

## ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗЧИНЕННЯ ЛАНГБЕЙНІТОВОГО КОНЦЕНТРАТУ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ

@ Перекупко Т.В., Пелиньо І.Д., Басіста О.М., 2008

Досліджено розчинення лангбейнітового концентрату у водних розчинах нітратної кислоти різної концентрації за різних масових співвідношень між лангбейнітовим концентратом і розчинником. Визначено оптимальні параметри здійснення процесу. Підтверджено, що процес у середовищі нітратної кислоти відбувається у дифузійній області, і визначено константи швидкості. Зроблено висновок щодо інтенсифікації розчинення у середовищі нітратної кислоти порівняно з хлоридною.

**In this paper the process of dissolution of langbeinite concentrate in the water solutions of nitric acid of different concentration with different mass correlations between langbeinite concentrate and solvent has been investigated. . The optimum parameters of realization of process are determined. It is proved, that in the medium of nitric acid the dissolution has character of forced diffusion. The rate constants are determined. A conclusion is done in relation to intensification of process of dissolution in the medium of nitrate acid comparatively with hydrochloric acid.**

Україна володіє потужним, одним з найбільших у світі Прикарпатським родовищем полімінеральних калійних руд, які, на відміну від родовищ Росії і Білорусі, містять сульфатні калійно-магнієві солі. Лише перероблення калійно-магнієвих руд сульфатного типу дає можливість одержувати безхлоридні сульфатні калійно-магнієві добрива. Як відомо, внесення калію хлориду згубно діє на так звані хлорофобні сільськогосподарські культури (льон, гречку, просо, виноград, ранню картоплю, помідори, парникові овочі тощо), якість та врожайність яких значно погіршуються під дією хлор-іона. Сульфатні калійно-магнієві добрива, окрім калію, одночасно містять магній, що позитивно впливає на фотосинтез та утворення вуглеводнів, і сірку, яка входить до складу рослинних білків, ферментів, вітамінів, ефірних олій, відіграє важливу роль у окисно-відновних процесах. Тому альтернативи застосуванню саме таких добрив немає.

Потреба сільськогосподарського виробництва України у калійних добривах становить 1,2–1,5 млн. тонн діючої речовини ( $K_2O$ ), але в останні роки вони вносяться в мізерних кількостях. Це пояснюється тим, що потужні вітчизняні виробники калійних добрив – Калуське та Стебницьке виробництва – не працюють. Ці підприємства переробляли полімінеральні калійні руди Прикарпаття, які в останні роки добування містили все більше важко- або зовсім нерозчинних у воді мінералів – лангбейніту, полігаліту, кізериту тощо. Технологічні процеси переробки прикарпатських полімінеральних руд були орієнтовані на руди з високим вмістом легкорозчинних калійних мінералів – каїніту, сильвіну, карналіту, шеніту, леоніту та інших, запаси яких сьогодні вичерпані.

Тому пошук та розроблення технологічних процесів, які дали б можливість переробляти важко- і нерозчинні у воді мінерали, є надзвичайно актуальними. Одним з найперспективніших способів вирішення цього завдання є застосування набагато активніших розчинників порівняно з водою, а саме водних розчинів мінеральних кислот, наприклад, нітратної кислоти, яка характеризується високою розчинювальною здатністю і дає змогу ввести в одержане добриво додатковий поживний елемент – азот.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** У наших попередніх дослідженнях [1–3] вивчено кінетику розчинення лангбейнітового концентрату у водних розчинах хлоридної кислоти різної концентрації у температурному інтервалі 293...323 К. Масове співвідношення між лангбейнітовим

концентратом і розчинником змінювали у межах 1:2...1:3. Інтенсивність перемішування відповідала зміні відцентрового критерію Рейнольдса від 6000 до 19000. Визначено оптимальні параметри процесу, а саме: вміст HCl у розчиннику 15 мас. %, тривалість процесу 20–25 хв, температура 313 К, масове співвідношення між твердою і рідкою фазами (Т:Р) 1:3, швидкість обертання мішалки 200 об/хв ( $Re_{\text{відц}}$  11400). Показано, що розчинення у середовищі хлоридної кислоти відбувається в дифузійній області, розраховано константи швидкості процесу за різних умов його здійснення [2, 3].

**Постановка проблеми.** Для вибору найефективнішого кислотного розчинника необхідно дослідити розчинення важкорозчинних калійно-магнієвих мінералів у водних розчинах інших кислот, зокрема, нітратної.

**Мета роботи.** Метою досліджень було визначення кінетичних показників розчинення та ступенів вилучення сульфатів калію, магнію і кальцію у розчин за різного вмісту нітратної кислоти у розчиннику і різних масових співвідношень між лангбейнітовим концентратом і розчинником та порівняти одержані результати з одержаними раніше при застосуванні як розчинника водних розчинів хлоридної кислоти.

**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  $H_2O_{\text{гир}}$  15,78, використовували водні розчини нітратної кислоти з вмістом 5, 10, 15 і 20 мас. %  $HNO_3$ . У першій серії дослідів вивчали вплив концентрації нітратної кислоти у розчиннику на ступені вилучення іонів  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  і  $Ca^{2+}$  з лангбейнітового концентрату у розчин, швидкість і тривалість розчинення. Розчинення здійснювали за температури доквілля та сталої інтенсивності перемішування реакційного середовища. Масове співвідношення між лангбейнітовим концентратом і водним розчином нітратної кислоти (Т:Р) у цій серії дослідів було однаковим і 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 [4] та іонів  $K^+$  методом полуменевої фотометрії [5]. 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 їхнє обговорення.** Експериментальні щодо швидкості розчинення лангбейнітового концентрату у водних розчинах нітратної кислоти різної концентрації показано на рис.1, з якого видно, що із зростанням вмісту  $HNO_3$  в розчиннику від 5 до 10 мас. % концентрація калію сульфату у розчині помітно збільшується. Так, в 5 % розчині  $HNO_3$  максимальна концентрація  $K^+$  становить 27,93 г/л, а в 10 % – вже 33,45 г/л. За 15 % вмісту  $HNO_3$  в розчиннику концентрація  $K^+$  в розчині збільшується до 33,90 г/л, з подальшим підвищенням вмісту  $HNO_3$  до 20 % зростає до 34,72 г/л.

Аналогічно відбувається розчинення магнію сульфату: з підвищенням вмісту нітратної кислоти в розчиннику концентрація іонів  $Mg^{2+}$  у розчині зростає, досягаючи у 15 % розчині  $HNO_3$  19,20 г/л. За 20 % концентрації  $HNO_3$  вона збільшується незначно – лише до 19,47 г/л.

Експериментальні кінетичні дані показують, що концентрація іонів  $K^+$  в розчині зростає протягом 10–20 хв від початку процесу, а з подальшим збільшенням тривалості розчинення залишається практично сталою.

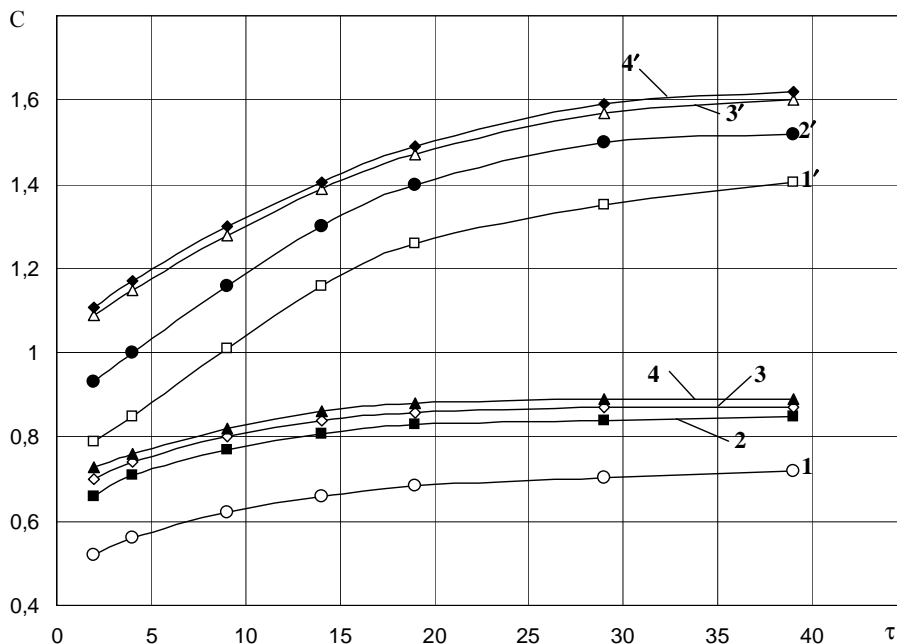


Рис.1. Зміна концентрації  $K^+$  (криві 1-4) і  $Mg^{2+}$  (криві 1'-4') в розчині (C, екв/л) в часі ( $\tau$ , хв) за різного вмісту  $HNO_3$  в розчиннику (мас. %): 1, 1'-5; 2, 2'-10; 3, 3'-15; 4, 4'-20

Як свідчать дані, наведені на рис. 2, ступінь вилучення іонів  $K^+$  у розчин є найвищим серед усіх катіонів важкорозчинних мінералів. Він досягає найвищого значення 96,49 % за 10 % вмісту  $HNO_3$  в розчині (крива 1) і з подальшим збільшення концентрації кислоти у розчині практично не змінюється. Крива зміни ступеня вилучення іонів  $Mg^{2+}$  має нечітко виражений екстремум (крива 2), який відповідає 15 % концентрації нітратної кислоти і дорівнює 74,55 %. Із збільшенням концентрації кислоти в розчині до 20 % ступінь вилучення магнію сульфату зменшується, що можна пояснити висолювальною дією кальцію сульфату, вміст якого у розчині і ступінь вилучення зі збільшенням вмісту кислоти (крива 3) безперервно зростає. Беручи до уваги те, що за високого вмісту  $HNO_3$  в розчиннику (понад 15 %) ступінь вилучення калію не збільшується, а ступінь вилучення магнію навіть зменшується, приходимо до висновку, що концентрація 10–15 %  $HNO_3$  є оптимальною.

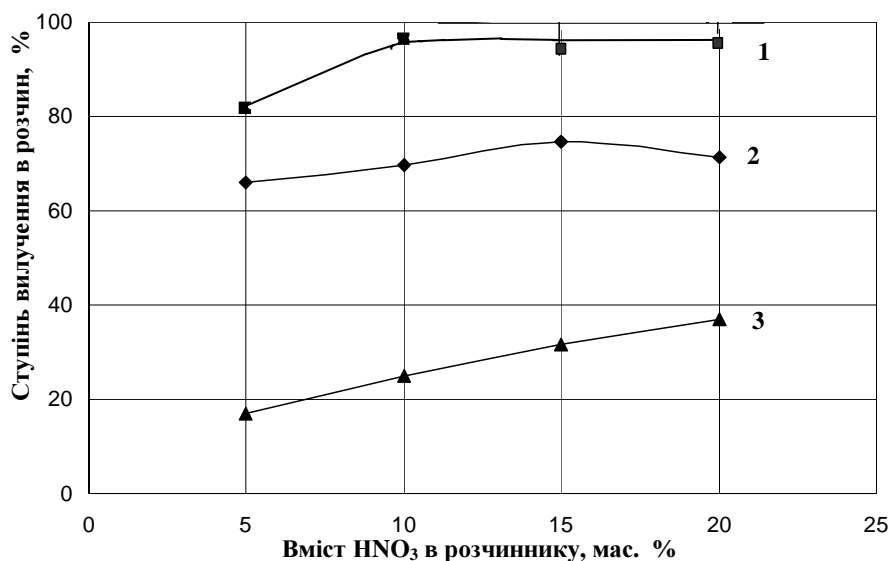


Рис.2. Залежність ступенів вилучення різних іонів у розчин від вмісту нітратної кислоти в розчиннику: 1 –  $K^+$ ; 2 –  $Mg^{2+}$ ; 3 –  $Ca^{2+}$

**Результати розрахунків площі поверхні та констант швидкості розчинення  
з лангбейнітового концентрату калію і магнію сульфатів**

Початкові умови:  $V_{розч} = 1 \text{ л}$ ;  $S_n(K_2SO_4) = 0,778 \text{ м}^2$ ;  $S_n(MgSO_4) = 1,24 \text{ м}^2$

Час, хв	Ступінь розчинення $x$ , %		Площа поверхні розчинення $S$ , м <sup>2</sup>		Константа швидкості розчинення $K$ , 1/(хв·м <sup>2</sup> )	
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>
5 % HNO <sub>3</sub> ; T:P = 1:3						
4	63,60	39,57	0,28	0,80	1,34	0,30
9	70,77	47,06	0,23	0,70	0,97	0,20
14	75,28	54,21	0,19	0,60	0,95	0,27
19	77,07	58,91	0,18	0,54	0,84	0,30
29	79,29	62,40	0,16	0,50	0,755	0,21
39	81,75	65,47	0,14	0,45	–	–
Середнє					0,97	0,26
10 % HNO <sub>3</sub> ; T:P = 1:3						
4	80,03	45,93	0,16	0,71	2,76	0,38
9	88,82	51,97	0,10	0,62	2,53	0,26
14	89,60	59,78	0,08	0,53	2,36	0,26
19	92,89	64,30	0,06	0,47	2,88	0,29
29	94,51	68,89	0,04	0,41	3,35	0,37
39	96,49	69,77	0,03	0,40	–	–
Середнє					2,78	0,31
15 % HNO <sub>3</sub> ; T:P = 1:3						
4	81,41	51,68	0,145	0,64	3,32	0,50
9	88,09	57,63	0,09	0,56	3,18	0,32
14	91,56	62,27	0,07	0,50	3,29	0,29
19	95,62	66,01	0,03	0,45	–	0,29
29	95,62	70,50	0,03	0,39	–	0,35
39	95,62	71,85	0,03	0,37	–	–
Середнє					3,26	0,35
20 % HNO <sub>3</sub> ; T:P = 1:3						
4	81,82	51,42	0,15	0,64	3,20	0,50
9	88,28	57,20	0,09	0,56	3,14	0,32
14	90,62	61,12	0,07	0,51	2,97	0,27
19	93,74	66,01	0,04	0,455	5,87	0,29
29	95,84	69,87	0,03	0,40	3,89	0,34
39	95,84	71,30	0,03	0,38	–	–
Середнє					3,10	0,34
15 % HNO <sub>3</sub> ; T:P = 1:2						
4	79,32	52,54	0,16	0,62	4,62	0,72
9	79,85	53,83	0,15	0,61	2,24	0,36
14	80,63	55,67	0,15	0,585	1,63	0,22
19	81,85	57,54	0,14	0,56	1,51	0,26
29	83,36	60,71	0,13	0,52	–	0,33
39	83,36	62,75	0,13	0,49	–	–
Середнє					1,79	0,26
15 % HNO <sub>3</sub> ; T:P = 1:2,5						
4	78,59	52,20	0,17	0,63	2,68	0,54
9	82,74	55,52	0,13	0,59	2,62	0,29
14	87,03	59,39	0,10	0,54	1,88	0,25
19	89,92	62,94	0,08	0,49	2,10	0,24
29	93,78	65,53	0,05	0,455	–	0,20
39	93,78	70,23	0,05	0,39	–	–
Середнє					2,32	0,30

Одержані експериментальні дані обробляли за відомим кінетичним рівнянням розчинення Щукарева [6] аналогічно, як і в роботах [2, 3], де розчинником слугували розчини хлоридної кислоти.

Сталість значень розрахованих констант швидкості розчинення сульфатів калію і магнію (таблиця) у часі свідчить про дифузійну область перебігу розчинення. Розраховані значення констант швидкості, наведені в таблиці, свідчать про те, що розчинення калію сульфату з важкорозчинних мінералів у 5 % розчині нітратної кислоти відбувається в 4 рази швидше, ніж магнію сульфату. З підвищенням концентрації кислоти у розчиннику швидкості розчинення цих солей відрізняються майже на порядок. Наприклад, в 10 % розчині нітратної кислоти константа швидкості розчинення магнію сульфату дорівнює 0,31, а калію сульфату – 2,78  $1/(хв \cdot м^2)$ . У 15 % розчині  $HNO_3$  ці швидкості зростають в 1,12–1,17 разів, а в 20 % – практично не змінюються порівняно з попередньою концентрацією нітратної кислоти.

Отже, одержані експериментальні дані з розчинення мінералів лангбейнітового концентрату у водних розчинах нітратної кислоти із зміною її концентрації у межах 5...20 мас. % дають можливість визначити такі оптимальні параметри цього процесу: вміст  $HNO_3$  в початковому розчиннику – 15 мас. %, тривалість розчинення 10–15 хв. У наступній серії досліджень вивчався вплив на ступені вилучення іонів  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  і  $Ca^{2+}$  в розчин, швидкість і тривалість розчинення масового співвідношення між розчинником і лангбейнітовим концентратом (Р:Т), яке змінювали в межах 1:2...1:3. Розчинення здійснювали за температури доквілля та сталої інтенсивності перемішування реакційного середовища. Як розчинник використовували 15 % водний розчин нітратної кислоти.

Експериментальні дані з розчинення наведено на рис.3, з якого видно, що зміна Т:Р має істотний вплив на показники процесу. Зі збільшенням цього співвідношення концентрації калію і магнію сульфатів у розчині зменшуються внаслідок збільшення об'єму рідкої фази (ефект розведення). Однак ступені вилучення калію, магнію і кальцію сульфатів у розчин зростають (рис. 4). З усіх досліджених співвідношень співвідношення Т:Р = 1:3 дає можливість досягти найбільших значень ступенів вилучення калію і магнію. Так, ступінь вилучення калію за Т:Р = 1:3 досягає 95,62 % проти 83,36 % за Т:Р = 1:2. Збільшення відношення Т:Р понад 1:3 є, очевидно, недоцільним, оскільки при цьому зростуть об'єми розчинів, які потрібно буде переробляти без істотного збільшення ступеня вилучення калію. Отже, одержані результати дають підстави вважати співвідношення між твердою і рідкою фазами, яке дорівнює 1:3, оптимальним.

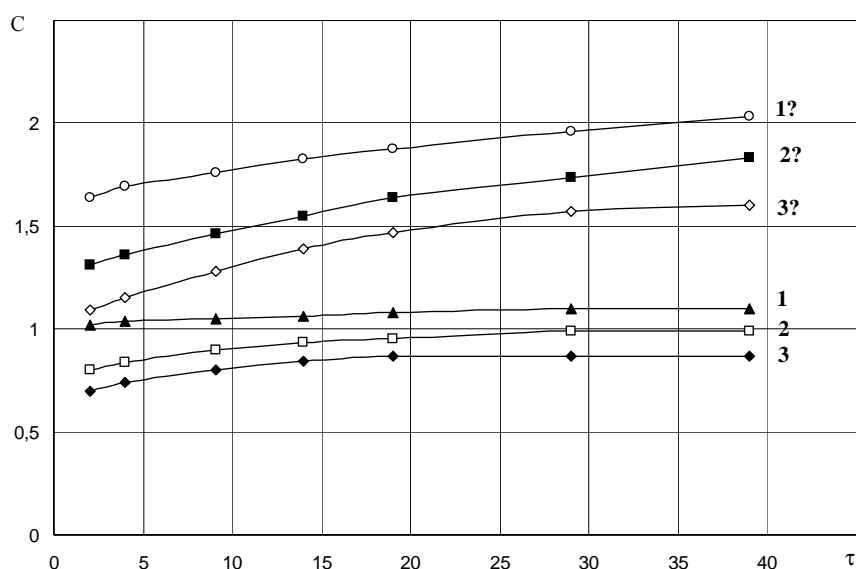


Рис.3. Зміна концентрації  $K^+$  (криві 1-3) і  $Mg^{2+}$  (криві 1'-3') в розчині (C, екв/л) в часі ( $\tau$ , хв) за різного масового співвідношення між розчинником і лангбейнітовим концентратом: 1, 1' – 2:1; 2, 2' – 2,5:1; 3, 3' – 3:1

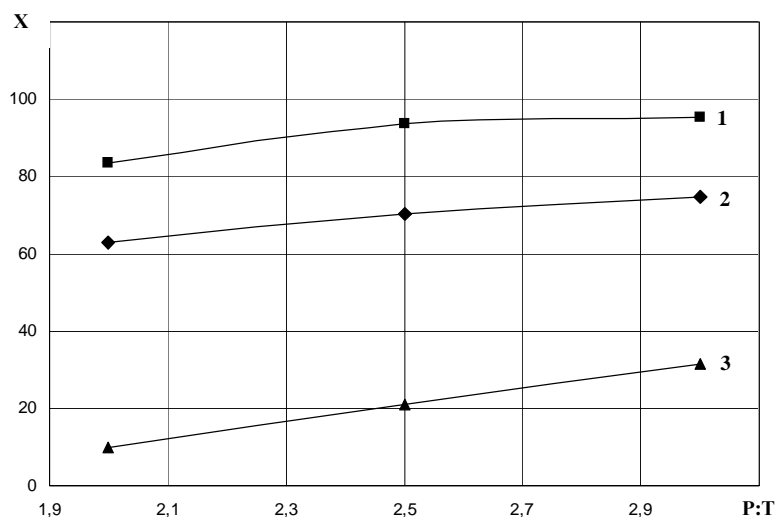


Рис.4. Залежність ступенів вилучення різних іонів у розчин (X, %) від масового співвідношення між розчинником і лангбейнітовим концентратом (P:T): 1 – K<sup>+</sup>; 2 – Mg<sup>2+</sup>; 3 – Ca<sup>2+</sup>

З даних таблиці видно, що зі збільшенням співвідношення T:P, тобто об'єму рідкої фази відносно лангбейнітового концентрату, константи швидкості розчинення як калію сульфату, так і магнію сульфату збільшуються. Це також підтверджує перебіг процесу у дифузійній області, оскільки зі збільшенням об'єму розчину зменшується концентрація солей у ньому, отже, зменшується в'язкість і зростають коефіцієнти дифузії відповідних іонів.

Порівнюючи одержані результати з результатами досліджень розчинення лангбейнітового концентрату у водних розчинах хлоридної кислоти [1–3], бачимо, що за однакових умов здійснення процесу застосування нітратної кислоти дає змогу значно підвищити ступені вилучення корисних компонентів порівняно з хлоридно-кислотним розчиненням, а саме: калію до 96,5 проти 79,5 % і магнію – до 74,6 проти 57 %. Розчинення значно прискорюється: константи швидкості розчинення дорівнюють для калію і магнію відповідно (1/(м<sup>2</sup>·хв): у розчині хлоридної кислоти 1,22 і 0,25, у розчині нітратної кислоти 3,26 і 0,35; необхідна тривалість процесу зменшується з 20–25 хв до 10–15 хв.

### Висновки

1. Оптимальним вмістом нітратної кислоти у розчиннику можна вважати 10–15 % HNO<sub>3</sub>, а оптимальним масовим співвідношенням між лангбейнітовим концентратом і розчинником 1:3. Розчинення в зазначених умовах дає змогу досягти ступенів вилучення у розчин відповідно (%): калію сульфату 96,5, магнію сульфату 74,6.

2. Розчинення відбувається в дифузійній області. Розраховані константи швидкості розчинення в оптимальних умовах дорівнюють відповідно (1/(м<sup>2</sup>·хв): калію сульфату 3,26; магнію сульфату 0,35.

3. Застосування як розчинника водного розчину нітратної кислоти порівняно з розчином хлоридної кислоти дає змогу інтенсифікувати розчинення лангбейнітового концентрату.

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

1. Перекупко Т.В., Блажівський К.І., Максимович І.Є., Цвігун Л.М. 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. Перекупко Т.В., Кошлай М.Ф., Блажівський К.І., Максимович І.Є. Вплив температури на кінетику розчинення лангбейнітового концентрату у розчині хлоридної кислоти // Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2007. – № 590. – С.24–27. 4. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. проф. Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1973. – С. 71–74. 5. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии: Пер. с англ. – М.: Мир, 1979. – С.398–399. 6. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. – М.: Химия, 1968. – 304 с.