

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МАРГАНЦА НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СУЛЬФАТА АММОНИЯ

И. Н. НОЖКИНА, В. М. ВИТЮГИН

(Представлена научным семинаром кафедры  
общей химической технологии)

Ранее проведенными исследованиями [1] было установлено влияние растворимых солей  $Mn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  и др. на процесс кристаллизации сульфата аммония. В зависимости от вида и концентрации катиона примеси в растворе изменяется количественный выход твердой фазы, ее гранулометрический состав, габитус кристаллов. Кроме того, для производства значительный интерес представляет кинетика кристаллизации, отражающая закономерности развития процесса во времени под влиянием примеси.

В качестве микродобавки к сульфату аммония использовалась сернокислая соль марганца. Кристаллизация проводилась из суспензии (т:ж=1:30), имеющей жидкую фазу — насыщенный в 6%-ной серной кислоте раствор сульфата аммония и твердую фазу — кристаллический сульфат аммония крупностью  $(-0,25 \div +0,15 \text{ мм})$ . Процесс осуществлялся в изотермических условиях ( $t=32^\circ \text{C}$ ) при хемосорбции аммиака серной кислотой в аппарате барботажного типа емкостью 0,5 л. Концентрация аммиака 0,05 г/л и серной кислоты 6%, сохранялись постоянными на протяжении всех экспериментов. Количество вводимой в раствор примеси составляло 0,1% от количества сульфата аммония в суспензии. Образовавшийся за определенное время кристаллический продукт после фильтрации взвешивался и анализировался по гранулометрическому составу.

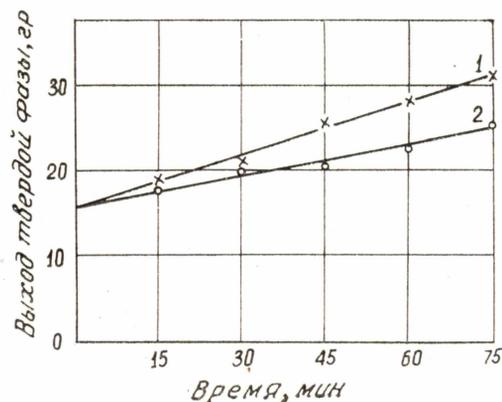


Рис. 1. 1) Кристаллизация сульфата аммония в присутствии 0,1% марганца. 2) Кристаллизация без добавки.

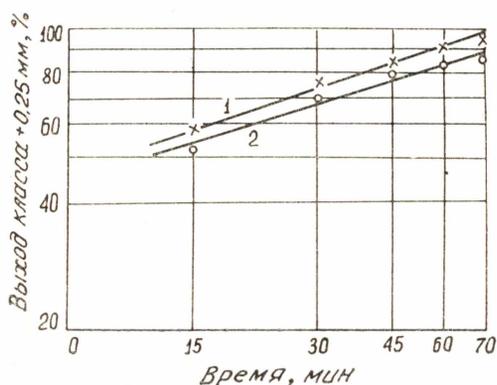


Рис. 2. 1) Кристаллизация сульфата аммония в присутствии 0,1% марганца. 2) Кристаллизация без добавки.

Изменение дисперсности и выхода твердой соли по времени кристаллизации в присутствии примеси и без нее представлены на рис 1, 2. Анализируя полученные данные, следует отметить, что характер зависимости выхода кристаллического продукта от времени в обоих случаях прямолинейный. Математическое выражение этой зависимости принимает вид:  $y = a + vx$ , где свободный член уравнения равен отрезку, отсеченному прямой на оси ординат, и соответствует количеству первоначальной твердой фазы сульфата аммония в суспензии. Однако в случае кристаллизации с добавкой марганца выход твердой фазы возрастает по времени несколько быстрее, чем без примеси, что объясняется, очевидно, дегидратацией сульфата аммония под влиянием иона марганца, обладающего большей степенью гидратации, чем ион аммония. Теплота гидратации для иона  $\text{NH}_4^+$  в  $\frac{\text{ккал}}{\text{г-ион}}$  составляет 78, для  $\text{Mn}^{+2}$ — 449 [2].

В присутствии добавки марганца наблюдается и более интенсивное укрупнение кристаллического продукта по времени, нежели при кристаллизации без примеси. Выход крупного класса +0,25 мм для первого случая через 60 мин составил 91,0%, для второго за это же время — 81,3%. Зависимость укрупнения кристаллического продукта от времени имеет криволинейный характер и математически может быть выражена уравнением вида  $y = ax^b$ . В логарифмических координатах эта зависимость приобретает прямолинейный характер (рис. 2).

Согласно нашим исследованиям спектров ЭПР кристаллы сульфата аммония содержат изоморфно замещенный марганец, что свидетельствует о наличии аномального твердого раствора, причиной образования которого, очевидно, является структурная аналогия макрокомпонента и комплексной соли, образованной микро- и макрокомпонентами [3]. Этим объясняется то обстоятельство, что примесь, практически не изменяя параметров кристаллической решетки сульфата аммония, изменяет внешний облик его кристаллов. Морфологические исследования показали, что с увеличением времени кристаллизации выход крупного класса возрастает за счет удлинения призматических кристаллов сульфата аммония, неустойчивых к механическому воздействию, а потому легко измельчаемых. В присутствии же примеси марганца образуются устойчивой формы кристаллы, более изотермичные, не склонные к разрушению.

Таким образом, как показали проведенные исследования, растворимая примесь марганца ускоряет как процесс кристаллизации, так и процесс укрупнения сульфата аммония во времени.

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Ножкина, В. М. Витюгин. Влияние микродобавок солей некоторых металлов на кристаллизацию сульфата аммония в сатураторном процессе. Известия ТПИ, т. 175, 1971.
2. К. П. Мищенко, Г. М. Полторацкий. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. «Химия», 1968.
3. Э. М. Иоффе. Исследования в области аномальных смешанных кристаллов. ЖНХ, т. 3, вып. 1, 1958.