлоридна кислота, що утворюється як відхід на багатьох виробництвах неорганічних й органічних речовин і не знаходить практичного використання через низьку її концентрацію.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Уперше кінетику розчинення з фіксованої поверхні кубика лангбейніту у водних розчинах хлоридної кислоти за температур 25 і 75 °С було досліджено у роботі [1]. У цих дослідженнях концентрацію HCl у початковому розчині змінювали у вузьких межах – 0...3,58 мас. %. Показано, що швидкість розчинення суттєво зростає із збільшенням вмісту HCl у розчині, проте прямолінійної залежності між цими величинами не існує, а спостерігається послаблення ефекту прискорення розчинення із збільшенням концентрації кислоти. У роботі [2] вивчено розчинність сульфату калію у водних розчинах хлоридної кислоти ізотермічним способом за температур 0 і 20 °С. Автори на підставі одержаних експериментальних даних довели, що залежність розчинності цієї солі від концентрації хлориду водню має чітко виражений максимум, який відповідає 10 %-му вмісту HCl у початковому розчині.

Постановка проблеми. На підставі огляду відомих публікацій [1–2] можна зробити висновок, що дослідження процесу розчинення сульфатних солей у водних розчинах хлоридної кислоти мають поодинокий пошуковий характер і для створення промислової технології перероблення важко-розчинних калійних мінералів таким способом немає достатньо обґрунтованих даних.

Мета роботи. Вивчення впливу концентрації хлоридної кислоти в початковому розчині на швидкість розчинення лангбейнітового концентрату та ступені вилучення окремих іонів у розчин.

Експериментальна частина. У дослідженнях для розчинення лангбейнітового концентрату, склад якого наведено у табл. 1, використовували водні розчини хлоридної кислоти з вмістом 5, 10 і

15 мас. % HCl. Початковий лангбейнітовий концентрат – це залишок, одержаний нами після екстрагування хлоридних мінералів з полімінеральної калійної руди Стебницького родовища у розчиннику ізопропіловий спирт–вода [3–4]. Розчинення концентрату здійснювали за умов температури доквілля та інтенсивного перемішування на лабораторному струшувачі WU-2. 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 41), який запобігав потраплянню нерозчинених і глинистих твердих частинок у пробу. У відібраних пробах визначали вміст іонів Mg^{2+} і Ca^{2+} комплексометричним методом [5] та іонів K^+ методом полуменевої фотометрії [6].

Таблиця 1

Іонний та мінеральний склад лангбейнітового концентрату

Катіони			Аніони		
	мас. %	екв на 100 г		мас. %	екв на 100 г
K^+	11,27	0,2890	Cl^-	1,57	0,0440
Na^+	1,02	0,0440	SO_4^{2-}	46,91	0,9772
Mg^{2+}	7,99	0,6663			
Ca^{2+}	0,44	0,0219			
Разом		1,0212	Разом		1,0212
Вміст у розрахунку на мінерали (мас. %): лангбейніту $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ 57,54; полігаліту $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 3,31; кізериту $MgSO_4 \cdot H_2O$ 6,84; галіту $NaCl$ 2,72; нерозчинного залишку (глинистих речовин) 3,48; рідкої фази 26,11					

Результати досліджень та їх обговорення. Кінетичні криві, які показано на рис. 1, мають перегин, властивий більшості гетерогенних процесів. Ділянки кривих, які показують зміну концентрації іонів K^+ і Mg^{2+} в розчинах хлоридної кислоти різної концентрації, протягом перших 9–10 хв мають значно більший кут нахилу, ніж наступні ділянки. Відповідно до цього і швидкість розчинення мінералів у перший період процесу значно вища, ніж у другий. Це свідчить про те, що основна маса мінералів розчиняється у середовищі хлоридної кислоти досить швидко, а далі відбувається повільне донасичення розчину сульфатами калію і магнію. Одержані дані дають можливість вибрати оптимальну тривалість процесу, яка становить 9–10 хв.

З рис. 1 також видно, що вміст сульфату калію в одержаних розчинах поступово зростає із збільшенням концентрації хлоридної кислоти. Не так поведуть себе сульфати кальцію і магнію. У 10 %-му розчині HCl (рис. 2) вміст сульфату кальцію суттєво збільшується, що можна пояснити підвищенням розчинності полігаліту внаслідок вищої концентрації іонів H^+ порівняно з 5 %-м розчином кислоти. Вища концентрація сульфату кальцію внаслідок висоловальної дії однойменних іонів SO_4^{2-} пригнічує розчинення сульфату магнію, який входить до складу кізериту і, можливо, лангбейніту, що призводить до помітного зменшення вмісту іонів Mg^{2+} та лише незначного підвищення вмісту іонів K^+ у розчині.

Високий вміст активних іонів H^+ (концентрація HCl в розчиннику 15 %) зумовлює різке збільшення розчинності всіх присутніх мінералів, унаслідок чого концентрація іонів K^+ і Mg^{2+} у розчині зростає і, відповідно, збільшуються ступені їх вилучення (табл. 2).

Таблиця 2

Залежність ступенів вилучення іонів у розчин від концентрації хлоридної кислоти в розчиннику

Концентрація HCl, %	Ступінь вилучення в рідку фазу, %		
	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
5	96,2	73,6	8,6
10	94,4	57,1	14,8
15	98,6	71,9	6,9

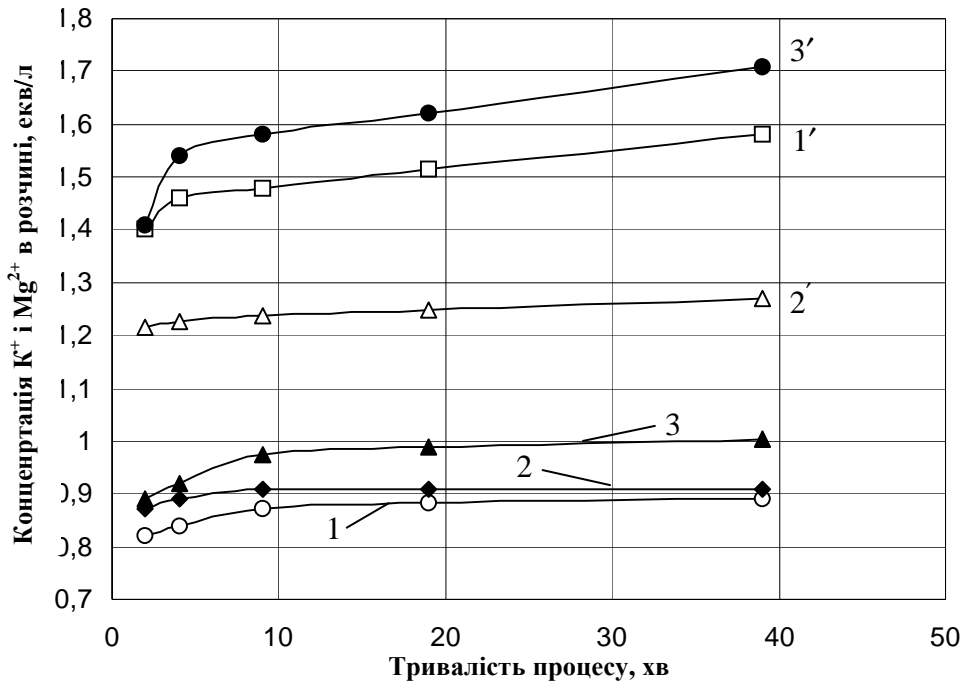


Рис. 1. Кінетика розчинення калійних (криві 1, 2, 3) і магнієвих (криві 1', 2', 3') солей з лангбейнітового концентрату у водних розчинах хлоридної кислоти різної концентрації: 1, 1' – 5 % HCl; 2, 2' – 10 % HCl; 3, 3' – 15 % HCl

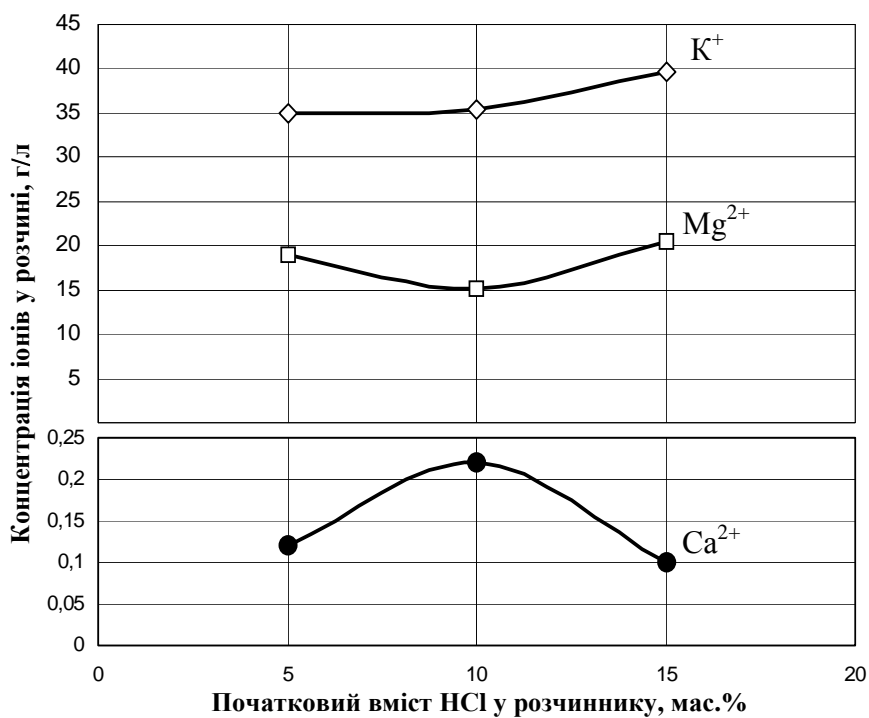


Рис. 2. Залежність концентрації іонів у розчині від вмісту HCl у розчиннику

При цьому ступінь вилучення K^+ досягає достатнього для промислової реалізації процесу значення – 98,6 %. Спільна розчинність сульфатів калію, магнію і кальцію у розчині хлоридної кислоти цієї концентрації є такою, яка зумовлює висолювання останньої солі в тверду фазу і

зменшення ступеня вилучення Ca^{2+} в розчин. Це, безумовно, позитивно вплине на подальше перероблення одержаного розчину в безхлоридне калійне добриво (покращиться якість добрива, зменшиться інкрустація теплообмінних поверхонь під час випарювання розчину тощо). Тому в промислових умовах реалізації процесу саме 15 %-й розчин хлоридної кислоти можна рекомендувати для розчинення лангбейнітового концентрату.

Висновки. Кінетичні дослідження розчинення лангбейнітового концентрату у водних розчинах хлоридної кислоти дали можливість визначити оптимальні умови здійснення цього процесу, а саме: вміст HCl у початковому розчині 15 мас. %, тривалість розчинення 9–10 хв. Одержані дані будуть використані нами у розробленні технологічного режиму і технологічної схеми процесу розчинення лангбейнітового концентрату у водному розчині хлоридної кислоти.

1. Здановский А.Б. Кинетика растворения природных солей в условиях вынужденной конвекции. – Л.: Госхимиздат, 1956. – 220 с. 2. Грошев Ю.Л., Фурман А.А., Барыбин В.Н. и др. Растворимость сульфата калия в водных растворах хлористого водорода // Хим. пром-ть. – 1980. – № 9. – С. 568. 3. Перекупко Т.В., Пічка Л. Дослідження процесу екстрагування хлоридних мінералів з полімінеральної калійної руди // Тез. доп. 61 Студентської наук.-техн. конф. Нац. Ун-ту “Львівська політехніка”. – Львів, 2003. – С. 86–87. 4. Перекупко Т.В., Пічка Л.І. Екстрагування хлоридних мінералів з полімінеральної калійної руди у водно-спиртовому розчиннику // Зб. наук. пр. Міжнар. наук.-практ. конф. “Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин”. – Черкаси, 27–29 травня 2004. – С. 118–119. 5. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. проф. Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1973. – С. 71–74. 6. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии: Пер. с англ. – М.: Мир, 1979. – С. 398–399.

УДК 661.21

В.Т. Яворський, З.О. Знак, Д.С. Баранович
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ВПЛИВ ШВИДКОСТІ ПОДАЧІ НАТРІЮ ТІОСУЛЬФАТУ НА ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕРНОЇ СІРКИ ІЗ НАТРІЮ ТІОСУЛЬФАТУ В ЗАКРИТІЙ СИСТЕМІ

© Яворський В.Т., Знак З.О., Баранович Д.С., 2005

Досліджено вплив швидкості подачі натрію тіосульфату на одержання полімерної сірки внаслідок кислотного розкладу натрію тіосульфату в закритій системі, вихід цільового продукту, його основні характеристики, якісний і кількісний склад рідкої і газоподібної фаз. Механізм участі газового компонента SO_2 під час утворення сірки.

Influence of speed of submission of sodium thiosulphate on reception of polymeric sulfur owing to acid decomposition sodium thiosulphate in the closed system, an yield of a target product, his basic characteristics, qualitative and quantitative structure of liquid and gaseous phases is investigated. The mechanism of participation of gas component SO_2 during formation of sulfur.

Останніми роками швидкими темпами розвивається гумово-технічна галузь промисловості. Одним з головних компонентів, які покращують якість гуми, є полімерна сірка. Обсяги вітчизняного виробництва полімерної модифікації сірки є дуже малими. Методи її виробництва енергомісткі і ґрунтуються в основному на перетворенні готових товарних продуктів. Тому актуальною є проблема розроблення нових методів одержання полімерної сірки.