

УДК 661.311.1

М.І. Артус¹, І.Ю. Костів¹²

Дослідження реакцій конверсії хлоридних калійних і калійно-магнієвих мінералів із натрій сульфатом

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна
²Державний науково-дослідний інститут галургії, м. Калуш

Робота присвячена вивченню термодинамічної ймовірності перебігу реакцій конверсії мінералів полімінеральної калійної сировини з натрій сульфатом. Розрахована зміна ентальпії реакцій конверсії кайніту в шеніт з натрій сульфатом і калій хлоридом та лангбейніту з натрій сульфатом та калій хлоридом.

Ключові слова: полімінеральна калійна руда, кайніт, лангбейніт, шеніт, калій хлорид, магній хлорид, натрію сульфат, конверсія.

М.І. Artus¹, I. Yu. Kostiv¹²

Research Reactions Conversion of Chloride, Potassium and Potassium-Magnesium Minerals from Sodium Sulphate

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine
²The State Scientific Research Institute of Gallurgy, Kalush

The work is devoted to the study of thermodynamics probability run of reactions conversion minerals of poliminerals potassium materials from sodium sulphate. Calculate the change enthalpy of reactions conversion kainite in a shenite from sodium sulphate and potassium chloride and langbeynite from sodium sulphate and potassium chloride in a shenite.

Key words: poliminerals potassium ore, kainite, langbeynite, shenite, potassium chloride, magnesium chloride, sodium sulphate, conversion.

Стаття постуила до редакції 25.01.2011; прийнята до друку 25.02.2011.

Вступ

Перероблення полімінеральних калійних солей на безхлоридний шеніт ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$) і калімагнезію супроводжується реакціями конверсії і утворенням магній хлориду, який у вигляді надлишкового шенітового розчину з метою зменшення втрат цінних компонентів, направляють на багатостадійне випаровування [1]. Це спричиняє значні додаткові капітальні та енергетичні витрати і зниження економічної ефективності виробництва. Уникнути утворення магній хлориду можна шляхом контактування вихідної сировини, що містить хлоридні калійні

(сильвін KCl) і калійно-магнієві (каїніт $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$, карналіт $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) мінерали, з натрій сульфатом або його мінералами (мірабіліт $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, тенардит Na_2SO_4 , вантгоффіт $3Na_2SO_4 \cdot MgSO_4$). У результаті перебігу реакцій конверсії утворюються сульфатні калійні і калійно-магнієві солі і натрій хлорид.

Підставу для очікування такого напрямку перебігу реакції дає той факт, що в покладах полімінеральних калійних руд хлорид калію і мінерали, які його містять, одночасно з мінералами натрій сульфату не виявлені [2]. Крім того, у довідниковій літературі [3-5] поля кристалізації цих мінералів на діаграмах

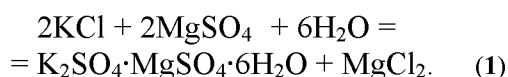
розчинності не мають спільної границі і спільних фігуративних точок, а в твердих фазах немає одночасної їх присутності.

Підготовлену таким чином вихідну сировину направляють на змішування з нагрітим зворотнім шенітовим розчином, шеніт розчиняється, розчин відділяють від нерозчинних мінералів і глинистих домішок і охолоджують для кристалізації продукційного шеніту. Останній фільтрують і висушують з одержанням калімагнезії, а розчин, у якому концентрація магній хлориду залишається постійно, повертається на розчинення вихідної конвертованої із натрій сульфатом сировини. У результаті цього відпадає необхідність випаровування шенітового розчину і значно спрощується технологія перероблення полімінеральної сировини.

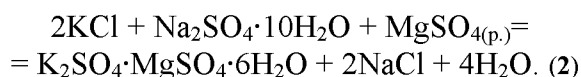
Метою цієї роботи було вивчення термодинамічної ймовірності перебігу реакцій конверсії мінералів полімінеральної калійної сировини з натрій сульфатом.

I. Теоретична частина

Сильвін у середовищі насиченого розчину конвертує в шеніт за реакцією:

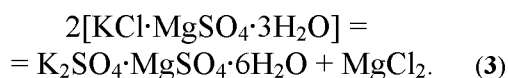


У присутності натрій сульфату реакція конверсії протікає без утворення магній хлориду:

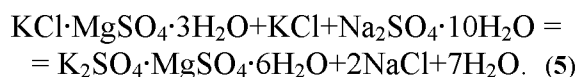
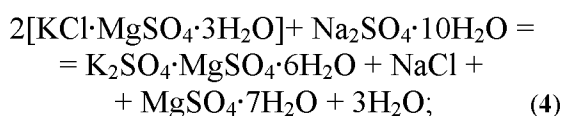


За надлишку натрій сульфату і нормальної температури може утворюватись астраханіт $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а в нагрітому розчині, вище 343 К – вантгоффіт $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$.

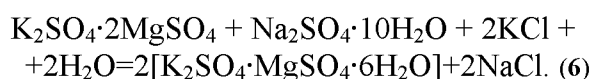
Каїніт у середовищі шенітового розчину конвертує в шеніт за рівнянням реакції:



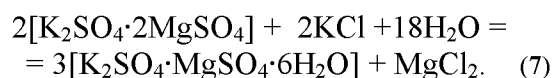
У присутності натрій сульфату конверсія каїніту з утворенням шеніту протікає без утворення магній хлориду:



Гідратація важкорозчинного лангбейніту в присутності калій хлориду і натрій сульфату протікає за рівнянням реакції:



Із наведеного рівняння реакції видно, що кристалізаційна вода натрій сульфату бере участь у конверсії лангбейніту в шеніт. Без натрій сульфату гідратація лангбейніту в присутності калій хлориду протікає за рівнянням реакції:



Для визначення термодинамічної ймовірності перебігу реакцій конверсії хлоридних мінералів із натрій сульфатом у шеніт важливо встановити зміну їх ентальпії.

За ентальпіями утворення мінералів розрахований тепловий ефект реакції згідно закону Гесса [6]:

$$\Delta H_{p-цїї} = \sum \Delta H_{np.p-цїї} - \sum \Delta H_{вих.p-n}, \quad (8)$$

де $\sum \Delta H_{np.p-цїї}$ – сума ентальпій утворення продуктів реакції;

$\sum \Delta H_{вих.p-n}$ – сума ентальпій утворення вихідних речовин.

До чисто хемічних реакцій можна віднести і процес розпаду йонних кристалів на йони газу:

$$\Delta H_k = K^+_{(r)} + A^-_{(r)} + (-\Delta H^0_{298}), \quad (9)$$

де ΔH_k – ентальпія утворення йонного кристалу;

ΔH^0_{298} – тепловий ефект реакції.

Тепловий ефект таких процесів називається енергією кристалічної ґратки, яка дорівнює теплоті розчинення цієї речовини з протилежним знаком « $-\Delta H_p$ »:

$$\Delta H_k = K^+_{(r)} + A^-_{(r)} + \Delta H_p, \quad (10)$$

де ΔH_p – теплота розчинення.

II. Результати та обговорення

Розраховуємо зміну ентальпії для реакції (4) і (5) конверсії каїніту (Ka) з натрій сульфатом та калій хлоридом у шеніт (She).

Ентальпії утворення мінералів, які беруть участь у реакції (5):

$$\Delta H_{k\text{She}} = 2K^+_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + \text{Mg}^{2+}_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + 6\text{H}^+_{(r)} + 6\text{OH}^-_{(r)} + \Delta H_{p\text{She}}; \quad (11)$$

$$\Delta H_{k\text{Ka}} = K^+_{(r)} + \text{Cl}^-_{(r)} + \text{Mg}^{2+}_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + 3\text{H}^+_{(r)} + 3\text{OH}^-_{(r)} + \Delta H_{p\text{Ka}}; \quad (12)$$

$$\Delta H_{k\text{Mir}} = 2\text{Na}^+_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + 10\text{H}^+_{(r)} + 10\text{OH}^-_{(r)} + \Delta H_{p\text{Mir}}; \quad (13)$$

$$\Delta H_{k\text{Ep}} = \text{Mg}^{2+}_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + 7\text{H}^+_{(r)} + 7\text{OH}^-_{(r)} + \Delta H_{p\text{Ep}}; \quad (14)$$

$$\Delta H_{k\text{La}} = 2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Mg}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + \Delta H_{p\text{La}}; \quad (15)$$

$$\Delta H_{k\text{NaCl}} = \text{Na}^+_{(r)} + \text{Cl}^-_{(r)} - \Delta H^0_{298\text{NaCl}}; \quad (16)$$

$$\Delta H_{k\text{KCl}} = \text{K}^+_{(r)} + \text{Cl}^-_{(r)} - \Delta H^0_{298\text{KCl}}; \quad (17)$$

Теплоти розчинення мінералів [6] будуть дорівнювати:

$$\begin{aligned}\Delta H_{p\text{Ep}} &= -15,71 \text{ кДж/моль [5];} \\ \Delta H_{p\text{She}} &= -42,61 \text{ кДж/моль [6];} \\ \Delta H_{p\text{Ka}} &= 6,21 \text{ кДж/моль [6];} \\ \Delta H_{p\text{Mir}} &= 78,5 \text{ кДж/моль [5];} \\ \Delta H_{p\text{La}} &= 86,88 \text{ кДж/моль [6];} \\ \Delta H_{298\text{NaCl}}^0 &= 5,13 \text{ кДж/моль [7];} \\ \Delta H_{298\text{KCl}}^0 &= 18,67 \text{ кДж/моль [7];} \\ \Delta H_{298\text{MgCl}_2}^0 &= -12,31 \text{ кДж/моль [5].}\end{aligned}$$

Зміна ентальпії реакції (5) дорівнює:

$$\begin{aligned}\Delta H_{p\text{-yii}} &= [(2\text{K}^+_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + \text{Mg}^{2+}_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + \\ &+ 6\text{H}^+_{(r)} + 6\text{OH}^-_{(r)} + \Delta H_{p\text{She}}) + 2(\text{Na}^+_{(r)} + \\ &+ \text{Cl}^-_{(r)} - \Delta H_{298\text{NaCl}}^0) + 7(\text{H}^+_{(r)} + \text{OH}^-_{(r)})] - \\ &- [(\text{K}^+_{(r)} + \text{Cl}^-_{(r)} + \text{Mg}^{2+}_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + 3\text{H}^+_{(r)} + \\ &+ 3\text{OH}^-_{(r)} + \Delta H_{p\text{Ka}}) + (\text{K}^+_{(r)} + \text{Cl}^-_{(r)} + \Delta H_{298\text{KCl}}^0) + \\ &+ (2\text{Na}^+_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + 10\text{H}^+_{(r)} + 10\text{OH}^-_{(r)} + \Delta H_{p\text{Mir}})].\end{aligned}$$

Після скорочення однакових доданків одержуємо:

$$\begin{aligned}\Delta H_{p\text{-yii}} &= \Delta H_{p\text{She}} + 2\Delta H_{298\text{NaCl}}^0 - (\Delta H_{p\text{Ka}} + \\ &+ \Delta H_{298\text{KCl}}^0 + \Delta H_{p\text{Mir}}) = -42,61 + 2 \times 5,13 - \\ &- (6,21 + 18,67 + 78,5) = -135,73 \text{ кДж/моль.}\end{aligned}$$

При взаємодії каїніту з натрій сульфатом з утворенням шеніту зміну ентальпії реакції (4) на одну молекулу каїніту розраховують аналогічно:

$$\begin{aligned}\Delta H_{p\text{-yii}} &= [(2\text{K}^+_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + \text{Mg}^{2+}_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + \\ &+ 6\text{H}^+_{(r)} + 6\text{OH}^-_{(r)} + \Delta H_{p\text{She}}) + (\text{Na}^+_{(r)} + \text{Cl}^-_{(r)} + \\ &+ \Delta H_{298\text{NaCl}}^0) + (\text{Mg}^{2+}_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + 7\text{H}^+_{(r)} + \\ &+ 7\text{OH}^-_{(r)} + \Delta H_{p\text{Ep}}) + 3(\text{H}^+_{(r)} + \text{OH}^-_{(r)})] - \\ &- [2(\text{K}^+_{(r)} + \text{Cl}^-_{(r)} + \text{Mg}^{2+}_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + 3\text{H}^+_{(r)} + \\ &+ 3\text{OH}^-_{(r)} + \Delta H_{p\text{Ka}}) + (2\text{Na}^+_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + \\ &+ 10\text{H}^+_{(r)} + 10\text{OH}^-_{(r)} + \Delta H_{p\text{Mir}})].\end{aligned}$$

Після скорочення подібних доданків одержуємо:

$$\begin{aligned}\Delta H_{p\text{-yii}} &= \Delta H_{p\text{She}} + \Delta H_{298\text{NaCl}}^0 + \Delta H_{p\text{Ep}} - \\ &- (2\Delta H_{p\text{Ka}} + \Delta H_{p\text{Mir}}) = -42,61 + 5,13 - 15,71 - \\ &- (2 \times 6,21 + 78,5) = -144,11 \text{ кДж/моль.}\end{aligned}$$

На одну молекулу каїніту ентальпія реакції дорівнює $-72,055$ кДж/моль.

Результати розрахунку показують, що теплота розчинення – величина від’ємна, це вказує на екзотермічність процесу конверсії та термодинамічну ймовірність самовільного її протікання.

Для реакції (6) зміна ентальпії дорівнює:

$$\begin{aligned}\Delta H_{p\text{-yii}} &= [2(2\text{K}^+_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + \text{Mg}^{2+}_{(r)} + \\ &+ \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + 6\text{H}^+_{(r)} + 6\text{OH}^-_{(r)} + \Delta H_{p\text{She}}) + \\ &+ 2(\text{Na}^+_{(r)} + \text{Cl}^-_{(r)} + \Delta H_{298\text{NaCl}}^0)] - [(2\text{K}^+_{(r)} + \\ &+ \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + 2\text{Mg}^{2+}_{(r)} + 2\text{SO}_4^{2-}_{(r)} + \Delta H_{p\text{La}}) + \\ &+ (2\text{Na}^+_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + 10\text{H}^+_{(r)} + 10\text{OH}^-_{(r)} + \\ &+ \Delta H_{p\text{Mir}}) + 2(\text{K}^+_{(r)} + \text{Cl}^-_{(r)} + \Delta H_{298\text{KCl}}^0) + \\ &+ 2(\text{H}^+_{(r)} + \text{OH}^-_{(r)})].\end{aligned}$$

Після скорочення подібних доданків одержуємо:

$$\begin{aligned}\Delta H_{p\text{-yii}} &= 2\Delta H_{p\text{She}} + 2\Delta H_{298\text{NaCl}}^0 - (\Delta H_{p\text{La}} + \\ &+ \Delta H_{p\text{Mir}} + 2\Delta H_{298\text{KCl}}^0) = -2 \times 42,61 + 2 \times 5,13 - \\ &- (86,88 + 78,5 + 18,67) = -259,01 \text{ кДж/моль.}\end{aligned}$$

Зміна ентальпії реакції (7) дорівнює:

$$\begin{aligned}\Delta H_{p\text{-yii}} &= [3(2\text{K}^+_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + \text{Mg}^{2+}_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + \\ &+ 6\text{H}^+_{(r)} + 6\text{OH}^-_{(r)} + \Delta H_{p\text{She}}) + (\text{Mg}^{2+}_{(r)} + 2\text{Cl}^-_{(r)} + \\ &+ \Delta H_{298\text{MgCl}_2}^0)] - [2(2\text{K}^+_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + 2\text{Mg}^{2+}_{(r)} + \\ &+ 2\text{SO}_4^{2-}_{(r)} + \Delta H_{p\text{La}}) + 2(\text{K}^+_{(r)} + \text{Cl}^-_{(r)} + \\ &+ \Delta H_{298\text{KCl}}^0) + 18(\text{H}^+_{(r)} + \text{OH}^-_{(r)})].\end{aligned}$$

Після скорочення подібних доданків одержуємо:

$$\begin{aligned}\Delta H_{p\text{-yii}} &= 3\Delta H_{p\text{She}} + \Delta H_{298\text{MgCl}_2}^0 - (2\Delta H_{p\text{La}} + \\ &+ 2\Delta H_{298\text{KCl}}^0) = -3 \times 42,61 - 12,31 - \\ &- (2 \times 86,88 + 2 \times 18,67) = -351,24 \text{ кДж/моль.}\end{aligned}$$

За реакцією (6) зміна ентальпії дорівнює $-259,01$ кДж/моль. На одну молекулу лангбейніту в реакції (7) зміна ентальпії дорівнює $-175,62$ кДж/моль.

Реакція конверсії лангбейніту в шеніт з натрій сульфатом протікає з виділенням більшої кількості тепла на одну молекулу лангбейніту, ніж без нього. Це дає підставу очікувати, що кристалогідрат натрій сульфату сприятиме перебігу реакції конверсії лангбейніту в шеніт. Кристалізаційна вода натрій сульфату переходить у кристалогідрат шеніту. В присутності кристалогідрату натрій сульфату протікає реакція конверсії каїніту в шеніт. Отже, наведені теоретичні розрахунки підтверджують можливість переведення мінералів руди – важкорозчинного лангбейніту, а також хлоридного мінералу каїніту – в шеніт і натрій хлорид, що дасть змогу переробляти полімінеральну калійну сировину без утворення надлишкових магнійхлоридних розчинів. Одержані результати теоретичних розрахунків доцільно перевірити на полікомпонентній природній сировині в лабораторних умовах.

Висновки

1. Розрахована зміна ентальпії реакції конверсії каїніту з натрій сульфатом у шеніт показує від’ємне її значення, що свідчить про термодинамічну ймовірність перебігу процесу.

2. Для лангбейніту в присутності кристалогідрату натрій сульфату перебіг реакції конверсії має високу ймовірність.

3. У середовищі шенітового розчину і в присутності натрій сульфату зміна ентальпії реакції конверсії на одну молекулу лангбейніту в шеніт більша, ніж без натрій сульфату (відповідно $-259,01$ та $-175,62$ кДж/моль), що вказує на позитивний вплив натрій сульфату на процес.

Література

1. **Грабовенко В.А.** Производство бесхлорных калийных удобрений / В.А. Грабовенко. – Ленинград: Химия, 1980. – 256 с.
2. **Лазаренко Є.К.** Мінералогія осадових утворень Прикарпаття / Є.А. Лазаренко, М.П. Габінет, О.П. Сливко. – Львів: Видавництво Львівського університету, 1962. – 482 с.
3. **Справочник по растворимости** солевых систем / Под ред. А.Д. Пельша. – Т.2, книга первая, вторая. – Ленинград: Химия, 1975. – 1064 с.
4. **Справочник по растворимости** / Под ред. В.В. Кафарова. Т. III, Книга первая. – Ленинград: Наука, 1969. – 944 с., Т III, книга вторая. – Ленинград: Наука, 1969. – 1172 с., Т.III, книга третья. – Ленинград: Наука, 1970. – 1222 с.
5. **Переработка природных солей** и рассолов. Справ очник / Под ред. И.Д. Соколова. – Ленинград: Химия, 1985. – 208 с.
6. **Кондратьев В.Н.** Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к електрону / Л.В. Гурвич, Г.В. Карачевцев, В.Н. Кондратьев, Ю.А. Лебедев, В.А. Медведев, В.К. Погапов, Ю.С. Ходеев. – Москва: Наука, 1974. – 154 с.
7. **Карапетьянц М.Х.** Общая и неорганическая химия / М.Х. Карапетьяну, С.И. Дракин. – Москва: Химия, 1981. – 168 с.
8. **Галургия.** Теория и практика / Под ред. И.Д. Соколова. – Ленинград: Химия, 1983. – 368 с.
9. **Гороновський І.Т.** Краткий справочник по химии / И.Т. Гороновський, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. Под ред. О.Д. Куриленка. – Київ: Наукова думка, 1974. – 992 с.

Артус М.І. – магістрант кафедри органічної та аналітичної хемії.

Костів І.Ю. – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хемії, директор державного підприємства «Науково-дослідний інститут галургії».

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.