УДК 669.884(574)

В.И. Самойлов, Н.А. Куленова, С.Н. Полежаев

ТЕОРИЯ СЕРНОКИСЛОТНОГО ВСКРЫТИЯ ЭВКРИПТИТА

В гидрометаллургии лития перед сернокислотным вскрытием силикатов лития они подвергаются дорогостоящей термической активации для придания силикатам химической активности при их взаимодействии с серной кислотой [1]. При этом актуальной является задача разработки технологии непосредственного сернокислотного вскрытия силикатов лития для исключения затрат на активацию сырья. Первым шагом при решении указанной задачи является определение термодинамической вероятности взаимодействия того или иного минерала с серной кислотой.

Минерал эвкриптит ($Li_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$) является потенциальным сырьевым источником лития (теоретическое содержание лития 5,6 % масс.). Его месторождения известны в ряде стран. В настоящее время переработка руд с получением эвкриптитового концентрата для нужд керамической и стекольной промышленности является хорошо отлаженным технологическим процессом. Вместе с тем, в гидрометаллургии лития эвкриптитовый концентрат пока не используется из-за отсутствия технологии его переработки на карбонат или гидроксид лития, что ограничивает сырьевую базу литиевых производств бедным по содержанию лития сподуменом (теоретическое содержание лития 3,8 % масс.). В данной работе предложено уравнение реакции гидрометаллурги-ческого вскрытия эвкриптита серной кислотой, а также определена термодинамическая вероятность осуществления этого процесса.

Предполагаемое взаимодействие эвкриптита с серной кислотой выражается уравнением реакции:

$$Li_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2 + 4H_2SO_4 = Li_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 2SiO_2 + 4H_2O. \quad (1)$$

Изменение энергии Гиббса реакции (1) $\Delta G^0_{298(р\text{-}ции)}$ связано с изменением энтальпии $\Delta H^0_{298(р\text{-}ции)}$ и энтропии $\Delta S^0_{298(р\text{-}ции)}$ данной реакции (при стандартных условиях – температуре Т, ^{0}К) уравнением Гиббса-Гельмголь-ца:

$$\Delta G^0_{298(р\text{-}ции)} = \Delta H^0_{298(р\text{-}ции)} - \Delta S^0_{298(р\text{-}ции)} \cdot T,$$

где $\Delta H^0_{298(р\text{-}ции)} = \Sigma\Delta H^0_{298(прод.)} - \Sigma\Delta H^0_{298(исх.)}$, $\Delta S^0_{298(р\text{-}ции)} = \Sigma S^0_{298(прод.)} - \Sigma S^0_{298(исх.)}$.

По стандартным значениям энтальпии образования ΔH^0_{298} и энтропии S^0_{298} исходных веществ и продуктов реакции (1) (таблица) определены значения термодинамических характеристик данной реакции:

$\Delta H^0_{298(р\text{-}ции)} = -279{,}2$ кДж/моль,

$\Delta S^0_{298(р\text{-}ции)} = -114{,}135$ Дж/моль$\cdot{}^0$К,

$\Delta G^0_{298(р\text{-}ции)} = -245{,}2$ кДж/моль.

Полученные результаты показывают, что реакция (1) необратима, т.к. $\Delta G^0_{298(р\text{-}ции)} < -40$ кДж/моль [6].

Суммарный эффект влияния движущихся сил на реакцию (1), протекающую при постоянной температуре и давлении, в данной работе оценили

Стандартные энтальпии образования ΔH^0_{298} и энтропии S^0_{298} при 298^0К (25^0С)

Исходные вещества и продукты реакций (1) и (2)	ΔH^0_{298}, кДж / моль	S^0_{298}, Дж / моль · ^{0}К	Литературный источник
$Li_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_{2\,(т)}$	–4224,06	206,132	[2]
$H_2SO_{4\,(ж)}$	–814,422	157,458	[3]
$Li_2SO_{4\,(т)}$	–1439,76*	116,76**	[4]*, [5]**
$Al_2(SO_4)_{3\,(т)}$	–3448,116	240,24	[3]
$SiO_{2\,(т)}$	–862,68	42,0	[3]
$H_2O_{\,(ж)}$	–286,931	70,207	[3]

также с использованием справочных значений ΔG^0_{298} исходных веществ и продуктов указанной реакции [2, 3, 5]:

$\Delta G^0_{298(р\text{-}ции)} = \Sigma\Delta G^0_{298(прод.)} - \Sigma\Delta G^0_{298(исх.)}$.

$\Delta G^0_{298(р\text{-}ции)} = -7000{,}56 - (-6752{,}88) =$

$= -247{,}68$ кДж/моль.

Полученное таким образом отрицательное значение $\Delta G^0_{298(р\text{-}ции)}$ подтверждает необратимость протекания реакции (2) в прямом направлении при стандартной температуре.

Вывод

Исследована термодинамика взаимодействия эвкриптита с серной кислотой и установлена термодинамическая вероятность реализации предложенной реакций с участием эвкриптита и серной кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Самойлов В.И.* Экспериментальная разработка перспективных химических методов извлечения бериллия и лития из минерального сырья. – Усть-Каменогорск: Медиа-Альянс, 2006. – 551 с.

2. *Булах А.Г., Булах К.Г.* Физико-химические свойства минералов и компонентов гидроминерального сырья. – Л.: Недра, 1978. – 167 с.

3. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник по химии. – Киев: Наукова думка, 1974. – 660 с.

4. *Плющев В.Е., Степин Б.Д.* Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. – М.: Химия, 1970. – 408 с.

5. *Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М.: Химия, 1968. – 472 с.

6. *Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В.* Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Металлургия, 1983. – 423 с.

ГИАБ

Коротко об авторах

Самойлов В.И. – АО ”Ульбинский металлургический завод”,

Куленова Н.А., Полежаев С.Н. – Восточно-Казахстанский государственный технический университет, г. Усть-Каменогорск.

Рецензент академик НАН РК, д-р геолого-минералогических наук, *Б.А. Дьячков.*