УДК 669.712

В.Н.БРИЧКИН, *д-р техн. наук, профессор, kafmetall@mail.ru*
Н.В.НИКОЛАЕВА, *канд. техн. наук, ассистент, (812)328-82-85*
А.А.БЕСЕДИН, *студент, kafmetall@mail.ru*
Е.Е.ГОРДЮШЕНКОВ, *студент, kafmetall@mail.ru*
Санкт-Петербургский государственный горный университет

V.N.BRICHKIN, *Dr. in eng. sc., professor, kafmetall@mail.ru*
N.V.NIKOLAEVA, *PhD in eng. sc., assistant lecturer, opiopi@bk.ru*
A.A.BESEDIN, *student, kafmetall@mail.ru*
E.E.GORDJUSHENKOV, *student, kafmetall@mail.ru*
Saint Petersburg State Mining University

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ АВТОКЛАВНОГО ОСАЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ

Изложены экспериментальные результаты термического осаждения кристаллогидратов сульфата магния из растворов, содержащих сульфаты щелочных металлов. Установлены показатели процесса как функции кинетически значимых факторов. Показана возможность описания кристаллизации сульфата магния уравнением кинетики топохимических процессов и определены его характеристики.

***Ключевые слова*:** кинетика, сульфаты, автоклавная кристаллизация, топохимия.

KINETICS AND MECHANISM OFAUTOCLAVE PRECIPITATION OF CRYSYALLINE

Experimental results of thermal deposition of crystal hydrates of magnesium sulfate from a solution containing sulphates of alkali metals. Set of indicators as a function of the kinetically relevant factors. It was shown possible to describe the crystallization kinetics equation of magnesium sulphate topochemical processes and identify its characteristics.

***Key words*:** kinetics, sulfates, autoclave crystallization topochemistry.

Осаждение кристаллогидратов является важной технической задачей, решение которой в химико-металлургических технологиях обеспечивает очистку растворов от примесей и выделение продуктов заданного качества. При этом существенное значение имеет не только полнота выделения компонента в твердую фазу, но и количество кристаллогидратной влаги, подлежащей в последующем удалению в процессе кальцинирующего обжига. В металлургии легких металлов такие технологии применяются для производства фтористых солей и криолита, выделения продукционной соды и ее примеси в алюминатных растворах, поташа, ванадатов, оксалатов, сульфатов и значительного количества других химических соединений. Заметное место в технологии осаждения этих соединений занимают изогидрические и полигидрические процессы, обеспечивающие их безреагентное выделение из раствора. В полной мере такой подход касается сульфата магния, играющего заметную роль в металлургии и химической технологии и накапливающегося в растворах различного производственного назначения [3]. В то же время для выделения из раствора магния традиционно используют процессы осаждения малорастворимых солей и оснований [2], заметно проигрывающие безреагентным

способам. Как известно, сульфат магния обладает обратной зависимостью растворимости от температуры в интервале 75-200 °С и выше, что используется, например, при его выделении из боратных маточников [3]. Для металлургии легких металлов заметный интерес представляет возможность селективного выделения сульфата магния в присутствии сульфатов щелочных металлов, что создает новые подходы для комплексной переработки низкокачественного алюминийсодержащего сырья [1].

Исследование термической кристаллизации сульфата магния в присутствии сульфатов лития проводилось с использованием синтетических растворов постоянного состава, содержащих 70,0 г/л MgO и 3,0 г/л Li_2O. Отдельная серия опытов проводилась с использованием растворов, дополнительно содержащих фоновую концентрацию сульфата калия, которая в пересчете на K_2O составляла 10 г/л. При выполнении лабораторных исследований использовали автоклавы объемом 75 и 1000 мл. Рентгенодифрактометрический анализ осадков позволил установить, что первичная кристаллизация сульфата магния происходит в виде гексагидрата, а затем он обезвоживается с переходом в моноводный сульфат. Таким образом, осаждение сульфата магния дополнительно связано с его термической дегидратацией. По результатам анализа растворов установлено, что потери лития и калия слабо коррелируют с извлечением сульфата магния в осадок и в среднем составляют 2-5 % от их содержания в исходном растворе. Это, скорее всего, связано с увлечением щелочей в составе маточного раствора на поверхности кристаллического осадка. Понятно, что объем увлеченного раствора является сложной функцией не только количества образовавшейся твердой фазы, но также функцией ее пористости, поверхности и морфологии.

На рис.1 приведены кинетические кривые осаждения сульфата магния в пересчете на концентрацию его оксида и кинетические кривые по степени выделения из раствора. Для оценки относительных показателей по степени завершения процесса от теоретически возможной величины необходимо определить равновесные значения концентрации сульфата магния в использованных системах, содержащих сульфаты щелочных металлов. За основу их расчета были приняты известные равновесные концентрации сульфата магния в воде при температуре, соответствующей условиям проводимых исследований. Влияние ионной силы на растворимость сульфата магния в растворах, содержащих щелочные металлы, учитывалось при расчете коэффициентов активности ионов по эмпирическому уравнению Дэвиса и определении искомой растворимости из соотношения [2]

$$S_{\text{I}}/S_{\text{II}} = (\gamma_{\pm})_{\text{II}}/(\gamma_{\pm})_{\text{I}},$$

где S_{I} и S_{II} – растворимость соли в первом и втором растворах; $(\gamma_{\pm})_{\text{I}}$ и $(\gamma_{\pm})_{\text{II}}$ – средние коэффициенты активности соли соответственно в двух растворах.

Результаты расчета растворимости (см. таблицу) позволяют представить показатели по осаждению сульфата магния в процентах от теоретически возможной величины, т.е. оценить степень подхода системы к равновесному состоянию. Наличие различимых участков индукционного периода в начале и диффузионного ограничения в конце процесса, а также интенсивного развития кристаллизации в основном периоде осаждения, является основанием для описания кинетики этого процесса во всем временном интервале с помощью уравнения Колмогорова – Ерофеева. Полученный объем экспериментальных данных позволяет рассчитать кинетические параметры процесса с использование приема двойного логарифмирования и известной связи между кинетическими параметрами уравнения Колмогорова – Ерофеева и Аррениуса [2]:

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E_a}{RT}\ln\left[-\ln(1-\alpha)\right] = \ln n + \frac{1}{n}\ln\tau,$$

где α – степень завершения процесса; τ – время; n – постоянный кинетический параметр из уравнения Г.В.Саковича; K – константа скорости реакции; E_a и K_0 – соответственно энергия активации и постоянная уравнения Аррениуса.

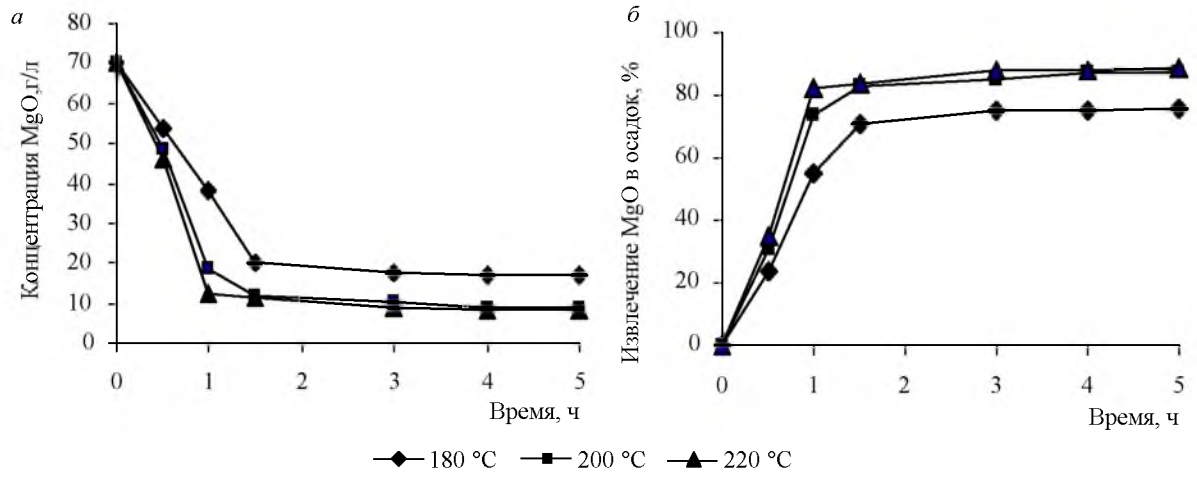


Рис.1. Кинетика термической кристаллизации $MgSO_4$ по концентрации MgO в сульфатных растворах (*а*) и степени осаждения MgO из сульфатных растворов (*б*), содержащих Li_2SO_4

Параметры равновесных растворов, содержащих сульфат магния и сульфаты щелочных металлов

Физико-химическая система	Параметры равновесного раствора								
	T = 180 °С			T = 200 °С			T = 220 °С		
	I	$\gamma_{\pm}$	S_{MgO},г/л	I	$\gamma_{\pm}$	S_{MgO}, г/л	I	$\gamma_{\pm}$	S_{MgO}, г/л
$MgSO_4 - H_2O$	1,7	0,347	17,0	0,496	0,230	4,796	0,255	0,263	2,551
$MgSO_4 - Li_2SO_4 - H_2O$	1,795	0,368	16,0	0,672	0,227	4,866	0,441	0,233	2,903
$MgSO_4 - Li_2SO_4 - K_2SO_4 - H_2O$	–	–	–	0,783	0,231	4,788	0,542	0,228	2,953

Примечание. I – ионная сила; $\gamma_{\pm}$ – средний коэффициент активности; S_{MgO} –растворимость в пересчете на оксид магния.

Вид полученных линеаризованных кривых при обработке данных рис.1, *б* позволяет разбить весь временной интервал на два смысловых участка с выраженным изменением кинетических параметров, в результате чего стало возможно определение констант кристаллизации сульфата магния для соответствующих температур и временных отрезков. Затем проводилось построение в координатах линеаризованного уравнения Аррениуса для определения энергии активации (рис.2). Результаты расчетов показали, что при кристаллизации сульфата магния в условиях естественной конвекции лимитирующая стадия сохраняется во всем временном промежутке. При этом величина энергии активации для первой стадии составляет 16,6 кДж/моль, а для второй соответственно 17,9 кДж/моль. Экспериментальные исследования в системе $MgSO_4 - Li_2SO_4 - K_2SO_4 - H_2O$ выполнялись в условиях вынужденной конвекции раствора при введении затравки оксида магния марки ЧДА. Количество затравки в данной серии опытов составляло 50 % от содержания MgO в исходном растворе, что предпочтительнее для достижения наиболее высоких показателей по извлечению сульфата магния в осадок (рис.3).

На рис.4 приведены кинетические кривые кристаллизации сульфата магния с представлением результатов соответственно по концентрации оксида магния в растворе и степени его осаждения. Обработка полученных материалов производилась в соответствии с уравнением кинетики топохимических процессов по ранее изложенной методике. По результатам расчетов энергия активации процесса в этих условиях составляет 130 кДж/моль и отражает отсутствие сопротивлений, имеющих физическую природу.

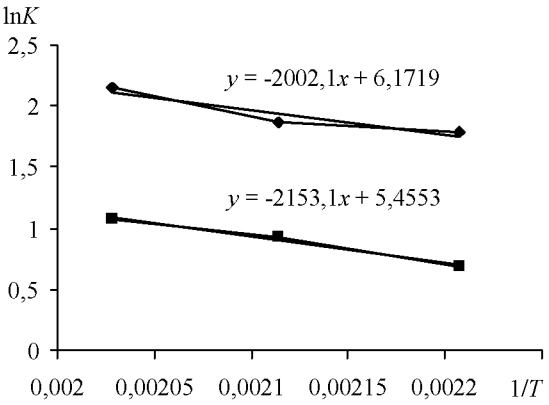


Рис.2. Линеаризованная зависимость уравнения Аррениуса применительно к осаждению $MgSO_4$ в системе $MgSO_4 – Li_2SO_4 – H_2O$ с разбивкой на I и II стадию

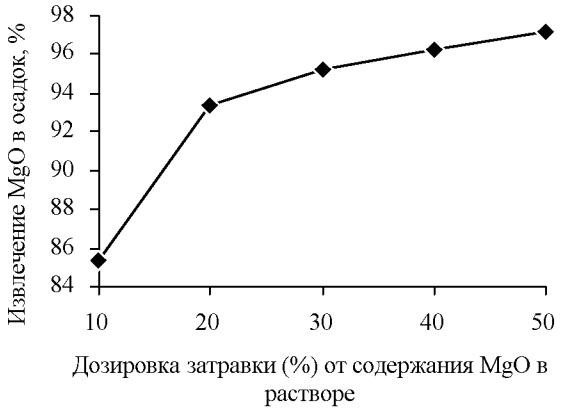


Рис.3. Влияние дозировки затравочного оксида магния на извлечение сульфата магния в осадок при температуре 220 °С и продолжительности кристаллизации 1,5 ч

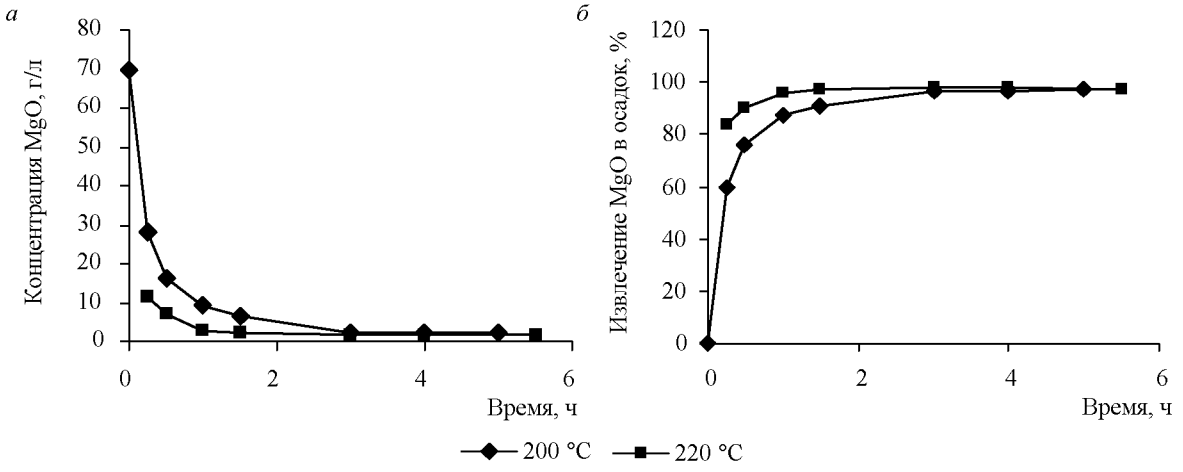


Рис.4. Кинетика термической кристаллизации $MgSO_4$ по концентрации MgO (*а*) и степени осаждения MgO из сульфатных растворов (*б*) в системе $MgSO_4 – Li_2SO_4 – K_2SO_4 – H_2O$

Комплекс представленных результатов позволяет говорить о возможности селективного осаждения сульфата магния с высокими показателями по извлечению из раствора, содержащего щелочные металлы. При этом кинетическое описание процесса термической кристаллизации сульфата магния возможно с помощью уравнения Колмогорова – Ерофеева независимо от природы лимитирующей стадии, которая в данной системе является высокочувствительной к условиям осаждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бричкин В.Н.* Поведение алюминия в сульфатно-фторидных растворах / В.Н.Бричкин, Э.И.Яскеляйнен, М.Д.Вилюгина // Цветная металлургия, 1987. № 2. С.115-117.

2. *Зеликман А.Н.* Теория гидрометаллургических процессов / А.Н.Зеликман, Г.М.Вольдман, Л.В.Беляевская. М.: Металлургия, 1975. 504 с.

3. *Позин М.Е.* Технология минеральных солей. Л.: Химия, 1974. Ч.1. 791 с.

REFERENCES

1. *Brichkin V.N., Yaskelyaynen E.I., Vilyugina M.D.* Behavior of aluminum sulfate-fluoride solutions // Nonferrous metallurgy, 1987. N 2. P.115-117.

2. *Zelikman A.N., Voldman G.M., Belyaevskaya L.V.* Theory of hydrometallurgical processes. Moscow: Metallurgiya. 1975. 504 p.

3. *Posin M.E.* The technology of mineral salts. Leningrad: Chemistry, 1974. Part 1. 791 p.