

© М.Ю. Ширев, В.А. Лебедев, 2012 г.
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
г. Екатеринбург
m.schirev@yandex.ru, mlm@mail.ustu.ru

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ КАРНАЛЛИТА В МАЛОВОДНОЙ СИСТЕМЕ

Освоенная технология получения синтетического карналлита реализуется в многоводных системах, где на стадию синтеза подают упаренный хлормagneиный щелок, пульпу отработанного магниевого электролита (ОМЭ) и хлорида калия. Маточный раствор после отделения от кристаллов карналлита используют в замкнутом цикле. Такая технология многостадийна, громоздка в аппаратном оформлении, требует значительных энергозатрат ввиду нагрева и выпарки больших объемов циркулирующих щелоков [1, 2].

В маловодных технологиях избыточную воду реакционной смеси (РС) удаляют выпариванием, в этом случае продукт получается сухим и рассыпчатым. Начальное отношение Ж/Т в таких системах как правило не превышает 3,5. Технологии получения синтетического карналлита в маловодных системах (МС) являются перспективными по причине компактности аппаратного оформления и высоких технико-экономических показателей [3, 4].

Процесс получения карналлита в МС может быть условно разделен на несколько стадий, таких как растворение солей твердого электролита в хлормagneином растворе (ХМР), синтез карналлита конверсией хлоридов калия и магния, выпарка избыточной воды из реакционной массы и сушка продукта.

На поверхности твердой фазы, а именно на частицах хлорида калия, может иметь место образование карналлита и с насыщением раствора по хлориду магния ввиду испарения воды такая вероятность увеличивается [5, 6]. Отработанный электролит, помимо KCl содержит 15–25 % мас. NaCl и 3–7 % мас. MgCl₂, 0,5–2,0 % мас. CaCl₂, поэтому образовавшийся слой карналлита на его поверхности является неоднородным, а растворение частиц ОМЭ проходит неравномерно. Карналлитовый слой препятствует дальнейшему растворению частиц KCl из ОМЭ.

Возможность протекания процесса во внутренней диффузионной области определяется плотностью оболочки продукта: чем она больше, т. е. меньше ее пористость, тем более затруднена через нее диффузия и тем меньше скорость внутренней массопередачи. Для реакции образования карналлита на поверхности KCl рассчитанное значение критерия

Пиллинга – Бэдвордса [7] составляет 4,64, что говорит о возможном отслаивании оболочки продукта с поверхности реагента.

Нами был проведен анализ полученных данных исследования [8] на предмет установления лимитирующей стадии процесса исходя из значения энергии активации. Для этого построена зависимость натурального логарифма константы скорости растворения от обратной температуры ($\ln k - 1/T$), которая представлена на рис. 1.

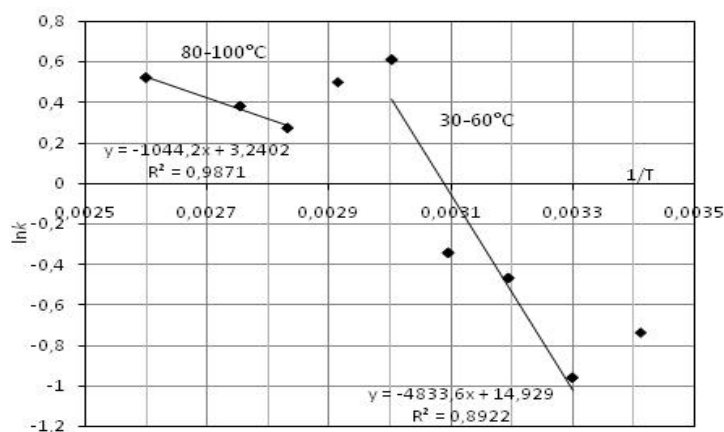


Рис. 1. Зависимость $\ln k - 1/T$ для процессов растворения кристаллов KCl в растворе хлорида магния и образования карналлита [8]

По угловым коэффициентам соответствующих прямых рассчитали значения кажущейся энергии активации для температурных интервалов 30–60 °C и 80–100 °C равные соответственно 95,5 и 20,0 кДж/моль. Это говорит о том, что процесс растворения KCl в ХМР при невысоких температурах проходит в кинетической области, а при повышении температуры режим процесса меняется на диффузионный [7, 9].

Другой способ образования карналлита – кристаллизация его из раствора. В карналлитовой системе для образования 6-водного кристаллогидрата двойной соли требуется создание пересыщения по составляющим его солям – хлориду калия и хлориду магния, которое осуществляется путем удаления части воды – выпариванием.

С уменьшением количества жидкой фазы в системе слой раствора, окружающего кристалл становится все тоньше, при этом упрощается переход ионов из раствора в структуру кристалла. Впоследствии жидкая фаза как бы высыхает на поверхности растущих кристаллов карналлита.

После прекращения подвода теплоты, образовавшийся продукт охлаждают. В этот период возможно выпадение кристаллов солей из очень малого количества оставшегося раствора за счет охлаждения смеси и связывание кристаллов KCl с бишофитом высыхающего маточного раствора с образованием карналлита [10].

В случае добавления обезвоженного карналлита (ОК) в системе появляется еще один механизм образования карналлита – посредством гидратации обезвоженного материала.

Количество воды в системе и его изменение со временем являются важными параметрами для понимания и контроля процесса. По известному количеству выпаренной воды и объему образуемого карналлита с учетом его плотности и пропитывающего его раствора, а также загрузок ОК построена зависимость содержания воды в системе от продолжительности процесса при сопоставлении ее с температурной кривой, которая представлена на рис. 2.

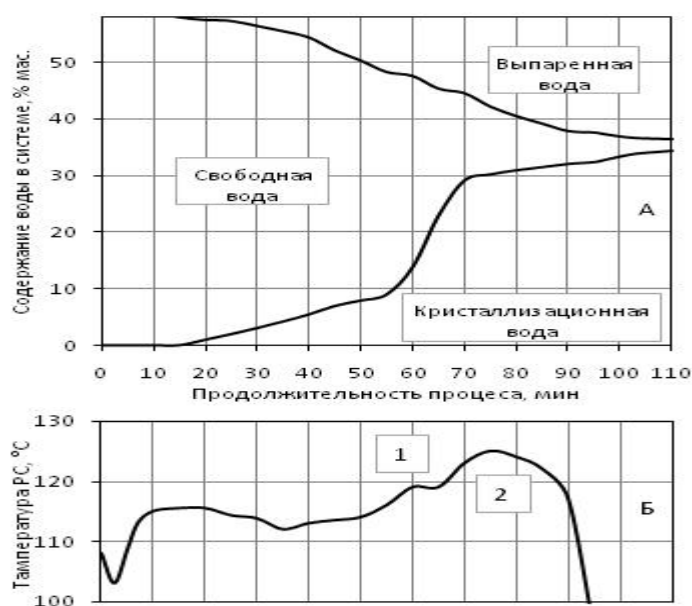


Рис. 2. Зависимость содержания воды в реакционной смеси от продолжительности процесса (А), температурная кривая (Б)

К моменту загрузки ОК в реактор содержание общей воды в системе составляет 45 % массы РС, из которых 25 % это связанная вода. После 90 мин начинается сушка смеси и ее охлаждение, характеризующиеся медленным снижением количества общей воды в смеси и повышением количества связанной. К концу процесса количество общей воды в продукте составляет около 37 % масс., а свободной – около 2 % мас.

На температурной кривой процесса отмечен ряд характерных областей, отвечающих отдельным стадиям, происходящим в РС. Пик 1 соответствует стадии интенсивного образования карналлита, о чем говорит резкое повышение содержания кристаллизационной воды в этот период, длящийся до момента загрузки ОК и последующей его гидратации, сопровождающейся экзотермическим эффектом (участок 2).

Для рассмотренного опыта характерны четыре механизма образования карналлита. Первый (15–50 минут процесса) связан с

образованием карналлита у поверхности кристаллов KCl. Образующийся на кристаллах карналлитовый слой при перемешивании переходит в объем смеси и может частично растворяться, насыщая раствор. Второй механизм – массовая кристаллизация карналлита из пересыщенного раствора происходит при удалении достаточного количества воды из системы (55–65 мин). После 65 минут опыта в систему добавлен ОК, который определяет третий механизм образования карналлита в системе посредством гидратации (65–90 мин). При сушке и охлаждении продукта (от 90 мин до завершения процесса) подсыхающий на кристаллах KCl раствор бишофита связывает его в карналлит. Не стоит исключать также возможности кристаллизации карналлита из остатков пропитывающего продукт раствора на стадии охлаждения.

Список использованных источников

1. *Эйдензон М.А.* Магний. М.: Металлургия, 1969. 352 с.
2. *Лебедев О.А.* Производство магния электролизом. М.: Металлургия, 1988. 288 с.
3. *Ширев М.Ю., Лебедев В.А.* Новая технология получения синтетического карналлита // Известия вузов. Цветная металлургия. 2011. № 6. С. 25–30.
4. Пат. 2182559. Российская Федерация. Способ получения карналлита из хлормagneйных растворов / Щелконогов А.А., Детков П.Г., Мальцев Н.А.; опубл. 20.05.2002.
5. *Бурдин И.В., Пойлов В.З.* Кинетика политермической кристаллизации карналлита // Вестник Казанского технологического университета. 2006. № 3. С. 13–19.
6. *Arkady E. Glikin.* Polymineral-Metasomatic Crystallogenesis. Springer-Verlag New York, LLC 2009. 312 p.
7. *Вольдман Г.М., Зеликман А.Н.* Теория гидрометаллургических процессов : учеб. пособие для вузов. М.: Интермет. 2003. 464 с.
8. *Костив И.Ю., Иванюк О.Я.* Кинетика синтеза // ЖПХ. 2009. Вып. 82. № 8. С. 1394–1397.
9. *Позин М.Е., Зинюк Р.Ю.* Физико-химические основы неорганической технологии : учеб. пособие для вузов. Л.: Химия. 1985. 384 с.
10. Исследование процесса массовой кристаллизации карналлита / С.А. Амирова, Л.В. Головченко, В.З. Пойлов, Г.Е. Тюленева // Известия высших учебных заведений // Химия и химическая технология. 1985. Т. 28. № 9. С. 66.