

УДК 661.11:661.871:66.021.2.065.5

Физико-химические основы технологии получения гексагидрата нитрата марганца высокой чистоты

С. В. ЛАНОВЕЦКИЙ

Пермский государственный технический университет,
Комсомольский проспект, 29, Пермь 614990 (Россия)

E-mail: lsv98@mail.ru

(Поступила 01.06.10; после доработки 07.06.10)

Аннотация

Исследовано влияние параметров процесса кристаллизации и подготовки исходного сырья на качество гексагидрата нитрата марганца. Выявлены оптимальные параметры проведения процесса кристаллизации. Приведены результаты исследований по влиянию процесса выщелачивания металлического марганца на очистку от примесей ионов кальция и хлора. Предложена малоотходная технологическая схема производства гексагидрата нитрата марганца высокой чистоты.

Ключевые слова: гексагидрат нитрата марганца, кристаллизация, выщелачивание, примеси

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время нитрат марганца, как правило, получают взаимодействием металлического марганца или карбоната марганца с разбавленной азотной кислотой [1, 2]. В результате процесса взаимодействия указанных компонентов образуется раствор нитрата марганца, который в дальнейшем подвергают упариванию и кристаллизации [3–5].

Анализ современного состояния производства и качества нитрата марганца в России показал, что выпускаемый продукт не обладает той чистотой, которая требуется для получения диоксида марганца, используемого в производстве высококачественных конденсаторов. Существующие технологические решения не обеспечивают получения нитрата марганца высокого качества, являются многостадийными, энергоемкими и требуют дальнейшего совершенствования.

Кристаллизация солей из загрязненных растворов представляет собой надежный и достаточно эффективный способ очистки кристаллических продуктов [6, 7]. При кристаллизации происходит вытеснение большинства примесей из твердой фазы в раствор. Однако

этот процесс часто сопровождается сокристаллизацией изоморфных примесей, адсорбцией растворенных веществ на гранях кристаллов и окклюзионным захватом микропримесей основным кристаллизующим веществом. На характер распределения микропримесей при кристаллизации из растворов влияют следующие факторы: природа микро- и макрокомпонентов, состав растворителя, конечная температура кристаллизации, величина рН, присутствие комплексообразователя и др. [8–10].

В связи с вышеизложенным, а также ввиду отсутствия теории о закономерностях протекания некоторых из процессов для разработки и совершенствования технологии получения гексагидрата нитрата марганца высокой чистоты проведены экспериментальные исследования основных процессов технологии: выщелачивание примесей из исходного сырья, очистка растворов нитрата марганца от примесей, кристаллизация гексагидрата нитрата марганца, очистка кристаллизата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Химический состав исходного сырья (металлического марганца), растворов и готово-

го продукта анализировали методом спектрометрии на атомно-эмиссионном спектрометре с ионизационно связанной плазмой Optima-3000 (фирма PerkinElmer, США) и методом химического анализа (ГОСТ 8269.1–97). Исследование процессов выщелачивания сырья и очистки растворов от примесей проводили в реакторе с программируемым режимом перемешивания и измерением величины рН среды. Для проведения исследований процесса кристаллизации нитрата марганца использовали установку, состоящую из криостата с программируемым охлаждением LT-30 LIOP, кристаллизатора с “рубашкой” для охлаждения, вертикальной роторной мешалки с цифровым управлением WiseStir HT50DX и термометра. Съёмки роста кристаллов осуществляли в тонкослойной оптической кювете с помощью оптического микроскопа МБС-9 и цифровой камеры MYscore 560MCCD. Статистический анализ экспериментальных данных и обработку фотоизображений проводили на компьютере с использованием пакета прикладных программ Table Curve, MYscore Photo. Степень испарения растворов и выход готового продукта определяли путем прямого замера массы осадка и решением уравнений материального баланса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что условия создания пересыщения оказывают существенное влияние на размер, форму и чистоту получаемых кристаллов [8]. В связи с этим нами исследована устойчивость растворов при переохлаждении.

В качестве объекта исследования выбран технический раствор нитрата марганца, полученный взаимодействием металлического марганца с разбавленной азотной кислотой, а также раствор, приготовленный из очищенного гексагидрата нитрата марганца реактивной чистоты. По данным спектрометрии, технический раствор нитрата марганца содержал следующие примеси, %: Fe 0.0345, Cd 0.0006, Cu 0.0101, Pb 0.0102, Zn 0.0071, Co 0.0009, Ca 0.0541, Ni 0.0011.

Для определения устойчивости растворов нитрата марганца в экспериментах измеряли величину предельного пересыщения и пере-

охлаждения, при которых начинается массовая кристаллизация. В результате проведенных исследований получены данные по влиянию различных факторов на устойчивость исследуемых растворов. Влияние интенсивности перемешивания (Re) на устойчивость пересыщенных растворов (ΔT) имеет вид экспоненты: $\Delta T = a + b \exp(-Re/c)$ (1) где a , b , c – кинетические константы.

Установлено, что чистота растворов оказывает существенное влияние на их устойчивость (рис. 1). Так, граница предельного пересыщения для неочищенного раствора нитрата марганца превышает границу предельного пересыщения чистого раствора. Это объясняется с позиции адсорбции примесей на кластерах, образующих зародыши. У границ зародыша кристалла по мере его роста молекулы примеси образуют слой с повышенной концентрацией, затрудняя поступление молекул основного вещества из жидкой фазы к зародышу.

Для математического описания величины пересыщения использовали уравнение, предложенное Е. И. Ахумовым [11], при помощи которого рассчитывали предельные пересыщения растворов при различных условиях процесса кристаллизации:

$$\lg C = b \lg C_0 + a \quad (2)$$

где a , b – константы; C_0 – растворимость соли, %; C – предельная концентрация пересыщенного раствора, %.

Характер влияния температуры и перемешивания раствора на величину относитель-

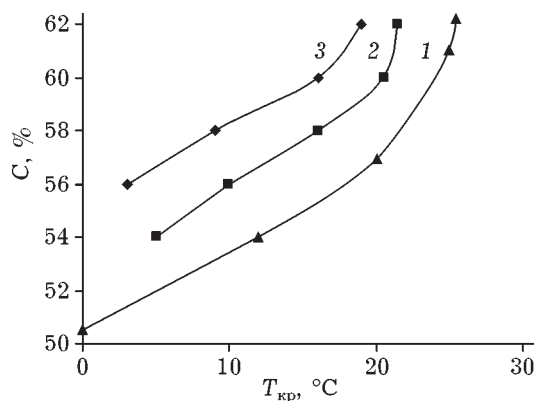


Рис. 1. Влияние чистоты раствора $Mn(NO_3)_2$ на границу предельного пересыщения: 1 – кривая растворимости, 2, 3 – границы предельного пересыщения чистого и технического растворов соответственно.

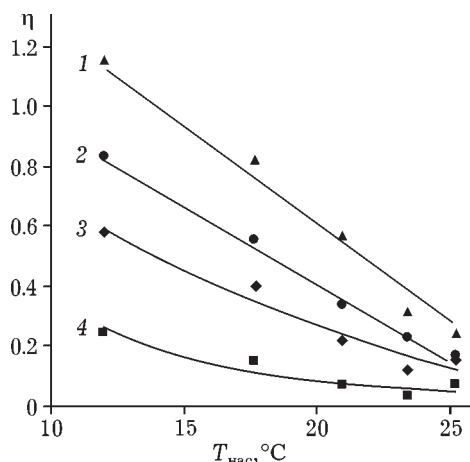


Рис. 2. Зависимость относительного предельного переохлаждения η растворов $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ от температуры насыщения: 1, 2 – технический раствор без перемешивания и с перемешиванием соответственно, 3, 4 – чистый раствор без перемешивания и с перемешиванием соответственно.

ного предельного переохлаждения η представлен на рис. 2.

Зависимость относительного переохлаждения от температуры удовлетворительно описывается уравнением

$$\eta = 1 + K_0 \exp(K/T) \quad (3)$$

где K_0 , K – эмпирические коэффициенты, зависящие от физико-химических свойств раствора.

Установлено влияние неорганических и органических примесей на устойчивость растворов. Для растворов нитрата марганца обнаружено, что примеси нитратов железа, меди, кальция увеличивают предельное пересыщение раствора. Повышение концентрации у границ зародыша молекул растворенных примесей, не участвующих в построении кристаллической решетки, в той или иной мере затрудняет поступление молекул основного вещества из жидкой фазы к зародышу, что способствует увеличению энергии активации. С ростом энергии активации понижается скорость зарождения кристаллов и увеличивается пересыщение.

Проведены измерения скорости роста единичных кристаллов гексагидрата нитрата марганца при постоянных величинах переохлаждений. Установлено влияние величины переохлаждения и температуры кристаллизации на скорость роста (рис. 3).

Полученные кинетические зависимости обработаны с помощью различных математи-

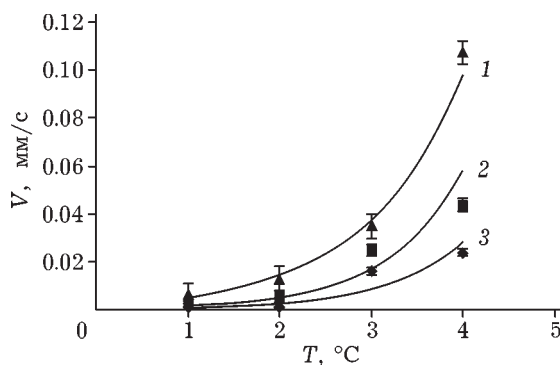


Рис. 3. Зависимость скорости роста фронтальной грани кристалла (V) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ от переохлаждения раствора при различных температурах насыщения, °C: 25 (1), 21 (2), 17 (3).

ческих моделей роста кристаллов. Установлено, что наиболее адекватным является уравнение Ботсариса, соответствующее сложному нуклеарно-дислокационному механизму роста кристаллов анализируемых веществ:

$$V = k_1 + k_2 e^{(-k_3 / \ln s)} \quad (4)$$

где k_1 , k_2 , k_3 – коэффициенты, зависящие от температуры кристаллизации; s – коэффициент пересыщения.

Из анализа данных табл. 1 следует, что повышение температуры насыщения и величины пересыщения раствора приводит к увеличению скорости роста кристаллов, а это, в свою очередь, способствует захвату примесей из маточного раствора.

Изучено влияние интенсивности перемешивания раствора на скорость роста кристаллов. Показано, что для кристаллов гексагидрата нитрата марганца максимум скорости роста граней достигается при интенсивности перемешивания, соответствующей значению критерия $Re = 100$. При малых скоростях перемешивания скорость роста кристалла увеличивается вследствие возрастания скорости конвективной диффузии вещества к поверхности кристалла. Однако при увеличении частоты вращения мешалки сверх критического

ТАБЛИЦА 1

Значение коэффициентов k_1 , k_2 , k_3 в уравнении Ботсариса

| $T_{\text{нас}}, ^\circ\text{C}$ | k_1 | k_2 | k_3 |
|----------------------------------|---------------------|---------------------|-------|
| 17 | $5.0 \cdot 10^{-5}$ | $2.0 \cdot 10^{-2}$ | 0.12 |
| 21 | $7.0 \cdot 10^{-4}$ | $2.1 \cdot 10^{-2}$ | 0.13 |
| 26 | $1.0 \cdot 10^{-3}$ | $8.3 \cdot 10^{-2}$ | 0.24 |

значения удаление микроблоков встраиваемого в кристалл вещества начинает превышать скорость подвода вещества к граням кристалла. Микроблоки смываются с поверхности кристалла за счет гидравлических и центробежных сил, в результате чего скорость роста кристалла снижается. Следует также ожидать, что при таком гидродинамическом режиме будет происходить очистка поверхности кристаллов от адсорбированных примесей.

В ходе исследований процесса массовой кристаллизации нитрата марганца установлено, что процесс увеличения массы твердой фазы описывается S-образными кривыми, имеющими разную крутизну наклона в зависимости от скорости охлаждения. Для математического описания таких кривых было предложено использовать уравнение Ерофеева:

$$a = 1 - \exp(-k\tau^n) \quad (5)$$

где a – степень кристаллизации; τ – время; k, n – константы скорости образования кристаллов.

Определены зависимости коэффициентов k и n от скорости охлаждения раствора. Для процесса кристаллизации гексагидрата нитрата марганца данные зависимости представлены в виде следующих уравнений:

$$k = \exp(-25.537 + 1.571W_{\text{охл}}) \quad (6)$$

$$n = 4.769 - (0.198/W_{\text{охл}}) \quad (7)$$

где $W_{\text{охл}}$ – скорость охлаждения раствора, °С/мин.

Приведенные уравнения справедливы для изученных условий кристаллизации и позволяют установить влияние этих условий на степень кристаллизации получаемых веществ. Выявленные закономерности формирования твердой фазы $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ впоследствии использованы для выбора оптимального режима процесса кристаллизации.

В результате анализа и сопоставления составов исходного сырья – металлического марганца и гексагидрата нитрата марганца – установлено, что основные примеси, уровень загрязнения которых превышает допустимые значения в исходном сырье, используемом для получения готового продукта, – ионы хлора, кальция, железа, свинца и меди. В связи с этим основной задачей экспериментов по совершенствованию технологии получения чистого гексагидрата нитрата марганца стала разработка способов удаления указанных примесей из исходного сырья и осадков кристаллического продукта.

Процесс получения кристаллических осадков проводили в три стадии: 1) получение раствора нитрата марганца из металлического марганца путем его взаимодействия с раствором азотной кислоты; 2) упаривание полученного раствора до определенной концентрации с целью достижения насыщения при начальной температуре кристаллизации T_0 ; 3) кристаллизация упаренного раствора путем его охлаждения.

Горячий раствор подавали в кристаллизатор, в котором при помощи криостата поддерживали постоянную температуру, близкую к температуре начала кристаллизации. По достижении в аппарате температуры насыщения раствора с помощью термостата проводили плавное понижение температуры до конечного значения T_K , которое обеспечивало выпадение кристаллов анализируемого вещества. По окончании каждого эксперимента получаемый кристаллизат фильтровали на вакуум-фильтре, промывали и анализировали на содержание микропримесей ионов хлора, кальция, железа, свинца, меди.

В качестве факторов, влияющих на качество получаемого продукта, исследовали перепад температур между началом и концом процесса кристаллизации ($\Delta T = T_0 - T_K$), инициирование зародышеобразования, созревание осадка (перемешивание кристаллизата при конечной температуре T_K) и промывку кристаллизата специальными растворами, изменение рН среды.

Из анализа полученных в ходе исследования результатов следует, что на снижение содержания ионов железа, кальция и свинца положительно влияет созревание осадка при конечной температуре (данный процесс способствует разрушению агломератов кристаллов и снижению захвата маточника) и последующая промывка осадка. Необходимо также отметить, что сдвиг температурного интервала кристаллизации в область 23–13 °С приводит к снижению содержания железа, кальция, свинца и меди. В данном температурном интервале скорость возникновения зародышей ниже скорости их роста, что приводит к формированию крупнокристаллического продукта, обладающего меньшей по сравнению с мелкими кристаллами удельной поверхностью. Как следствие, уменьшается захват примесей кристаллической поверхностью фазообразующего вещества.

ТАБЛИЦА 2

Содержание примесей в кристаллическом продукте после очистки

| Примеси | Норма содержания примесей по стандарту фирмы Merck (Германия), % | Фактическое содержание примесей в кристаллическом продукте, % |
|--------------|--|---|
| Железо общее | <0.0005 | 0.000041 |
| Медь | <0.0005 | 0.000010 |
| Свинец | <0.0005 | 0.00016 |

Промывка осадка чистым насыщенным раствором нитрата марганца позволила снизить содержание ионов ионов хлора в пробе в 3 раза.

Заметное влияние на снижение примесей железа, свинца и кальция оказывает подщелачивание раствора аммиачной водой до рН 6.5–7. При этом происходит процесс соосаждения примесей на формирующемся осадке гидроксида марганца.

Отмечено, что в случае, если инициирование кристаллизации гексагидрата нитрата марганца проводить постепенно, т. е. сразу же после начала охлаждения раствора, образующиеся кристаллы имеют более крупную форму, а это также способствует получению более чистого продукта.

В результате проведенных экспериментов по кристаллизации гексагидрата нитрата марганца установлено, что при определенных условиях проведения процесса можно добиться существенной очистки кристаллов $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ от ионов железа, свинца и меди (табл. 2). Эти условия следующие: подщелачивание раствора нитрата марганца аммиачной водой, определенный температурный интервал кристаллизации раствора, интенсивное перемешивание суспензии во всем объеме, определенное время созревания осадка и использование промывки осадка чистым насыщенным раствором.

Снизить содержание примесей кальция и хлора в готовом продукте ниже рекомендуемой нормы не удалось ни промывкой, ни кристаллизацией.

В связи с этим нами проведены исследования по очистке исходного сырья – металлического марганца, применяемого для получения раствора нитрата марганца. По данным химического анализа, металлический марганец содержит следующие примеси, %: Cd 0.0008, Fe 0.0361, Cu 0.0102, Pb 0.0122, Zn 0.0077, Co 0.0011, Ca 0.0593, Cl 0.01, Ni 0.0015.

Для очистки исходного сырья от сопутствующих примесей кальция и хлора металлический марганец измельчали до размера частиц 1 мм. Затем проводили обработку марганца 5 % раствором чистой азотной кислоты (квалификации “ч.”) при непрерывном перемешивании в течение 30 мин, соотношениях жидкой и твердой фаз в диапазоне (5–10)/1 и температурах 25–50 °С. Далее осадок металлического марганца фильтровали на вакуумном фильтре, промывали дистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу. В полученном марганце и фильтрате определяли содержание ионов кальция и хлора (табл. 3).

Результаты исследований показали, что использование для предварительной очистки металлического марганца 5 % раствора азот-

ТАБЛИЦА 3

Результаты экспериментов по очистке металлического марганца выщелачиванием раствором азотной кислоты

| Показатели | Номер эксперимента | | | | |
|--|----------------------|---------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Температура выщелачивания, °С | 25 | 25 | 50 | 50 | 25 |
| Соотношение Ж/Т при выщелачивании | 5/1 | 10/1 | 5/1 | 10/1 | 10/1 |
| Содержание Ca^{2+} в очищенном марганце, % | $6.62 \cdot 10^{-4}$ | $1.4 \cdot 10^{-3}$ | $7.25 \cdot 10^{-4}$ | $7.17 \cdot 10^{-4}$ | $1.132 \cdot 10^{-3}$ |
| Степень очистки марганца от Ca^{2+} , % | 98.88 | 97.64 | 98.77 | 98.79 | 98.09 |
| Содержание Cl^- в очищенном марганце, % | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 |
| Степень очистки марганца от Cl^- , % | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |

ТАБЛИЦА 4

Содержание примесей в гексагидрате нитрата марганца, полученного по разработанной технологии

| Компоненты (примеси) | Норма содержания примесей, по стандарту фирмы Merck (Германия), % | Фактическое содержание примесей в полученном продукте, % |
|----------------------|---|--|
| Основное вещество | >99.0 | 99.9 |
| Хлорид-ионы | <0.001 | 0.000321 |
| Сульфат-ионы | – | 0.00075 |
| Железо общее | <0.0005 | 0.000211 |
| Кальций | <0.001 | 0.0004913 |
| Медь | <0.0005 | <0.000005 |
| Кадмий | <0.0005 | 0.00006 |
| Кобальт | <0.0005 | 0.00014 |
| Свинец | <0.0005 | 0.00018 |
| Никель | <0.0005 | 0.00047 |
| Цинк | <0.0005 | 0.00001 |
| Фторид-ионы | – | 0.000061 |

ной кислоты при температурах 25–50 °С и соотношениях фаз Ж/Т = (5–10)/1 имеет высокую эффективность: степень очистки марганца составляет 97.64–98.88 %, а потери марганца не превышают 2.92 %. Повышение температуры выщелачивания с 25 до 50 °С незначительно отражается на эффективности выщелачивания, поэтому процесс целесообразно проводить при комнатной температуре. Повышение соотношения фаз Ж/Т при выщелачивании с 5/1 до 10/1 мало влияет на эффективность, поэтому рекомендуемое соотношение фаз Ж/Т не превышает 5/1.

Данные об изменении масс исходного и очищенного марганца свидетельствуют о том, что наряду с кальцием из марганца удаляются и другие примеси (железо, ионы тяжелых металлов).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результатом проведенных исследований стала разработка малоотходной технологии получения кристаллогидрата нитрата марганца высокой чистоты, включающая в себя следующие операции: подготовка сырья (измельчение); выщелачивание сырья раствором HNO_3 ; растворение очищенного сырья в азотной кислоте; осаждение примесей тяжелых металлов из раствора с последующей фильтрацией; выпаривание очищенного раствора

до заданной концентрации; управляемая кристаллизация $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; созревание осадка и десорбция примесей из кристаллизата; фильтрация кристаллического продукта.

Из данных анализа полного состава гексагидрата нитрата марганца высокой чистоты (табл. 4), полученного по представленной технологии, следует, что он соответствует стандарту немецкой фирмы Merck.

Разработанный вариант малоотходной технологии может быть рекомендован для практической реализации и позволит заменить дорогое импортное сырье более дешевым сырьем низкого качества при минимальных затратах на очистку, а также выпускать высококачественный конечный продукт, отвечающий требованиям мировых стандартов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Пат. 1682315 СССР, МПК C01G45/08. Способ получения раствора азотнокислого марганца (II)/ Способ получения манганита металла. Оpubл. 07.10.1991.
- 2 Pat. 4,276,268 US. Process for Preparing Manganese Nitrate Solution. 30.06.1981.
- 3 Пат. 861319 СССР, МПК C01G45/08. Способ получения марганца азотнокислого четырехводного. Оpubл. 07.09.1981.
- 4 Pat. 4,943,418 US. Method of Preparing High-Purity Manganese Compounds. 24.07.1990
- 5 Pat. 1020000013629 KR. Preparing Method for Purified Manganese Salt. 2000
- 6 Хамский Е. В. Кристаллизация в химической промышленности. М.: Химия, 1979. 344 с.
- 7 Лановецкий С. В., Пойлов В. З., Косвинцев О. К. // Хим. пром-сть сегодня. 2010. № 4. С. 35–39.

- 8 Мелихов И. В. Физико-химическая эволюция твердого вещества. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2006. 309 с.
- 9 Голованова О. А., Понаморев Е. Ю., Франк-Каменецкая О. В. // Хим. уст. разв. 2008. Т. 16, №3. С. 253–258.
- 10 Солоненко А. П., Бельская Л. В., Голованова О. А. // Хим. уст. разв. 2010. № 1. С. 71–78.
- 11 Ахумов Е. И. // Тр. ВНИИГ. Л.: Госхимиздат, 1960. Вып. 42. С. 1–128.