

В. М. Атаманюк, Д. М. Симак, О. М. Данилюк, Я. М. Гумницький
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної інженерії

ПЕРІОДИЧНЕ РОЗЧИНЕННЯ КАЛІЙ ХЛОРИДУ ЗА ЗМІНИ ПАРАМЕТРІВ СИСТЕМИ

© Атаманюк В. М., Симак Д. М., Данилюк О. М.¹, Гумницький Я. М., 2017

Експериментально досліджено розчинення калію хлориду в апараті з механічним перемішуванням. Визначено залежність зміни концентрації солі з часом розчинення. Наведено теоретичні залежності для розрахунку балансових співвідношень між рідиною та твердою фазами за умов постійності об'єму розчину та його густини і за змінних умов цих параметрів. Наведено розрахункові залежності для балансових співвідношень та виконано їх графічне порівняння. Показано, що для умов високих концентрацій спостерігається незбіг балансових показників.

Ключові слова: розчинення, галургія, апарат з мішалкою, кінетика, калію хлорид, одинарна частинка.

V. M. Atamanyuk, D. M. Symak, O. M. Danyliuk, Ya. M. Gumnitsky

PERIODICAL DISSOLUTION OF POTASSIUM CHLORIDE DURING THE CHANGING OF PARAMETERS OF THE SYSTEM

© Atamanyuk V. M., Symak D. M., Danyliuk O. M.¹, Gumnitsky Ya. M., 2017

During the research there was experimentally investigated the dissolution of potassium chloride inside the apparatus with mechanical mixing. There was determined a function of change of salt concentration from the dissolution time. There were represented theoretical correlations for calculation of balance relations between liquid and solid phases in conditions of constant mixture volume and its density, and in conditions of changing of mentioned parameters. There are represented calculated function of balanced correlations and performed their graphical comparison. There is demonstrated the observation of mismatching of balanced readings in conditions of high concentrations.

Key words: dissolving, mineral salt production, apparatus with mixer, kinetics, potassium chloride, single particle.

Постановка проблеми. Розчинення твердих речовин у промисловості реалізується різними методами: розчиненням в апараті з механічним чи пневматичним перемішуванням, в апаратах з псевдозрідженим шаром зернистого матеріалу, у шнекових розчинниках та апаратах з нерухомим та рухомим шаром твердої фази [1]. Найширше розчинення застосовується у галургічній промисловості [2], де розчиненню підлягають природні солі з метою одержання різних продуктів, основна частка яких припадає на мінеральні калійні добрива. Наведені у літературі математичні моделі розчинення стосуються стаціонарних або квазістаціонарних процесів, під час розгляду яких не враховуються аспекти, які істотно впливають на процес. Один із недоліків математичних моделей полягає у тому, що не враховується зміна об'єму розчину у процесі розчинення твердих речовин. Ця зміна призводить до видозміни матеріального балансу системи. Особливо цей вплив спостерігається за високих концентрацій речовини у розчині, що існує на кінцевих стадіях

розчинення. Ми проаналізували цей процес на прикладі розчинення калій хлориду у воді. Цей процес використовується з метою одержання калійного добрива або його комбінації з іншими добривами. Очевидно, що у технологічному процесі концентрація солі повинна бути великою і наближатись до концентрації насичення.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Розчинення належить до одного з найрозповсюдженіших масообмінних процесів [1]. Основні закономірності розчинення визначаються загальними закономірностями масообмінних процесів, до яких належать закони термодинамічної рівноваги, збереження та перенесення тепла та маси [2]. Складовою частиною дослідження та перенесення результатів дослідження на технологічні процеси є метод математичного та фізичного моделювання [3, 4].

Найширше застосування розчинення відбувається у галургії [5], а також у хімічній, харчовій, фармацевтичній промисловостях. Розчинення калійних солей покладено в основу одержання мінеральних добрив. Природні солі – це суміш різних компонентів, зокрема у них знаходиться калію хлорид. Під час розчинення відбуваються не лише фізичні процеси, але у рідинній фазі відбуваються фізико-хімічні та хімічні перетворення. У деяких випадках внаслідок перетворень одержують безхлорне калійне добриво [4, 5]. У [8] досліджено метод холодної кристалізації під час розкладу карналіту з метою одержання калію хлориду.

Основна увага під час аналізу процесу розчинення приділяється кінетиці процесу на прикладі розчинення одинарних частинок кулястої форми [1]. Досліджуються різні аспекти розчинення. Встановлюється механізм процесу розчинення: дифузійний, кінетичний, перехідний [9]. Для кінетичного механізму визначено кінетичні коефіцієнти. Здебільшого механізм процесу розчинення належить до дифузійних, для яких є характерною залежність коефіцієнта масовіддачі від інтенсивності перемішування. Пневматичне перемішування та визначення коефіцієнта масовіддачі розглянуто у [10]. Розчинення в інших системах досліджено в [11]. Нестационарні аспекти під час розчинення одинарних частинок та їхній вплив на визначення коефіцієнта масовіддачі подано у [12].

Основна увага під час дослідження розчинення одинарних частинок приділяється визначенню коефіцієнта масовіддачі експериментально та представлення дослідних даних теоретично методом узагальнених змінних. У [13] дослідні дані щодо коефіцієнта масовіддачі порівняно з теоретичним коефіцієнтом, визначеним на основі теорії ізотропної турбулентності, та показана можливість застосування цього методу для визначення коефіцієнта масовіддачі.

У [15–16] розглядаються процеси розчинення у розчинах солей та у розплавах. Технологічні процеси передбачають проведення розчинення зі значною кількістю твердих частинок. Розчинення у шарі твердого матеріалу подано у [17–18].

Мета роботи – проаналізувати процес розчинення калій хлориду та визначити вплив зміни об'єму розчину за рахунок зміни концентрації розчину та його густини.

Експериментальні дослідження. Експерименти щодо встановлення кінетичних закономірностей розчинення частинок калію хлориду проводили в апараті з мішалкою. Для здійснення процесу розчинення у циліндричну ємність поміщали $W=1,0 \text{ дм}^3$ дистильованої води з початковою концентрацією солі $C_0=0$. В апарат засипалась попередньо підготовлена та розсіяна фракція калію хлориду. Середній розмір фракції становив $d_v=3 \text{ мм}$. Це значення використовувалось під час розрахунку процесу розчинення. Наважка твердої фази становила $M_0=300 \text{ г}$, що відповідало концентрації повного розчинення, що дорівнювало концентрації насичення.

Перемішування розчину здійснювали лопатевою мішалкою ($d_M=0,05 \text{ м}$ і $h=0,02 \text{ м}$). Кількість обертів мішалки встановлювалась регулятором та змінювалась у межах ($n=200-500 \text{ об/хв}$). Обертання мішалки здійснювали електродвигуном, кількість обертів визначали тахометром. Ця кількість обертів забезпечувала достатній контакт твердих частинок з рідиною. Розчинення проводилось за температури $20 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Після встановлення заданої кількості обертів засипалась наважка солі та вмикався секундомір. Через певні проміжки часу відбирались проби та аналізувались на вміст розчиненої солі.

Аналіз проводився визначенням концентрації іонів хлору. На основі обчислених даних будували залежності зміни концентрації калію хлориду у розчині з часом $C = f(\tau)$, що показано на рис. 1.

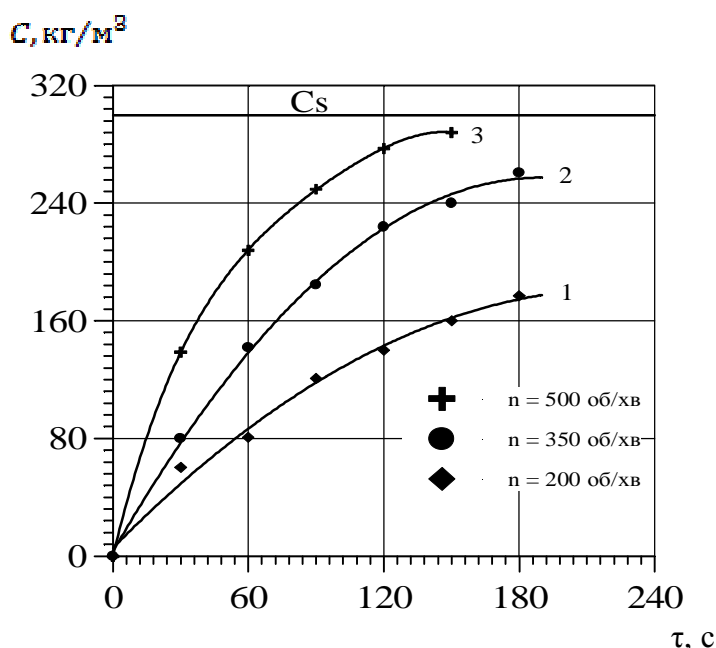


Рис. 1. Залежність зміни концентрації калію хлориду C від часу розчинення t за кількості обертів n (об/хв): 1 – 200; 2 – 350; 3 – 500

Дослідження процесу розчинення та інтерпретація дослідних даних вимагає встановлення багатьох параметрів. До них належить концентрація насичення C_s , значення якої у широкому інтервалі температур визначають за залежністю [2]:

$$C_s = 256,0 + 2,28355t - 4,8538 t^2. \quad (1)$$

Для температури досліду 20°C концентрація насичення дорівнюватиме:

$$C_s = 256,0 + 45,671 - 1,942 = 299,73 \text{ г/дм}^3. \quad (2)$$

Другим важливим параметром є залежність зміни густини розчину Γ від концентрації калію хлориду C : $\Gamma = f(C)$. Ці дані наведено у [3]. На рис. 2 показано їх графічну інтерпретацію.

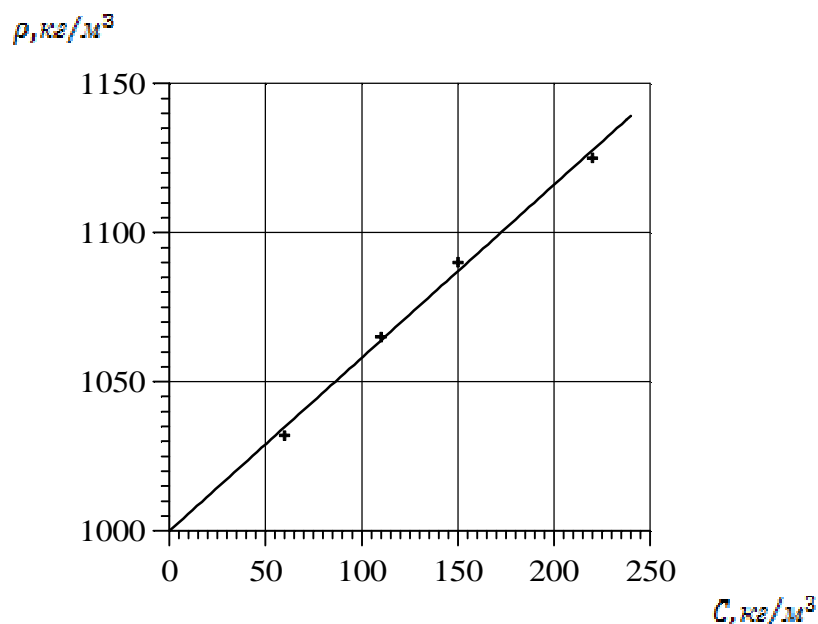


Рис. 2. Залежність густини розчину калію хлориду Γ від концентрації C

Як бачимо з рис. 2, ця залежність є прямолінійною, що характерно і для інших систем, яка відповідає рівнянню

$$r = r_0 + aC, \quad (3)$$

де r_0 – густина чистого розчинника за цієї температури; a – коефіцієнт пропорційності;

$$r = 1000 + 0,58 C. \quad (4)$$

Теоретичний аналіз процесу розчинення. Теоретичний аналіз розчинення стосується однієї із закономірностей масообмінного процесу, а саме – закону збереження, який покладено в основу складання матеріального балансу. Одержані експериментальні дані будуть розглянуті з позиції постійності об'єму реакційної суміші та його змінності внаслідок зміни густини розчину. Аналіз процесу передбачає, що у вихідному розчиннику речовина, що підлягає розчиненню, відсутня і початкова концентрація дорівнює нулю. Інтенсивне перемішування переводить тверді частинки у зважений стан, який досягається за кількості обертів $n = 500$ 1/хв. Процес перебігає у часі, а кількість твердої фази та її кількість у розчині будуть незмінними. Рівняння матеріального балансу має такий вигляд:

$$M_0 - M = W \cdot C, \quad (5)$$

де M_0 , M – початкова та поточна маси твердої фази у будь-який момент часу, кг; C – поточна концентрація калію хлориду у розчині у цей самий момент часу, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Увівши позначення $y = \frac{M}{M_0}$, $C_{\max} = \frac{M_0}{W}$, рівняння (5) запишеться так:

$$C_{\max}(1 - y) = C. \quad (6)$$

Рівняння (6) дає можливість знайти залежність між нерозчинною часткою твердої фази y та концентрацією компонента у рідині C . Значення C_{\max} для умов досліду становить $300 \text{ кг}/\text{м}^3$. Ці дані наведено у табл. 1 та показано на рис. 3 (крива 1).

Таблиця 1

Залежність між вмістом компонента у твердій фазі та розчині

$C, \text{кг}/\text{м}^3$	50	100	150	200	250	300
y	0,833	0,677	0,5	0,333	0,167	0

Недолік балансового рівняння (6) полягає у тому, що воно не враховує зміну об'єму рідинної фази під час розчинення твердої речовини у зв'язку зі збільшенням густини рідини. Рівняння матеріального балансу зі змінним об'ємом ґрунтується на таких співвідношеннях:

$$\begin{aligned} W \cdot r - W_0 \cdot r_0 &= M_0 - M \\ W \cdot C &= M_0 - M \end{aligned} \quad (7)$$

Спільний розв'язок рівнянь (7) та (3) дає змогу встановити величини W та C залежно від відносної частки твердої фази, що не розчинилась:

$$\begin{aligned} W &= W_0 \frac{r_0}{r_0 - C(1-a)} \\ C &= C_{\max} \frac{1-y}{1 + (1-a) \frac{C_{\max}}{r_0} (1-y)}. \end{aligned} \quad (8)$$

Результат виконаного теоретичного розрахунку концентрації калію хлориду згідно із залежністю (8) наведено у табл. 2 та показано на рис. 3 (крива 2).

Таблиця 2

**Залежність між вмістом компонента
у твердій фазі та розчині згідно із залежністю (8)**

$C, \text{кг/м}^3$	58,53	114,24	167,35	218,02	266,43
y	0,8	0,6	0,4	0,2	0

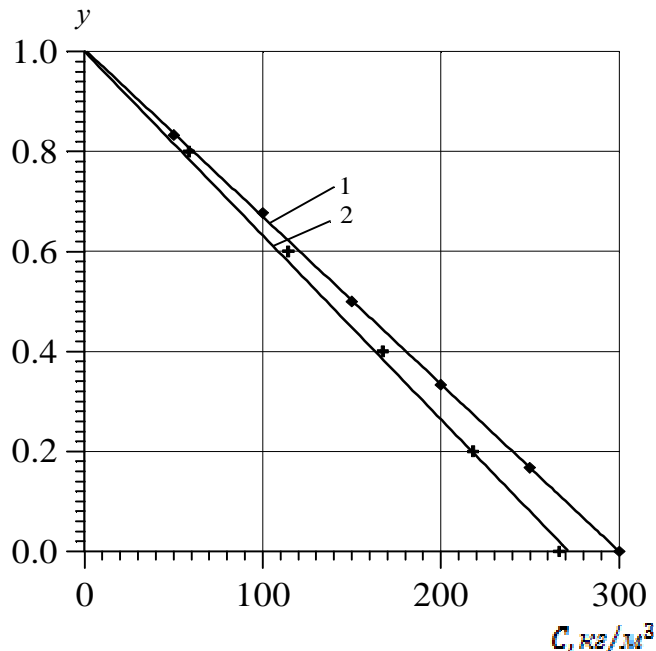


Рис. 3. Залежність між ступенем розчинення твердої фази у та концентрацією у розчині калію хлориду C під час періодичного розчинення: 1 – розрахунок згідно з лінійними балансовими рівнянням (6); 2 – розрахунок згідно з нелінійним балансовим рівнянням (8))

Аналіз графічної залежності показує розбіжність результатів розрахунків за лінійними рівняннями (6), згідно з якими густина рідинного середовища та його об'єм приймаються постійними, та нелінійним (8). Найбільше відхилення спостерігається в області високих концентрацій. Враховуючи, що метою розчинення є досягнення найвищих концентрацій, які наближаються до рівноважних концентрацій, що дорівнюють розчинності твердих тіл, ця обставина повинна братись до уваги. Наприклад, для ступеня розчинення 0,9 (значення y дорівнює 0,1) концентрація згідно з нелінійним рівнянням становить 240 кг/м^3 , а за лінійними рівняннями – 270 кг/м^3 . Похибка при цьому становить 12,5 %.

Висновки:

1. Експериментально досліджено розчинення калій хлориду в апараті з механічним перемішуванням залежно від часу проведення процесу.
2. Аналітично визначено залежність густини розчину калій хлориду від концентрації та апроксимовано ці значення прямолінійною залежністю.
3. Теоретично визначено нелінійну залежність між ступенем розчинення твердої фази та концентрацією розчину. Виконано обчислення цієї залежності для умов експерименту та порівняно ці значення із теоретичними за умови постійності густини розчину та його об'єму.

1. Аксельруд Г. А., Молчанов А. Д. *Растворение твердых веществ.* – М.: Химия. – 1977. – 272 с. 2. Натареєв С. В., Кокина Н. Р., Натареєв О. С., Дубкова Е. А. *Массоперенос в системе с*

твердым телом // *ТОХТ.* – 2015. – Т. 49, № 1. – С. 74–78. 3. Кулов Н. Н., Гордеев Л. С. Математическое моделирование в химической технологии и биотехнологии // *ТОХТ.* – 2014. – Т. 48, № 3. – С. 243–248. 4. Иванов С. И., Типцова И. А., Меньшутитна Н. В. Использование клеточных автоматов с изменяющимися размерами клеток для моделирования процесса растворения // *Успехи в химии и химической технологии.* – 2015. – Т. 29, № 4. – С. 45–47. 5. Здановский А. Б. Галургия. – Л.: Химия, 1972. – 528 с. 6. Хацевич О. М., Артус М. И., Костів І. Ю. Безхлорне калійне добриво. Технологія конверсії мірабіліту з калій хлоридом у хлормagneїєвому розчині // *Хім. пром. України.* – 2015. – № 3 (128). – С. 37–41. 7. Артус М. И., Костів І. Ю. Полімінеральні калійно-магнеїєві руди в оборотних шенітових розчинах // *Хім. пром. України.* – 2015. – № 6 (125). – С. 39–43. 8. Моргенштерн Л. А. Процесс получения хлорида калия методом разложения карналита водой (холодной кристаллизации) // *ТОХТ.* – 2014. – Т. 48, № 1. – С. 122–124. 9. Куликов Б. А., Лось Е. Б., Куликова Н. В. Кинетический анализ механизма растворения твердых веществ в жидкостях // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий* 1/2 (13). – 2005. – С. 15–17. 10. Гумницький Я. М., Симак Д. М., Нагурський О. А. Розчинення твердих тіл у трифазній системі, утвореній вакуумуванням / *Наукові праці.* – Вип. 47, Т. 1. – Одеса: Одеська національна академія харчових технологій, 2015 – С. 130–132. 11. Hudzaifah Yousuf Humayun, M. Nizamuddin N. M. Shaarani, Ali warrior, Bawadi Abdullah, Md Abdus Salam, The Effect of Co-solvent on the Solubility of a Sparingly Soluble Crystal of Benzoic Acid, *Procedia Engineering*, 2016. – Volume 148. – P. 1320–1325. 12. Бабенко Ю. И., Иванов Е. В. Влияние нестационарных эффектов на скорость растворения одиночной частицы // *ТОХТ.* – 2013. – Т. 47, № 6. – С. 624–629. 13. Symak D., Atamaniuk V., Gumnitsky Ya. Analysis of dissolution kinetics based on the lokal isotropic turbulence theory // *Chemistry & Chemical Technology.* – 2015. – Vol. 9, № 4. – P. 493–497. 14. Гумницький Я. М., Симак Д. М. Інтенсифікація масообмінних процесів у системі тверде тіло-рідина введенням газової фази / *Матеріали XVIII Міжнар. наук.-практ. конф.* – Т. 1. – К.: Науково-видавничий центр “Лабораторія думки”, 2015. – С. 34–35. 15. Шмельков В. В., Райко В. Ф., Цейтлин М. А. Равновесие и кинетика растворения натрия хлорида в растворе аммиака и амонийных солей карбанатной кислоты // *Інтегровані технології та енергозбереження.* – 2011. – № 4. – С. 36–40. 16. Харлашин П. С., Бекет В. Я., Бендич А. В. Кинетические особенности растворения твердых тел в жидком расплаве // *Вісник Приазовського державного технічного університету.* – 2012. – Вип. 25. – С. 13–15. 17. Мелихов И. В., Долгоносков Б. М., Еленин Г. Г., Соснин Н. В. Растворение полидисперсной твердой фазы в плотном слое // *Теор. основы хим. технологии.* – 1989. – Т. 23, № 1. – С. 101–104. 18. Симак Д. М., Люта О. В. Нестационарний процес розчинення шару зернистого матеріалу // *Хімія, технологія речовин та їх застосування.* – Л.: Вид-во Нац. ун-ту “Львів. політехніка”, 2015. – № 812. – С. 308–312.