

**КИНЕТИКА ПРОЦЕССА СОВМЕШНОГО СПЕКАНИЯ  
НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ ТУРПИ  
С ХЛОРИДОМ МАГНИЯ**

*Аннотация.* В данной статье рассмотрена кинетика процесса совместного спекания нефелиновых сиенитов турпи с хлоридом магния.

*Ключевые слова:* хлорид магния, химический состав, кинетика.

*Annotation.* In this article, the kinetics of the process of joint sintering of turpi nepheline syenites with magnesium chloride is considered.

*Keywords:* magnesium chloride, chemical composition, kinetics.

Настоящая работа посвящено изучению кинетики процесса спекания нефелиновых сиенитов Турпи с хлоридом магния, а точнее хлор магнезитом. Такой процесс известен как кинетика твердофазового спекания.

Химический состав полученной шихты от смешивания нефелиновых сиенитов, и хлорида магния приведено в таблице 1. Анализы проводились в основном на содержание оксидов алюминия, железа, кальция, калия, натрия, магния и силиция по известным методикам [1-3].

Таблица 1

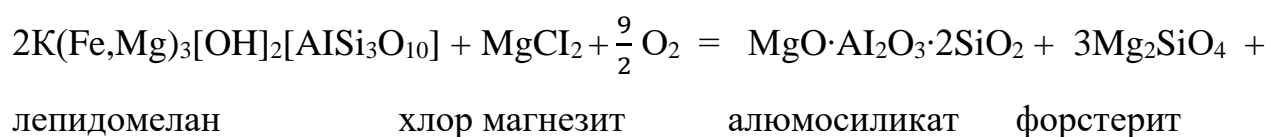
**Химический состав шихты, полученный путем смешивания  
нефелиновых сиенитов и хлорида магния**

	Основные компоненты, тонна
--	----------------------------

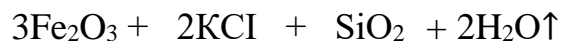
Наименование сырьевых материалов	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>
Нефелиновые сиениты Турпи	0,224	0,064	0,065	0,066	0,025	2,0	0,530

Спекание в полиминеральных смесях где в реакцию поступают десятки различных минералов состоит из процессов включающий в себя перенос вещества, физические явления на границе фаз, фазовые превращения, химические реакции и т. д. Сложность этого процесса затрудняет его кинетическое описание, т. е. установление зависимости скорости спекания от различных определяющих его факторов. Этими факторами являются: природа взаимодействующих минералов сырья, температура, коэффициент диффузии, дисперсность спекающихся частиц, величина пор, поверхностное натяжение и вязкость конденсированной фазы, степень дефектности решетки и т. д.

Кроме того в процессе спекания нефелиновых сиенитов Турпи также протекают окислительно-восстановительные реакции, которые также осложняют выбор кинетического уравнения для описания процесса. Например, минерал лепидомелан руды -  $K(Fe,Mg)_3[OH]_2\{(Al,Fe)Si_3O_{10}\}$  в составе, которого, как и в биотите, степень окисления железа может быть +2 или +3, возможно и смешенные ионы, то есть совместно  $Fe^{+2}$  и  $Fe^{+3}$ . Лепидомелан также взаимодействует с хлор магнезитом изменяя свой структуру и распадается в другие более простые соединения, по следующей схеме:



## магния



гематит    сильвин     $\alpha$ -кristобалит

Кислород необходимый для протекания вышеуказанной химической реакции связывается со силикатной структуре других минералов образуя новые соединения. Например, гематит, а точнее окисляет железа  $\text{Fe}^{+2}$  на  $\text{Fe}^{+3}$ .

Кинетика процесса спекания нефелиновых сиенитов с хлоридом магния изучали в интервале значения температуры спекания от 550 до 950°C, где в качестве сырьевых материалов использовались усредненная по стандартным методам проба нефелиновых сиенитов и хлормagneзит с крупностью частиц 0,1мм и менее. При этом массовое соотношение нефелиновых сиенитов к хлориду магния составляло: 1:2,0;÷2,5. Перед спеканием исходные реагенты тщательно перемешивали в платиновой чашке до однородной массы. Спекание проводили в муфельной печи СШОЛ - 116.12 - МЗ - У4.2 с хромел - копелевой термопарой.

Опыты по изучению кинетики процесса спекания руды с  $\text{MgCl}_2$  проводили при значениях длительности процесса, (мин): 5; 10; 20; 30; 40; 45 для каждой температуры. 550°C; 650°C; 750°C; 850°C; 950°C. По завершению процесса. полученный спек, подвергался водной и солянокислотной обработке при оптимальных условиях. Водной обработкой спека извлекали хлориды щелочных металлов, включая хлорид магния, а солянокислотной разложением твердого остатка от водной обработки соединений алюминия, железа, кремния и др. В солянокислых растворах комплексонометрическим методом определяли количество извлеченного в раствор оксида алюминия, железа, кальция, магния, а методом пламенной фотометрии содержания щелочных

металлов. Для обработки результатов кинетических данных использовали значения степени извлечения в раствор относительно самого из металлов больше содержащего компонента руды - оксида алюминия.

Полученные кинетические кривые показаны в таблице 2., где наблюдается постепенное изменение степени извлечения  $Al_2O_3$  при всех значениях температуры с увеличением длительности процесса спекания от 5 до 45 мин. Максимальное извлечение  $Al_2O_3$  наблюдается при температуре спекания  $950^{\circ}C$  и продолжительности 40 - 45 мин, где значения степени извлечения  $Al_2O_3$  находится в пределах 98,8 - 100%.

Для обработки кинетических данных кроме уравнения И. Яндера, А.М. Гистлинга, Тамана - Фишбека, В.Ф. применялись Журавлева, С.З. Рогинского, Колмогарова - Ерофеева, А.Л. Ротиняна и Б.В. Дроздова. Проверки показали, что кинетические кривые удовлетворительно описываются уравнением А.Л. Ротиняна и Б.В. Дроздова, предложенным для характеристики процессов обжига, выщелачивания, промывки и цементации [2].

Таблица 2.

**Результаты опытов по кинетике процесса**

Извлекаемый компонент, $Al_2O_3$	Степень извлечения оксида алюминия в раствор, %				
	Температура, 823К	Температура, 923К	Температура, 1023К	Температура, 1123К	Температура, 1223К
Длительность спекания, мин					

5	30,0	30,8	40,0	48,0	55,1
10	38,1	40,2	50,9	60,1	70,0
20	50,0	59,0	70,1	78,9	86,1
30	58,2	67,5	82,3	90,0	92,2
40	58,8	78,8	88,0	92,8	98,8
45	60,0	80,0	90,2	95,0	100

Уравнение, предложенное А.Л. Ротиняном и Б.В. Дроздовым [2] имеет следующий вид:

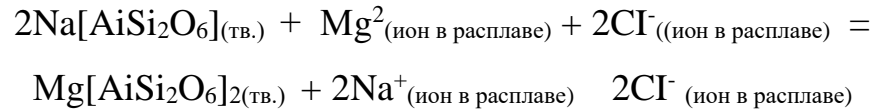
$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x} - \beta \frac{x}{\tau},$$

где  $K$  - константа скорости реакции,  $\text{мин}^{-1}$ ;  $\tau$  - время протекания реакции, сек;  $a$  - начальная концентрация реагента ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), %;  $x$  - степень извлечения компонента, %;  $\beta$  - коэффициент торможения реакции.

Коэффициент торможения реакции  $\beta$  находится графически. Для его определения строят график зависимости  $\frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}$  от  $\frac{x}{\tau}$ , что дает прямые линии, тангенс угла наклона которой равен  $\beta$ . Предельное значение коэффициента торможения равно  $1/a$ , т.е. оно стремится к  $1/a$ , но не равно этой величине. Если  $\beta = 1/a$ , то значит, что диффузия частиц реагентов  $D = 0$  и, следовательно, реакция заканчивается в поверхностном слое зерен реагирующего вещества.

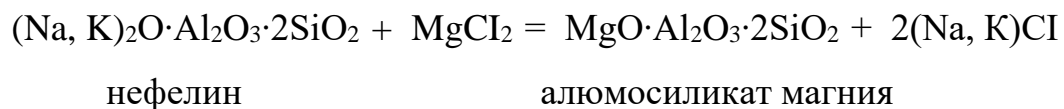
Обычно для большинства процессов спекание твердофазных веществ, протекающие в кинетической области диффузия не является важным актом, так как на ход реакции и взаимодействие между частицами зависит от числа их совместного соударения и кинетической их энергией. В данном случае лимитирующей стадией служит процесс расплавления молекул хлорида магния с образованием активных ионов хлора и магния, которые

предшествуют разрушению кристаллической решетки минералов сырья. Например, разрушение структуры упорного минерала альбита нефелиновых сиенитов происходит согласно следующей схеме:



то есть ионы натрия обмениваются с магнием в кристаллической структуре альбита, а освободившийся ион магния соединяется с алюмосиликатной структуры минерала, образуя менее устойчивого минерала- алюмосиликата магния, который легко растворим в минеральных кислотах. В этом процессе важную роль имеет число соударения ионов хлора, магния и алюмосиликатной структуры минерала альбита, которые имеют большую кинетическую энергию при высоких температурах спекания сырья с хлором магнетитом.

Согласно рентгенометрическим характеристикам снятой со исходного спека нефелинового сырья и хлормagnesит в нем обнаружены присутствия минерала силиката магния-  $\text{MgSiO}_3$ , который образован из щелочных силикатов (например микроклина) состава руды и расплава хлормagnesит согласно следующему уравнению реакции:



Кинетические кривые описываются уравнением А.Л. Ротиняна и Б.В. Дроздова если расположение экспериментальных данных на прямой в координатах  $\frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}$  от  $\frac{x}{\tau}$  . дают прямые линии. Из рис.2 видно, что все опытные данные, полученные при разложении нефелинового сырья серной кислотой, дают прямые линии, а следовательно, уравнение применимо к рассматриваемому процессу. Применимость уравнения вышеуказанных

авторов к исследуемому процессу свидетельствует о протекании реакции по первому порядку. Величины, рассчитанные по  $\frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}$ , представляют собой константы реакции первого порядка.

Таблица 3

Математическая обработка кинетических данных

$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	$\alpha, \%$	$100 - \alpha$	$\frac{100}{100 - \alpha}$	$\lg \frac{100}{100 - \alpha}$	$0,43 \cdot \tau$	$K_{\text{мин}}^{-1}$	Кср.	$\lg K_{\text{ср.}}$
550	5	30,1	69,9	1,431	0,157	2,150	7,302	3,817	0,582
	10	38,0	62,0	1,613	0,208	4,30	4,837		
	20	50,0	50,0	2,000	0,301	8,600	3,500		
	30	58,2	41,8	2,392	0,379	12,900	2,940		
	40	58,8	41,2	2,427	0,390	17,200	2,270		
	45	60,0	40,0	2,500	0,398	19,350	2,056		
650	5	30,8	69,2	1,445	0,160	2,150	7,440	4,740	0,676
	10	40,2	59,8	1,672	0,223	4,300	5,186		
	20	59,0	41,0	2,439	0,387	8,600	4,500		
	30	67,5	32,5	3,077	0,488	12,900	3,783		
	40	78,8	21,2	4,717	0,674	17,200	3,920		
	45	80,0	20,0	5,000	0,699	19,350	3,612		
750	5	40,1	59,9	1,669	0,222	2,150	10,32	6,67	0,824
	10	50,9	49,1	2,040	0,310	4,300	7,21		
	20	70,0	30,0	3,333	0,523	8,600	6,081		
	30	82,3	17,7	5,650	0,752	12,900	5,830		
	40	88,0	12,0	8,333	0,921	17,200	5,355		
	45	90,2	9,8	10,204	1,010	19,350	5,220		
850	5	48,0	52,0	1,923	0,2840	2,150	13,21		

	10	60,1	39,9	2,506	0,399	4,300	6,220		
	20	78,9	21,1	4,739	0,675	8,600	7,850		
	30	90,0	10,0	10,000	1,0410	12,900	8,070	8,140	0,920
	40	92,8	7,2	13,888	1,143	17,200	6,645		
	45	95,0	5,0	20,000	1,324	19,350	6,842		
950	5	55,1	44,9	2,227	0,348	2,150	16,186		
	10	70,0	30,0	3,333	0,523	4,300	12,163		
	20	86,19	13,81	7,24	0,860	8,600	9,999		
	30	92,2	7,8	12,820	1,108	12,900	8,600	9,686	0,986
	40	98,8	1,20	83,333	1,921	17,200	11,168		
	45	100	0,00	0,00	0,000	19,350	0,000		

Константы скорости взаимодействий силикатных минералов сырья с хлор магнезитом определяли по формуле: 
$$K = \frac{100}{0,43 \cdot \tau} \lg \frac{100}{100 - \alpha}$$

Зависимость логарифм средних значений констант скоростей реакции от обратной температуры (рис.3) дают прямую линию с коэффициентом корреляции 0,94.

Высокотемпературная реакция взаимодействие минералов состава нефелиновых сиенитов с  $MgCl_2$  являются твердофазной реакцией. Скорость процесса изменяется в зависимости от степени вклада каждой стадии процесса. Кинетические кривые представлены на рис.1.



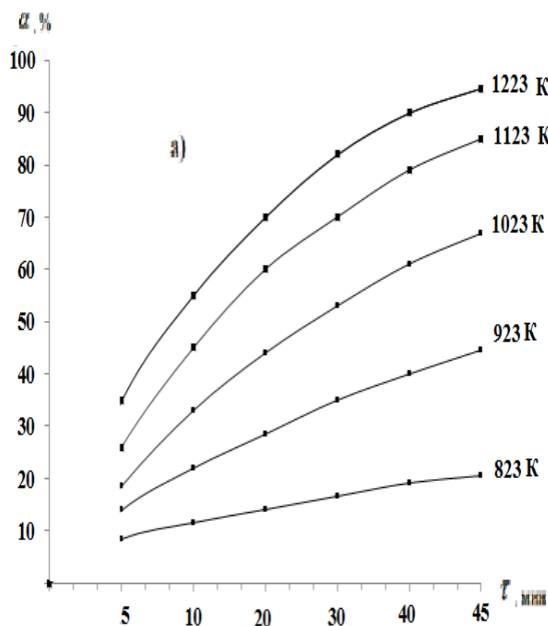


Рис.1. Зависимость степени извлечения оксида алюминия от продолжительности спекания при различных температурах

Из рис.2а видно, что все опытные данные, полученные при спекании нефелиновых сиенитов, борной руды с хлоридом магния, дают прямые линии. Отсюда следует, что уравнение применимо к указанному процессу.

Энергию активации реакции определяли по формуле Аррениуса, а также графическим методом из графика зависимости  $\lg k$  от обратной температуры  $1/T$  (рис.2б). Значения энергии активации в обоих методах идентичны.

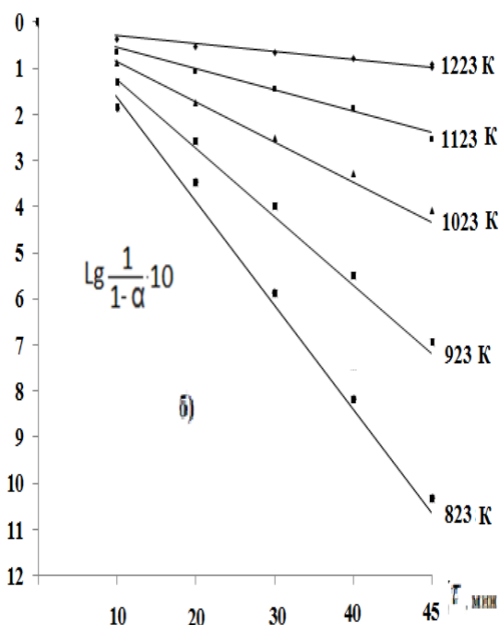


Рис.2. Проверка уравнения на данных спекания боросиликатной руды с хлоридом магния

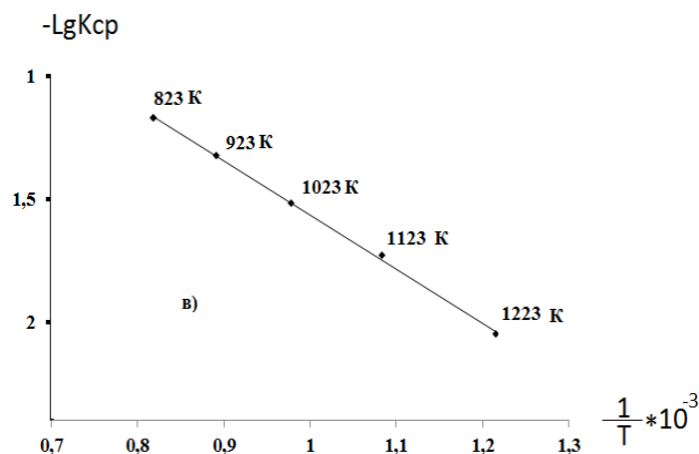


Рис.3. Проверка уравнения на данных спекания нефелиновых сиенитов, боросиликатной руды с хлоридом магния (а) и зависимость  $\lg K$  от обратной абсолютной температуры  $1/T$  (б).

Водная обработка спека проводилась при температуре  $100^{\circ}\text{C}$ , продолжительности обработки - 60 мин, массовое соотношение нефелиновых сиенитов : боросиликатной руды : хлорида магния = 1:1:3,5, жидкой к твердой фазы (Ж:Т) равной 8:1. А солянокислотное разложение спека осуществлен в стеклянном реакторе при температуре  $100^{\circ}\text{C}$ , длительности кислотной обработки - 60 мин, массовое соотношение жидкой к твердой фазе - 6:1, дозировка кислоты 115% от стехиометрии для образования нитратов металлов.

Таким образом, скорость реакции взаимодействия спека нефелиновых сиенитов и хлорида магния, представляющая собой твердофазный процесс, протекает в кинетической области, о чем свидетельствует среднее значение энергии активации - 49,36 кДж/моль.

**Таблица 3**

### Зависимость константы скорости реакции от температуры

Температура процесса, К	Константы скорости реакции, мин <sup>-1</sup>	Энергии активации, кДж/моль
823	1,61 10 <sup>-2</sup>	49,36
923	2,02 10 <sup>-2</sup>	
1023	2,85 10 <sup>-2</sup>	
1123	3,65 10 <sup>-2</sup>	
1223	3,72 10 <sup>-2</sup>	

### Литература

1. Сафиев Х., Назаров Ш.Б., Амиров О.Х. Кинетика солянокислотного разложения остатка от водной обработки спека нефелиновых сиенитов//Информационный листок НПИЦентр - 2001, №38, серия 61.31.
2. Ротинян А.Л., Дроздов Б.В. Кинетика процессов обжига, выщелачивания, промывки и цементации // ЖОХ - 1949.- т.19, вып.10.- С.1843-1846.
3. Самихов Ш.Р., Зинченко З.А. Кинетика процесса выщелачивания сульфидно мышьяковых концентратов в растворе азотной кислоты. Рукопись депонирована в НПИ Центре Республики Таджикистан. Душанбе, 16.12.2004, № 59 (1680).