

Научная статья
УДК 661.862:546
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.028

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СЕРНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НЕФЕЛИНА

Дмитрий Владимирович Майоров¹, Алексей Владимирович Морозков²

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия, d.maiorov@ksc.ru,
<http://orcid.org/0000-0002-7787-7455>

²Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам имени профессора
Я. В. Самойлова, Череповец, Россия, amorozkov@phosagro.ru

Аннотация

Приведены результаты исследования кинетики сернокислотного разложения нефелина. Математическая обработка экспериментальных данных показала, что процесс с достаточной степенью точности описывается формальным уравнением скорости превращения $d(1-\alpha)/d\tau = -k(1-\alpha)^n$ при $n = 1$. Установлено, что процесс кислотного разложения нефелина наиболее точно описывается топочимическим диффузионным уравнением Гинстлинга — Браунштейна: $1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3} = k\tau$.

Ключевые слова:

нефелин, серная кислота, кислотное разложение, кинетика, энергия активации

Благодарности:

государственное задание по теме научно-исследовательской работы № FMEZ-2022-0015.

Для цитирования:

Майоров Д. В., Морозков А. В. Исследование кинетики сернокислотного разложения нефелина // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 157–162. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.028

Original article

INVESTIGATION OF THE KINETICS OF SULFURIC ACID DECOMPOSITION OF NEPHELINE

Dmitriy V. Mayorov¹, Aleksey V. Morozkov²

¹I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia, d.maiorov@ksc.ru,
<http://orcid.org/0000-0002-7787-7455>

²Y. Samoilov Research Institute of Fertilizers and Insectofungicides, Cherepovets, Russia, amorozkov@phosagro.ru

Abstract

The results of the study of the kinetics of sulfuric acid decomposition of nepheline are presented. Mathematical processing of experimental data has shown that the process is described with a sufficient degree of accuracy by the formal equation of the rate of transformation $d(1-\alpha)/d\tau = -k(1-\alpha)^n$ at $n = 1$. It is established that the process of acid decomposition of nepheline is most accurately described by the Ginstling-Braunstein topochemical diffusion equation: $1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3} = k\tau$.

Keywords:

nepheline, sulfuric acid, acid decomposition, kinetics, activation energy

Acknowledgments:

state assignment research topic No. FMEZ-2022-0015.

For citation:

Mayorov D. V., Morozkov A. V. Investigation of the kinetics of sulfuric acid decomposition of nepheline // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 157–162. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.028

Введение

Перспективность использования кислотных методов для переработки нефелина $((\text{Na}_{0.78}, \text{K}_{0.22})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$ с получением глинозема, коагулянтов, аморфного диоксида кремния и других видов ценных продуктов определяется в первую очередь его высокой реакционной способностью по отношению к кислотам [1, 2]. Сам процесс кислотного разложения нефелина достаточно подробно изучен [3, 4], однако, в отличие от термохимических, данные по кинетике кислотного разложения нефелина в известной литературе весьма ограничены. Очевидно, это объясняется тем общеизвестным фактом, что нефелин легко и полно взаимодействует с кислотами (даже с некоторыми органическими) практически любых концентраций, при этом реакция разложения является экзотермической.

Вместе с тем кинетические данные необходимы для выявления механизма процесса и для количественного описания протекающих химических реакций. Кроме того, кинетические уравнения используют для математического моделирования промышленных аппаратов.

Целью настоящих исследований являлось изучение кинетики сернокислотного разложения нефелина для определения механизма протекания процесса и выявления его лимитирующей стадии.

Экспериментальная часть и методы

На первоначальном этапе с целью определения динамики извлечения компонентов в раствор навески нефелинового концентрата (НК) производства АО «Апатит» состава, мас. %: Al_2O_3 — 28,48 ($\text{Al}_2\text{O}_{3\text{к.р.}}$ — 25,72); Na_2O — 14,25; K_2O — 7,24; Fe_2O_3 — 3,82; SiO_2 — 43,33, массой по 10 г обрабатывали избытком серной кислоты в виде 5 %-го раствора в течение 20 мин, отбирая пробы растворов через определенные промежутки времени. Растворы анализировали на содержание Al_2O_3 , Na_2O , K_2O и SiO_2 . В каждой серии опыт был выполнен по три раза. Усредненные результаты анализов показали, что соотношение содержания вышеуказанных компонентов весьма постоянно в различные моменты времени. Имевшееся расхождение результатов находилось в пределах допустимой ошибки анализа. Это означает, что скорость растворения в кислоте всех компонентов нефелина практически одинакова. Поэтому о степени разложения нефелина кислотой можно судить по анализу любого из компонентов, перешедшего в раствор.

Кинетика кислотного разложения нефелина изучалась на примере взаимодействия последнего с 5 %-й серной кислотой. В качестве объекта исследований использовался стандартный нефелиновый концентрат (НК) вышеприведенного состава.

Методика проведения опытов, каждый из которых был выполнен не менее трех раз, заключалась в следующем. Навеску НК массой 3 г быстро засыпали при интенсивном перемешивании в 10 л предварительно нагретой до температуры опыта серной кислоты. Температурный интервал исследований составил 18–58,5 °С. При необходимости требуемая температура опыта достигалась предварительным подогревом воды, используемой для разбавления исходной 93 %-й H_2SO_4 . Большая масса кислоты (более 10 кг) обеспечивала изотермичность условий: снижение температуры в течение опыта не превышало в среднем 0,3 °С. Контроль процесса кислотного разложения нефелина осуществлялся по количеству перешедшего в раствор кремнезема. Столь высокое отношение $J : T$ (более 3330) было необходимо для того, чтобы, во избежание полимеризации, содержание SiO_2 в растворе не превысило 0,1 г/л. Это позволяло определять содержание в растворе мономерной формы кремнезема экспрессным кремнемолибдатным методом [5, 6]. Отбор проб на анализ объемом по 30–50 мл осуществлялся через каждые 15 с в течение первой минуты, через каждую минуту в течение следующих четырех и далее через 10 мин.

Математическая интерпретация экспериментальных результатов проводилась с использованием формального уравнения скорости превращения, основанного на применении закона действия масс:

$$d(1-\alpha)/d\tau = -k(1-\alpha)^n, \quad (1)$$

где α — степень превращения; τ — время (продолжительность кислотной обработки нефелина); k — константа скорости реакции; n — показатель степени — формально аналогичен порядку реакции в газах и жидких системах, а также по топкинетическим уравнениям Ерофеева — Колмогорова (2) и Гинстлинга — Браунштейна (3) как наиболее подходящих для этого типа реакций [7–10]:

$$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n} = k\tau \quad (n = 1, 2, 3), \quad (2)$$

$$1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3} = k\tau, \quad (3)$$

где α — степень извлечения кремнезема в раствор, доли. ед.; k — константа скорости реакции; n — постоянная ($n = 1, 2, 3 \dots$); τ — продолжительность кислотной обработки нефелина, с.

Обработка полученных данных осуществлялась на ПК с помощью программы Microsoft Excel, построение графиков и нахождение уравнений прямых — с помощью программы Grafer 1.28.

* Кислоторастворимый.

Нахождение энергии активации разложения эвдиалита E_a осуществляли обработкой экспериментальных данных по уравнению Аррениуса:

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (4)$$

в его линейной форме:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT, \quad (5)$$

где k — константа скорости реакции; A — предэкспоненциальный множитель; E_a — энергия активации, Дж/моль; R — универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж·моль⁻¹·К⁻¹; T — термодинамическая (абсолютная) температура, К.

Обсуждение

На рисунке 1 приведены кинетические кривые зависимости степени извлечения кремнезема в раствор от продолжительности кислотной обработки нефелина при различных температурах. Вид кинетических кривых свидетельствует об интенсивном начале реакции сразу же после смешения нефелина с кислотой и о существенном влиянии роста температуры. Однако при 18 и 30 °С для завершения процесса разложения требуется относительно длительное время (20 и более минут), в то время как при 50–58,5 °С процесс практически завершается в течение 1–2 мин. Этим, в частности, обусловлен верхний температурный предел исследований: при более высоких температурах реакция завершается в течение менее одной минуты, что вызывает трудность корректного частого отбора проб раствора на анализ.

Нахождение формального порядка реакции n в уравнении (2) по отношению к α находили построением зависимостей $F(\alpha) = f(\tau)$, полученных интегрированием уравнения (2) при значениях $n = 1, 2$ и 3:

$$n = 1: F(\alpha) = -\ln(1-\alpha) = f(\tau) = k\tau + C; \quad (6)$$

$$n = 2: F(\alpha) = (1-\alpha)^{-1} = f(\tau) = k\tau + C; \quad (7)$$

$$n = 3: F(\alpha) = (1-\alpha)^{-2} = f(\tau) = k\tau + C, \quad (8)$$

где C — постоянная интегрирования.

Анализ графической интерпретации в координатах уравнений (6–8) показал, что наиболее адекватно экспериментальные данные описываются уравнением (6) (рис. 2). Коэффициент детерминации R^2 , свидетельствующий об адекватности уравнения экспериментальным данным [11], составил 0,9372–0,9971.

Обработка экспериментальных данных по уравнениям (2) и (3) показала, что они с одинаковой точностью описываются как кинетическим уравнением Ерофеева — Колмогорова при значении $n = 1$ ($R^2 = 0,9372$ –0,9971), так и диффузионным уравнением Гинстлинга — Браунштейна ($R^2 = 0,9238$ –0,9982) (рис. 3). Следует отметить, что при $n = 1$ уравнение Ерофеева — Колмогорова тождественно формальному кинетическому уравнению (6).

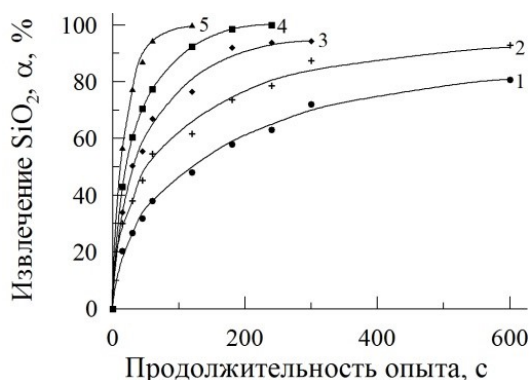


Рис. 1. Кинетические кривые зависимости степени извлечения SiO_2 в раствор от продолжительности кислотной обработки НК при различных температурах, °С:
1 — 18; 2 — 30; 3 — 40; 4 — 50; 5 — 58,5

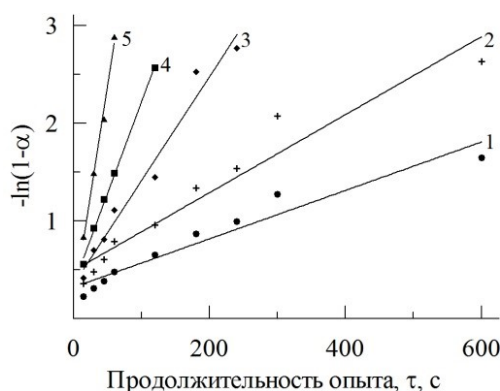


Рис. 2. Зависимость $(1-\alpha)^{-1} = f(k\tau)$ сернокислотного разложения нефелина. Обозначения см. на рис. 1

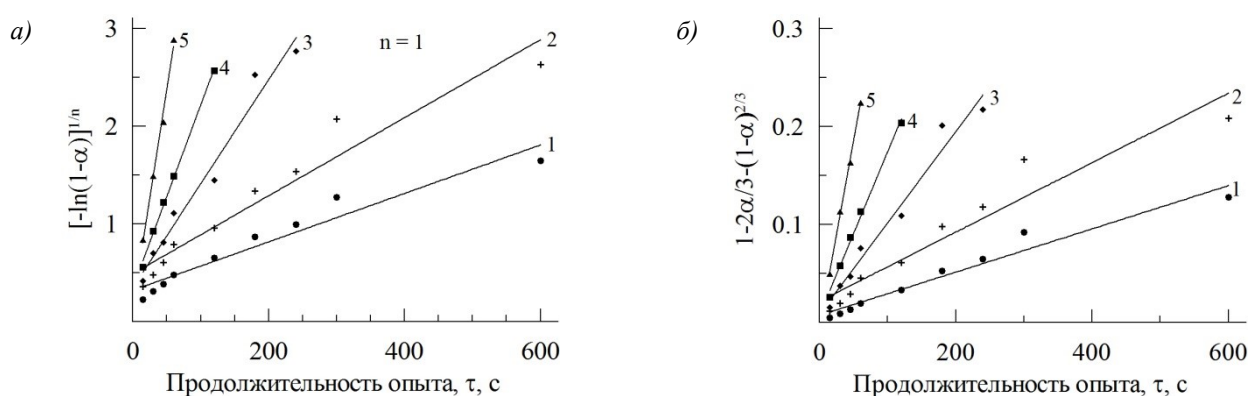


Рис. 3. Результаты обработки данных кинетики извлечения SiO_2 в раствор от продолжительности кислотной обработки нефелина для сернокислотного ($\bar{b}$) разложения эвдиалита в координатах уравнений Ерофеева — Колмогорова (a) и Гинстлинга — Браунштейна ($\bar{b}$). Обозначения см. на рис. 1

На рисунке 4 представлены графические результаты обработки полученных значений k , определенных как тангенс угла наклона соответствующей прямой на рис. 3, для уравнений Ерофеева — Колмогорова ($n = 1$) и Гинстлинга — Браунштейна в выбранном диапазоне температур. Тангенс угла наклона зависимости $\ln k - 1/T$ к оси абсцисс численно равен значению $-E_a/RT$, а точка пересечения прямой и оси ординат — $\ln A$.

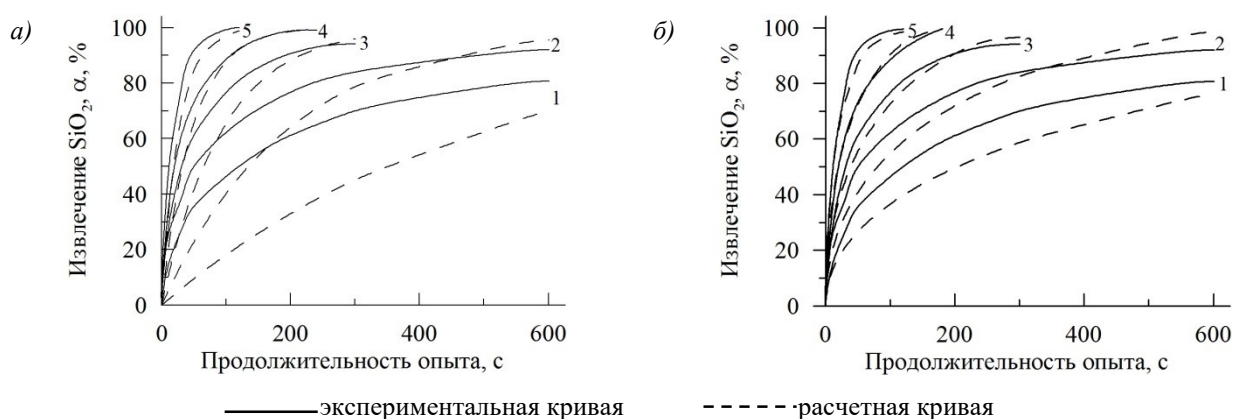


Рис. 4. Экспериментальные (рис. 1) и теоретические кривые извлечения SiO_2 по уравнениям Ерофеева — Колмогорова (a) и Гинстлинга — Браунштейна ($\bar{b}$). Обозначения см. на рис. 1

В таблице представлены результаты математической обработки полученных зависимостей $\ln k - 1/T$.

Результаты математической обработки полученных зависимостей $\ln k_{Г-Б} \sim f(1/T)$

Уравнение	Формула	$\ln A$	E_a/R	A	E_a , кДж/моль
Ерофеева — Колмогорова	$y = 17,647 - 6946,8x$	17,647	6946,8	$4,61 \cdot 10^7$	57,8
Гинстлинга — Браунштейна	$y = 14,940 - 6860,0x$	14,940	6860,0	$3,08 \cdot 10^6$	57,0

Как видно из представленных в таблице данных, кажущаяся энергия активации E_a в уравнениях Ерофеева — Колмогорова и Гинстлинга — Браунштейна практически совпадают, а их значения свидетельствуют, что процесс сернокислотного разложения нефелина протекает в переходной области. Однако сравнение экспериментальных и расчетных величин извлечения SiO_2 (рис. 4) показывает, что диффузионное уравнение Гинстлинга — Браунштейна более точно описывает процесс, особенно в области относительно низких температур (18–40 °C).

Заключение

На основании проведенных исследований установлено:

1. Процесс сернокислотного разложения нефелина с достаточной степенью точности описывается формальным уравнением скорости превращения $d(1-\alpha)/dt = -k(1-\alpha)^n$ при $n = 1$ (коэффициент детерминации R^2 составляет 0,9372–0,9971).

2. Рассчитанные кажущиеся энергии активации E_a в топочимических уравнениях Ерофеева — Колмогорова и Гинстлинга — Браунштейна практически совпадают (57,8 и 57,0 кДж/моль соответственно), а их значения свидетельствуют, что процесс сернокислотного разложения нефелина протекает в переходной области. При этом процесс кислотного разложения нефелина наиболее точно описывается диффузионным уравнением Гинстлинга — Браунштейна: $(1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3} = 3.08 \cdot 10^6 \cdot e^{(-6860/T)} \cdot \tau)$.

Список источников

1. Лыгач В. Н., Ноздря В. И., Семенов Ю. В., Шустров В. П., Лапицкий А. А. Исследование и выявление оптимальных параметров кислотного разложения нефелинсодержащего сырья с целью получения гидрогелевых составов для изоляции буровых скважин и обезвреживания жидких отходов // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2004. № 3. С. 337–340.
2. Морозков А. В., Норов А. М. Перспективные способы переработки кольского нефелинового концентрата в современных условиях // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. Вып. 4. 2020. № 3 (11). С. 111–115.
3. Захаров В. И., Калинин В. Т., Матвеев В. А., Майоров Д. В. Химико-технологические основы и разработка новых направлений комплексной переработки и использования щелочных алюмосиликатов. Ч. I. Апатиты. Изд. КНЦ РАН. 1995. 181 с.
4. Матвеев В. А., Майоров Д. В., Веляев Ю. О., Захаров В. И. Сернокислотные способы комплексной переработки нефелинсодержащего сырья. Апатиты: Изд. КНЦ РАН. 2017. 155 с.
5. Stricland J. D. H. The preparation and properties of silica-molybdic acid. I. The properties of alpha silicomolybdic acid // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74, № 4. P. 862–867.
6. Айлер Р. Химия кремнезема. Ч. 1. М.: Мир. 1982. 416 с.
7. Тимченко В. П., Новожилов А. Л. Кинетика сульфидирования соединений цинка в расплавах на основе тиомочевины в изотермических условиях // В сб. науч. тр. СевКав ГТУ. сер. физ.-хим. 1999. № 3. С. 38–42.
8. Рюмин А. И., Миронкина Н. В. Исследование кинетических закономерностей растворения сульфата свинца в растворах хлорида и гидроксида натрия // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2013. № 4. С. 450–454.
9. Мишукова О. И., Захарова Ю. А., Дьяченко А. Н., Крайденко Р. И., Малютин Л. Н., Петлин И. В. Исследование способа вскрытия редкометалльного минерального сырья борной кислотой // Ползуновский вестник. 2017. № 3. С. 115–120.
10. Ситник П. В. Изучение процесса гидрофторидной обработки графитового концентрата // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. Вып. 8. 2017. № 5 (8). С. 173–179.
11. Гмурман В. Е. Теория вероятностей и математическая статистика: Учебное пособие для вузов. 10-е изд., стереотипное. М.: Высшая школа, 2004. 479 с.

References

1. Lygach V. N., Nozdrja V. I., Semenov Ju. V., Shustrov V. P., Lapickij A. A. Issledovanie i vyjavlenie optimal'nyh parametrov kislotnogo razlozhenija nefelinsoderzhashhego syr'ja s cel'ju poluchenija gidrogelevykh sostavov dlja izoljatsii burovyh skvazhin i obezvrezhivaniya zhidkih othodov [Investigation and identification of optimal parameters of acid decomposition of nepheline-containing raw materials in order to obtain hydrogel compositions for isolation of drilling wells and neutralization of liquid waste]. *Gornyj informacionno-analiticheskij bjulleten'* [Mining information and analytical bulletin], 2004, No 3, pp. 337–340. (In Russ.).
2. Morozkov A. V., Norov A. M. Perspektivnye sposoby pererabotki kol'skogo nefelinovogo koncentrata v sovremennykh usloviyakh [Promising ways of processing Kola nepheline concentrate in modern conditions]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Himija i materialovedenie* [Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Chemistry and Materials science], 2020, V. 4, No 3 (11), pp. 111–115. (In Russ.).
3. Zaharov V. I., Kalinnikov V. T., Matveev V. A., Majorov D. V. *Himiko-tehnologicheskie osnovy i razrabotka novyh napravlenij kompleksnoj pererabotki i ispol'zovaniya shhelochnykh aljumosilikatov. Chast' I* [Chemical and technological bases and development of new directions of complex processing and use of alkaline aluminosilicates. Part I]. Apatity, KSC RAS, 1995, 181 p. (In Russ.).

4. Matveev V. A., Majorov D. V., Veljaev Ju. O., Zaharov V. I. *Sernokislotnye sposoby kompleksnoj pererabotki nefelinsoderzhashhego syr'ja* [Sulfuric acid methods of complex processing of nepheline-containing raw materials]. Apatity, KSC RAS, 2017, 155 p. (In Russ.).
5. Stricland J. D. H. The preparation and properties of silica-molybdc acid. I. The properties of alpha silicomolybdc acid. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, V. 74, no. 4, pp. 862–867.
6. Ajler R. *Himija kremnezema. Chast' I* [Chemistry of silica. Part 1]. Moscow, World, 1982, 416 p. (In Russ.).
7. Timchenko V. P., Novozhilov A. L. Kinetika sul'fidirovaniya soedinenij cinka v rasplavah na osnove tiomocheviny v izotermicheskikh usloviyakh [Kinetics of sulfidation of zinc compounds in thiourea-based melts under isothermal conditions]. *Sb. nauch. tr. SevKav GTU. Ser. fiz.-him.* [The collection of sci. pap. SevKav GTU. ser. phys.-chem.], 1999, No 3, pp. 38–42. (In Russ.).
8. Rjumin A. I., Mironkina N. V. Issledovanie kineticheskikh zakonov rastvorenija sul'fata svinca v rastvorah hloriga i gidroksida natrija [Study of Dissolution Kinetics of Lead Sulfate in Solutions of Sodium Chloride and Sodium Hydrate]. *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*, 2013, V. 6, No 4, pp. 450–454. (In Russ.).
9. Mishukova O. I., Zaharova Ju. A., D'jachenko A. N., Krajdenko R. I., Maljutin L. N., Petlin I. V. Issledovanie sposoba vskrytija redkometall'nogo mineral'nogo syr'ja bornoj kislotoj [Investigation of the method of leaching rare metal mineral raw materials with boric acid]. *Polzunovskij vestnik* [Polzunovsky Bulletin], 2017, No 3, pp. 115–120. (In Russ.).
10. Sitnik P. V. Izuchenie processa gidrodifloridnoj obrabotki grafitovogo koncentrata [Study of the process of hydrodifluoride treatment of graphite concentrate]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Himija i materialovedenie*. [Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Chemistry and Materials science], 2017, V. 8, No 5(8), pp. 173–179. (In Russ.).
11. Gmurman V. E. *Teorija verojatnostej i matematicheskaja statistika* [Probability theory and mathematical statistics]. Moscow, Vysshaya shkola, 2004, 479 p. (In Russ.).

Информация об авторах

Д. В. Майоров — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

А. В. Морозков — заместитель начальника комплексного отдела международных связей, научно-технической информации и промышленной экологии.

Information about the authors

D. V. Mayorov — Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher;

A. V. Morozkov — Deputy Head of the Integrated Department of International Relations, Scientific and Technical Information and Industrial Ecology.

Статья поступила в редакцию 18.11.2022; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 18.11.2022; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.