

Т.В. Перекупко, О.М. Басіста
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ВПЛИВ ГІДРОДИНАМІКИ ТА МАСОВОГО СПІВВІДНОШЕННЯ МІЖ ФАЗАМИ НА ТЕХНОЛОГІЧНІ ПОКАЗНИКИ РОЗЧИНЕННЯ ЛАНГБЕЙНІТОВОГО КОНЦЕНТРАТУ У ФОСФАТНІЙ КИСЛОТІ

© Перекупко Т.В., Басіста О.М., 2009

Досліджено розчинення лангбейнітового концентрату у 15%-му водному розчині фосфатної кислоти в різних гідродинамічних умовах здійснення процесу з різними масовими співвідношеннями між твердою фазою і розчинником (Т:Р). Визначено оптимальні параметри цього процесу. Показано, що кінетика вилучення калію і магнію сульфатів у розчин описується рівняннями першого порядку. Визначено константи швидкості розчинення калію і магнію сульфатів.

In this paper the dissolution of langbeinite concentrate in fifteen-percent water solution of phosphoric acid in the different hydrodynamic conditions of realization of process with different mass correlations between a solid phase and solvent is investigated. The optimum parameters of this process are determined. It is shown that kinetics of extraction of potassium and magnesium sulfates from langbeinite concentrate is described by first-order equations. The rate constants of potassium and magnesium sulfates dissolution are defined.

Для розчинення важкорозчинних калійних мінералів, з яких переважно складаються полімінеральні калійні руди Прикарпаття, доцільно використати фосфатну кислоту. У цьому випадку разом з розчинником до системи вводяться фосфат-іони, що створює умови перероблення одержаних фосфатнокислотних сольових розчинів у складні KMgP - або KMgNP -добрива.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Огляд літератури з питань розчинення важкорозчинних калійно-магнієвих мінералів у фосфатній кислоті показав, що ця кислота успішно використовувалась для розчинення практично нерозчинного у воді природного полігаліту Жилянського родовища [1]. У цих дослідженнях розчинення здійснювалось розведеною фосфатною кислотою з вмістом 22,0% P_2O_5 за температури 80°C. За стехіометричної норми фосфатної кислоти у розрахунку на однозаміщені калію і магнію фосфати і тривалості розчинення 45 хвилин ступені вилучення K_2O і MgO у розчин становили лише 32,2 і 28,0%, із збільшенням норми кислоти до 200% ступені вилучення зростали і становили вже відповідно 50,2 і 47,2%. Збільшення часу розчинення до 90 хвилин дало дослідникам змогу підвищити ступені вилучення до 54,4% для K_2O і 45,1% для MgO .

У роботі [2] фосфатну кислоту з концентрацією 57% у суміші з сольовим розчином використовували для розчинення полімінеральної калійної руди Прикарпаття за температури 80°C, часу розчинення 20 хвилин, початкового масового співвідношення між рідкою і твердою фазами 2,5 в умовах інтенсивного перемішування. Однак у цих дослідженнях повний склад одержаних розчинів не вивчався, що автори пояснюють неможливістю визначення вмісту магнію в присутності іонів PO_4^{3-} , хоча в роботі [1] вміст магнію і кальцію в розчині фосфатної кислоти успішно визначали гравіметричними методами. Тому ефективність дії фосфатної кислоти на розчинення мінералів калійної руди в роботі [2] дослідники визначали за концентрацією іонів K^+ і SO_4^{2-} у розчині. Експериментальні дані цієї роботи показують, що підвищення концентрації фосфатної кислоти не призводить до збільшення концентрації K^+ в розчині, хоча вміст іонів SO_4^{2-} при цьому незначно зростає. Невідповідність характеру зміни концентрації іонів K^+ і SO_4^{2-} в системі автори

гіпотетично пояснюють можливість кристалізації в тверду фазу магнію і калію фосфатів, а низьку ефективність фосфатної кислоти – невисоким ступенем її дисоціації у воді порівняно із сильнішими мінеральними кислотами (хлоридною чи нітратною).

Проте довідкові дані з розчинності у системах $K_2SO_4-P_2O_5-H_2O$ і $MgSO_4-P_2O_5-H_2O$ [3, 4] переконливо свідчать про достатньо високу розчинність калію і магнію сульфатів у водних розчинах фосфатної кислоти, причому калію і магнію фосфати у твердій фазі з'являються лише за вмісту в розчині понад 20% H_3PO_4 .

Отже, наведені у згаданих публікаціях експериментальні дані з розчинення сульфатних мінералів у фосфатній кислоті є доволі суперечливими і неоднозначними.

Постановка проблеми. Для з'ясування доцільності застосування фосфатної кислоти для розчинення важкорозчинних калійно-магнієвих мінералів, які входять до складу лангбейнітового концентрату, і розроблення технологічного процесу необхідним є визначення кінетичних та інших технологічних показників розчинення.

Метою роботи було визначення кінетичних показників процесу розчинення та ступенів вилучення сульфатів калію і магнію з лангбейнітового концентрату в розчині фосфатної кислоти.

Методика виконання досліджень була аналогічною до описаної в роботах [5, 6] з тією різницею, що використовували лангбейнітовий концентрат такого складу (мас.%): лангбейніт $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ 60,375; полігаліт $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 4,72; NaCl 3,71; Na_2SO_4 5,88; K_2SO_4 1,38; нерозчинний залишок (глинисті речовини) 2,61; вологість (ізопропіловий спирт і $H_2O_{гир}$) 21,325, і як розчинник – 15%-й водний розчин фосфатної кислоти. Швидкість обертання мішалки в реакторі змінювали в межах 100...300 об/хв, що відповідало зміні відцентрового критерію Рейнольдса $Re_{відц} = 4300...15900$ за сталого значення масового співвідношення між твердою і рідкою фазами $T:P = 3$ і температури 323 К. Вплив величини $T:P$ на показники розчинення вивчали, змінюючи її значення в межах 1:2...1:3 в умовах сталої інтенсивності перемішування 210 об/хв ($Re_{відц} = 10700$) і температури 293 К.

Результати досліджень та їх обговорення. Одержані експериментальні дані свідчать (рис. 1), що концентрації іонів K^+ і Mg^{2+} в розчині помітно зростають із збільшенням швидкості обертання мішалки в інтервалі 100...210 об/хв. ($Re_{відц} 4300...10700$), а з подальшою турбулізацією середовища практично не змінюються. Максимальна концентрація K^+ в розчині становить 39,52 г/л, а Mg^{2+} – 22,00 г/л. Концентрації цих іонів у розчині зростають протягом 19–29 хвилин від початку процесу, а з подальшим збільшенням тривалості розчинення залишаються практично сталими.

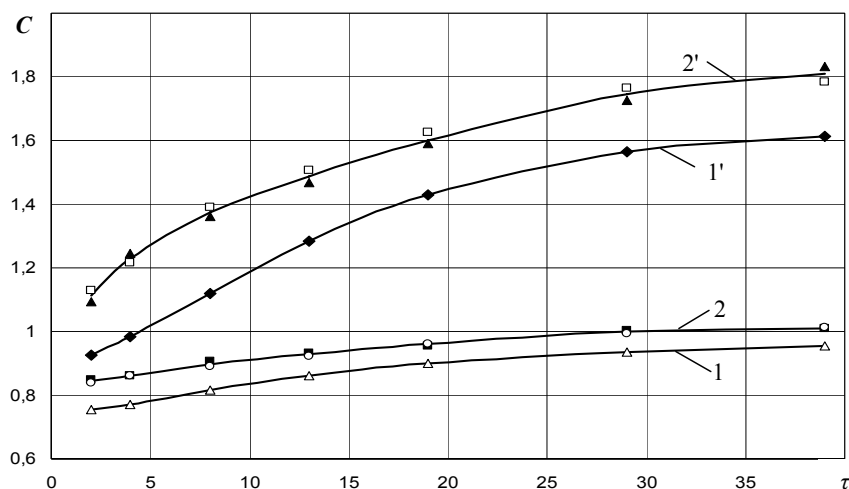


Рис. 1. Зміна концентрації K^+ (криві 1-2) і Mg^{2+} (криві 1'-2') в розчині (C , екв/л) в часі (τ , хв) за різної швидкості обертання мішалки, об/хв ($Re_{відц}$): Δ , \blacklozenge - 100 (4300); \circ , \blacktriangle - 210 (10700); \blacksquare , \square - 300 (15900)

Результати дослідження впливу масового співвідношення між лангбейнітовим концентратом і розчинником (Т:Р) на ступені вилучення іонів K^+ і Mg^{2+} в розчин, швидкість і тривалість розчинення показують (рис. 2), що збільшення кількості рідкої фази (більше розведення) спричинює різке зменшення концентрації калію і магнію сульфатів у розчині.

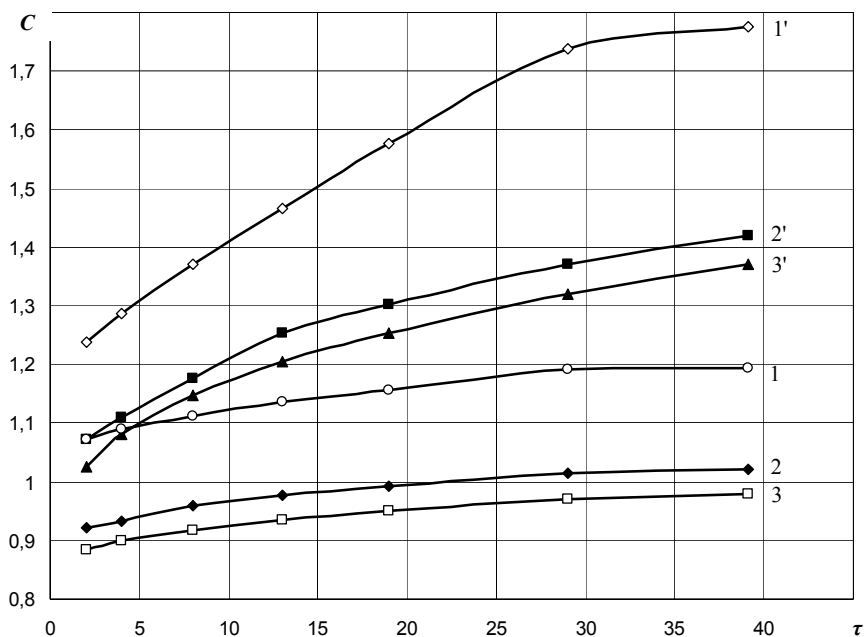


Рис.2. Зміна концентрації K^+ (криві 1-3) і Mg^{2+} (криві 1'-3) в розчині (C , екв/л) в часі (τ , хв) за різних масових співвідношень між твердою і рідкою фазами: 1, 1' - 1:2; 2, 2' - 1:2,5; 3, 3' - 1:3

Одержані експериментальні дані обробляли за відомим кінетичним рівнянням розчинення Щукарева [7] аналогічно, як і для розчинення лангбейнітового концентрату в хлоридній [5] і нітратній кислоті [6]. Це рівняння після інтегрування набуває вигляду

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

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.

Площу поверхні розчинення розраховували аналогічно, як в роботах [5, 6], вважаючи, що її зменшення в часі пропорційне до зростання ступеня вилучення відповідної солі в розчин.

Як видно, розраховані ступені вилучення калію і магнію сульфатів у розчин (таблиця) різко підвищуються з турбулізацією середовища в межах зміни швидкості обертання мішалки 100...210 об/хв. З подальшим збільшенням інтенсивності перемішування ступені вилучення калію і магнію сульфатів у розчин змінюються незначно, а енергетичні витрати на перемішування при цьому істотно зростають. У вивченому інтервалі зміни Т:Р найвищі значення ступенів вилучення досягаються за Т:Р = 1:3 - 93,25% для K_2SO_4 і 88,96% для $MgSO_4$. Збільшувати співвідношення Т:Р > 1:3 є, очевидно, недоцільним, оскільки подальше перероблення одержаних при цьому розведених розчинів буде зв'язано з високими енерговитратами на їх транспортування та випарювання.

Отже, одержані експериментальні дані дають змогу визначити оптимальні параметри процесу розчинення лангбейнітового концентрату у 15%-му розчині фосфатної кислоти, а саме: інтенсивність перемішування повинна відповідати значенню $Re_{вдц} = 10700$, масове співвідношення між твердою і рідкою фазами становить 1:3, тривалість розчинення 19–29 хвилин.

Розраховані значення констант швидкості (див. таблицю) показують, що розчинення калію сульфату з важкорозчинних мінералів у водному розчині фосфатної кислоти відбувається в 2–3,5 раза швидше, ніж магнію сульфату. Сталість значень розрахованих констант швидкості розчинення сульфатів калію і магнію в часі свідчить про дифузійну область перебігу процесу розчинення калію

і магнію сульфатів з лангбейнітового концентрату в розчині фосфатної кислоти. З підвищенням інтенсивності перемішування та масового співвідношення між лангбейнітовим концентратом і розчинником константи швидкості різко зростають внаслідок покращення умов дифузії речовин, що теж переконливо свідчить про перебіг процесу розчинення в дифузійній області.

Результати розрахунків ступеня вилучення в розчин, площі поверхні розчинення та констант швидкості розчинення калію і магнію сульфатів за різних гідродинамічних умов і масових співвідношень Т:Р

Час, хв	Ступінь вилучення в розчин, %		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
100 об/хв ($Re_{відц} = 4300$), $V_{розч} = 1$ л; $S_{поч}(K_2SO_4) = 0,91$ м ² ; $S_{поч}(MgSO_4) = 1,17$ м ²						
2	69,21	45,90	0,2802	0,6330	0,321	0,139
4	72,54	48,68	0,2499	0,6004	0,390	0,112
8	74,76	55,35	0,2297	0,5224	0,315	0,124
13	79,21	63,42	0,1892	0,4280	0,427	0,170
19	81,75	70,65	0,1661	0,3434	0,472	0,245
29	84,60	77,33	0,1401	0,2652	-	-
39	88,25	79,83	0,1069	0,2360	-	-
Середнє					0,385	0,158
210 об/хв ($Re_{відц} = 10700$), $V_{розч} = 1$ л; $S_{поч}(K_2SO_4) = 0,91$ м ² ; $S_{поч}(MgSO_4) = 1,17$ м ²						
2	78,56	56,31	0,1951	0,5112	0,641	0,246
4	79,51	60,59	0,1865	0,4611	0,425	0,214
8	83,68	69,27	0,1485	0,3595	0,577	0,266
13	86,10	75,00	0,1265	0,2925	0,601	0,294
19	88,40	79,82	0,1056	0,2361	0,697	0,348
29	92,78	88,00	0,0657	0,1404	-	-
39	93,25	88,96	0,0614	0,1292	-	-
Середнє					0,588	0,274
300 об/хв ($Re_{відц} = 15900$), $V_{розч} = 1$ л; $S_{поч}(K_2SO_4) = 0,91$ м ² ; $S_{поч}(MgSO_4) = 1,17$ м ²						
2	78,78	55,29	0,1931	0,5231	0,524	0,184
4	80,85	62,96	0,1743	0,4334	0,496	0,260
8	83,49	68,82	0,1502	0,3648	0,470	0,238
13	86,67	74,17	0,1213	0,3022	0,583	0,251
19	89,37	79,06	0,0967	0,2450	0,746	0,291
29	93,30	87,36	0,0610	0,1479	-	-
39	95,04	92,71	0,0451	0,0853	-	-
Середнє					0,563	0,245
Т:Р = 1:2, $V_{розч} = 1$ л; $S_{поч}(K_2SO_4) = 1,37$ м ² ; $S_{поч}(MgSO_4) = 1,75$ м ²						
2	68,89	42,88	0,4262	0,9996	0,164	0,050
4	70,00	44,61	0,4110	0,9693	0,189	0,052
8	71,43	47,45	0,3914	0,9196	0,177	0,054
13	72,94	50,49	0,3707	0,8664	0,189	0,058
19	74,23	53,39	0,3530	0,8157	0,203	0,063
29	76,51	60,08	0,3218	0,6986	-	-
39	76,51	61,47	0,3218	0,6743	-	-
Середнє					0,184	0,055
Т:Р = 1:2,5; $V_{розч} = 1$ л; $S_{поч}(K_2SO_4) = 0,10$ м ² ; $S_{поч}(MgSO_4) = 1,40$ м ²						
2	71,88	45,06	0,3093	0,7692	0,307	0,100
4	73,00	46,73	0,2970	0,7458	0,295	0,091
8	74,92	49,24	0,2759	0,7106	0,312	0,084
13	76,11	52,85	0,2628	0,6601	0,295	0,105
19	77,30	54,80	0,2497	0,6328	0,307	0,103
29	79,21	57,58	0,2287	0,5939	-	0,121
39	79,68	59,77	0,2235	0,5632	-	-
Середнє					0,303	0,101

1				2	3	
$T:P=1:3; V_{розч} = 1 \text{ л}; S_{поч} (K_2SO_4) = 0,91 \text{ м}^2; S_{поч} (MgSO_4) = 1,17 \text{ м}^2$						
2	81,77	51,15	0,1659	0,5715	0,507	0,114
4	83,17	53,94	0,1532	0,5389	0,555	0,142
8	84,95	57,30	0,1370	0,4996	0,561	0,143
13	86,07	60,13	0,1268	0,4665	0,507	0,143
19	87,92	62,59	0,1099	0,4377	0,651	0,147
29	90,60	65,87	0,0855	0,3993	-	0,178
39	90,60	68,37	0,0855	0,3701	-	-
Середнє				0,556	0,145	

Висновки

1. Оптимальними технологічними параметрами процесу розчинення лангбейнітового концентрату у 15%-му розчині фосфатної кислоти є інтенсивність перемішування ($Re_{відц}$) 10700, масове співвідношення між твердою і рідкою фазами 1:3, тривалість розчинення 19–29 хвилин.

2. Ступені вилучення калію і магнію сульфатів, досягнуті в оптимальних умовах здійснення процесу, дорівнюють відповідно 93,25 і 88,96%.

3. Процес розчинення лангбейнітового концентрату у водному розчині фосфатної кислоти відбувається в дифузійній області. Розраховані константи швидкості процесу розчинення в оптимальних умовах дорівнюють відповідно ($1/(m^2 \cdot \text{хв})$): калію сульфату 0,588; магнію сульфату 0,245.

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

1. Литвиненко В.И., Эжителис А.В., Бектуров А.Б. Влияние некоторых факторов на процесс растворения полигалита в фосфорной кислоте //Изв. АН Каз. ССР. Сер. хим. – 1965. – № 3. – С.3–14.
2. Костив И.Ю. Исследование и разработка технологии получения азотнокислого калия из полиминеральных руд Прикарпатья: Дисс...канд. техн. наук: 05.17.01. – Львов, 1981. – 287 с.
3. Коган В.Б., Огородников С.К., Кафаров В.В. Справочник по растворимости. – Т.3, кн.1: Тройные и многокомпонентные системы, образованные неорганическими веществами. – Л.: Наука, 1969. – 1170 с.
4. Бектуров А.Б., Ержанова Р.С., Литвиненко В.И. Растворимость в системе $MgSO_4-H_3PO_4-H_2O$ при 20, 40, 60, 80⁰С //Известия АН Каз. ССР. Серия хим. – 1968. – № 1. – С. 1–7.
5. Перекупко Т.В. Лангбейнітовий концентрат. Розчинення у водних розчинах хлоридної кислоти і перероблення у шеніт //Хім. пром. України. – 2005. – №63. – С.3–7.
6. Перекупко Т.В., Пелиньо І.Д., Басіста О.М. Дослідження процесу розчинення лангбейнітового концентрату у водних розчинах нітратної кислоти // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка” Хімія, технологія речовин та їх застосування. – №609. – 2008.
7. Кристаллизация и физико-химические свойства кристаллических веществ / Е.В. Хамский, Е.А. Подозерская, Б.М. Фрейдин и др. – Л.: Наука, 1969. – 135 с.