

УДК 669.712.2; 661. 862. 32; 628.335

**КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОЛЯНОКИСЛОТНОГО
РАЗЛОЖЕНИЯ НЕКОНДИЦИОННЫХ БОКСИТОВ
КРАСНООКТЯБРЬСКОГО БОКСИТОВОГО РУДОУПРАВЛЕНИЯ**

Доктор техн. наук С.С. Нуркеев
Канд.техн.наук У.Ш. Мусина
 С.М. Нурмакова
 Л.С. Курбанова

В работе исследована кинетика разложения некондиционного боксита Краснооктябрьского бокситового рудоуправления, целью которой является определение лимитирующей стадии данного процесса.

Рационализация технологического процесса водоочистки, его интенсификация может быть достигнута путем ускорения процесса коагуляции, снижения расхода коагулянта в результате изменения его состава. Поэтому работы по получению новых коагулянтов для очистки сточных вод, по их модификации, обладающих заданными физико-химическими свойствами, представляют определенный интерес.

Эффект ускорения коагуляции смешанными коагулянтами наблюдается в широкой области pH и не зависит от знака заряда гидроксидов алюминия и железа, образующихся при гидролизе солей смешанных коагулянтов. Здесь наблюдается своеобразная взаимная сенсбилизация одноименно заряженных частиц. Это позволяет использовать смешанные коагулянты для интенсификации технологического процесса очистки вод, сильно отличающихся друг от друга своим солевым составом.

В группу смешанных коагулянтов, разрабатываемых нами, включены коагулянты: смешанные сульфатные алюможелезистые коагулянты (ССАЖК), смешанные хлоридные алюможелезистые коагулянты (СХАЖК), смешанные сульфатно-хлоридные алюможелезистые коагулянты (ССХАЖК), смешанные сульфатно-хлоридные алюмо-железо-кремнистые коагулянты (ССХАЖКК). Отдельный класс коагулянтов составляют щелочные коагулянты.

При синтезе неорганических смешанных коагулянтов основная задача - *максимальное извлечение алюминия, железа и кремния в нерастворимый остаток.*

Предлагаемая нами технология получения кислотных коагулянтов включает последовательный ряд процессов разложения бокситов Каснооктябрьского рудоуправления (КБРУ) минеральными кислотами: соляной и серной. В данной статье изучалась кинетика процесса разложения боксита соляной кислотой, целью которой является определение лимитирующей стадии, выявление механизма, описание скорости процесса. Все это необходимо для правильного выбора технологических режимов.

Исследования показали, что возможен кинетический анализ обобщенного уравнения, которое было найдено для оптимизации процесса разложения с получением кинетических параметров процесса. По уравнению рассчитывают кривые изотермической кинетики для значений температур по матрице планирования (семейство кинетических кривых), кроме того, возможно задавать различные значения другого изучаемого фактора.

Кинетические кривые описываются экспоненциальным видоизмененным уравнением кинетики Дроздова-Ротиняна для процессов, протекающих с самоторможением [1],

$$\frac{1}{t} \ln \frac{100}{100 - K_p} - \beta \frac{K_p}{t} = K, \quad (1)$$

где: K – константа скорости; β – коэффициент торможения; K_p – коэффициент разложения, t – продолжительность, мин.

Определение кинетических параметров процесса далее производится посредством приведения массивов скоростей и температуры к аррениусовым координатам в линеаризованном виде. Анализируется на линейность зависимость в координатах $\frac{1}{t} \ln \frac{100}{100 - K_p} - \beta \frac{K_p}{t}$ с выявлением механизма процесса и вычислением энергии активации.

Процесс разложения боксита **соляной кислотой** описывается обобщенными уравнениями (2 и 3), адекватно описывающими кинетический процесс кислотного разложения.

$$Y_{об}(Al_2O_3) = \frac{1}{76,12} (-55,25 + 1,3X_1) * [84 - 0,07 * (X_2 - 40)^2] * (64,7 + 3,4X_3) * (72,4 + 0,77X_4), \quad (2)$$

$$Y_{об}(Fe_2O_3) = \frac{1}{71,44^2} [(40 + 0,3X_1) * (60,2 + 0,26X_2) * (63,62 + 1,75X_3) * (65,3 + 1,8X_4)], \quad (3)$$

где: X_1 – температура процесса разложения, $^{\circ}C$; X_2 – продолжительность процесса, мин; X_3 – концентрация соляной кислоты, %; X_4 – массовое соотношение $Ж:Т$.

По этим уравнениям рассчитано семейство кривых изотермической кинетики по извлечению Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Семейство кинетических кривых представлено в виде кривых для пяти значений температур: 85, 90, 95, 100, 105 $^{\circ}C$ (рис. 1).

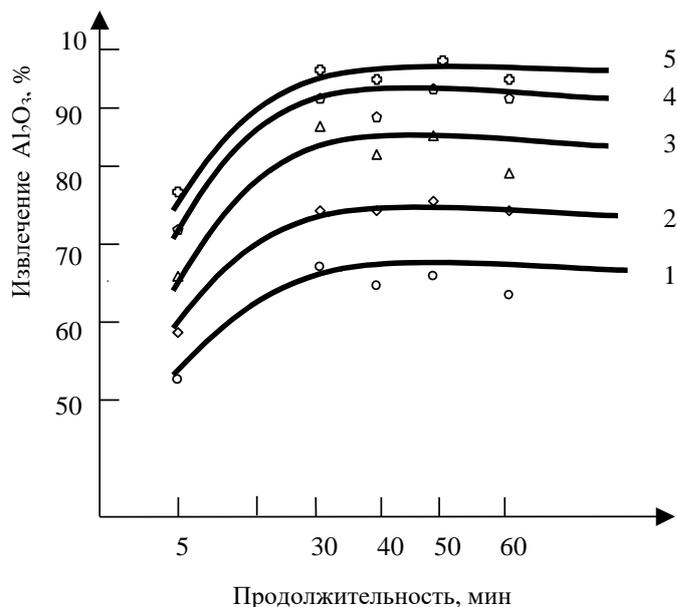


Рис. 1 Кинетические зависимости извлечения (Al_2O_3)_{нсл} от продолжительности процесса разложения боксита при различных температурах. 1 – при 85 $^{\circ}C$; 2 – при 90 $^{\circ}C$; 3 – 95 $^{\circ}C$; 4 – 100 $^{\circ}C$; 5 – 105 $^{\circ}C$.

Расчет кинетических параметров при извлечении в раствор Al_2O_3 , проводился при оптимальных температурах $100\text{ }^{\circ}C$ и $95\text{ }^{\circ}C$. В табл. 1 приведен результат расчета кинетических параметров при температуре $95\text{ }^{\circ}C$, а также были рассчитаны кинетические коэффициенты K и β (4-5).

Таблица 1

Расчет коэффициентов K и β при разложении боксита соляной кислотой (при $95\text{ }^{\circ}C$)

t , мин	$Kp(Al_2O_3)$	$\frac{Kp}{t} (X)$	$\ln \frac{100}{100 - Kp}$	$\frac{1}{t} \ln \frac{100}{100 - Kp} (Y)$
5	65,2	13,04	1,05	0,21
30	80,7	2,69	1,6	0,048
40	75,6	1,89	1,4	0,035
50	78,5	1,57	1,5	0,03
60	73,7	1,23	1,3	0,02
Σ		20,42		0,34

$$A = \frac{[Y] * [X^2] - [XY] * [X]}{N[X^2] - ([X])^2}, \quad (4)$$

$$A(Al_2O_3) = 0,0046; K = A,$$

где N – число опытов; A – коэффициент уравнения.

$$B = \frac{N[Y] - [X] * [Y]}{N[X^2] - ([X])^2}, \quad (5)$$

где: B – коэффициент самоторможения; $B(Al_2O_3) = 0,015; B = \beta$.

Аналогично были проведены расчеты K и β при $100\text{ }^{\circ}C$ (табл. 2).

Энергия активации процесса солянокислотного разложения боксита (E) была рассчитана по уравнению Аррениуса:

$$E = \frac{R * \ln \frac{K_1}{K_2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}, \quad (6)$$

где: R – газовая постоянная, Дж/град; K_1, K_2 – константы скорости при абсолютных температурах T_1 и T_2 .

$$t_1 = 95^\circ \text{C}, T_1 = 95 + 273 = 368 \text{ K}; K_1 = 0,0046$$

$$t_2 = 100^\circ \text{C}, T_2 = 100 + 273 = 373 \text{ K}; K_2 = 0,009$$

$$E(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{8,319 * \ln \frac{0,009}{0,0046}}{\frac{1}{368} - \frac{1}{373}} = 55,7 \text{ кДж/моль} = 13,3 \text{ ккал/моль}$$

Таблица 2

Расчет коэффициентов K и β при разложении боксита соляной кислотой (при 100°C)

t , мин	Kp (Fe_2O_3)	$\frac{Kp}{t}$ (X)	$\ln \frac{100}{100 - Kp}$	$\frac{1}{t} \ln \frac{100}{100 - Kp}$ (Y)
5	70,87	14,2	1,2	0,24
30	87,7	2,92	2,07	0,06
40	82,2	2,06	1,7	0,04
50	85,28	1,7	1,9	0,038
60	80,2	1,34	1,6	0,027
Σ		22,22		0,405

Значение энергии активации указывает на то, что процесс соляно-кислотного разложения боксита по извлечению Al_2O_3 находится в диффузионной области, скорость реакции лимитируется диффузионными процессами.

Изучение кинетических параметров процесса разложения боксита соляной кислотой с извлечением железа в твердую фазу проводили в условиях, аналогичных извлечению алюминия: температуры 95 и 100°C . На рис. 2 представлены кинетические кривые для пяти значений температур: $85, 90, 95, 100, 105^\circ \text{C}$.

В таблицах 3 и 4 приведены результаты расчета, а также значения коэффициентов K и β , необходимые для расчета энергии активации.

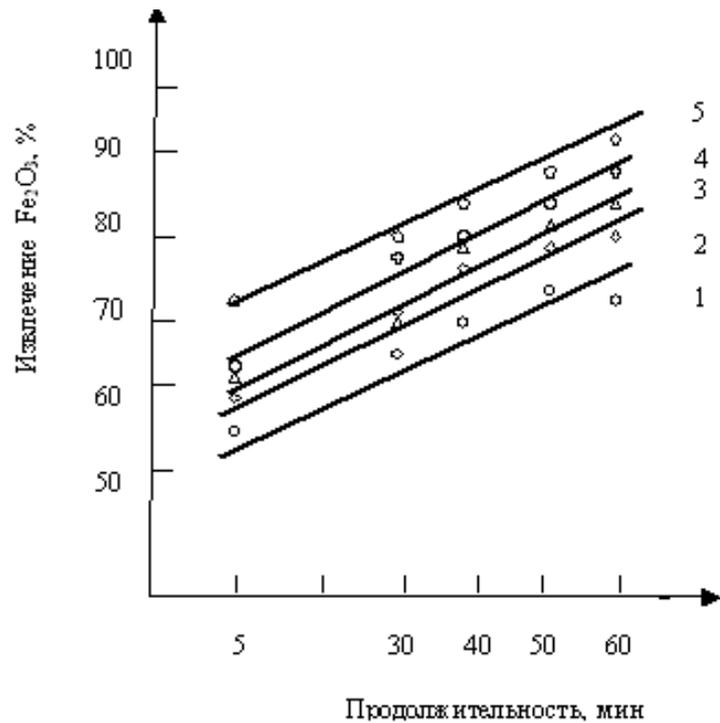


Рис. 2. Кинетические зависимости извлечения $(Fe_2O_3)_{нсл}$ от продолжительности процесса разложения боксита при различных температурах. 1 – при $85^{\circ}C$, 2 – при $90^{\circ}C$, 3 – при $95^{\circ}C$, 4 – при $100^{\circ}C$, 5 – при $105^{\circ}C$.

Таблица 3

Расчет коэффициентов K и β при разложении боксита соляной кислотой (при $95^{\circ}C$)

t , мин	Kp (Fe_2O_3)	$\frac{Kp}{t}$ (X)	$\ln \frac{100}{100 - Kp}$	$\frac{1}{t} \ln \frac{100}{100 - Kp}$ (Y)
5	59,7	11,94	0,9	0,18
30	66,05	2,20	1,08	0,03
40	68,6	1,7	1,2	0,03
50	71	1,4	1,2	0,024
60	73,6	1,2	1,3	0,022
Σ		18,44		0,29

$$A(Fe_2O_3) = 0,005; K = A,$$

$$B(Fe_2O_3) = 0,014; B = \beta.$$

Расчет K и β при 100°C приведен ниже.

Таблица 4

Расчет коэффициентов K и β при разложении боксита
соляной кислотой (при 100°C)

t, мин	K_p (Fe_2O_3)	$\frac{K_p}{t}$ (X)	$\ln \frac{100}{100 - K_p}$	$\frac{1}{t} \ln \frac{100}{100 - K_p}$ (Y)
5	69,7	13,9	1,16	0,24
30	77,1	2,57	1,47	0,04
40	80	2	1,6	0,04
50	83	1,66	1,77	0,035
60	85,9	1,43	1,96	0,03
Σ	21,56			0,39

$$A(\text{Fe}_2\text{O}_3) = K = 0,007; \quad B(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \beta = 0,016$$

$$E(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{8,319 * \ln \frac{0,007}{0,005}}{\frac{1}{368} - \frac{1}{373}} = 28,4 \text{ кДж/моль} = 6,77 \text{ ккал/моль}$$

Процесс кислотного разложения с извлечением железа протекает в диффузионной области, где лимитирующей стадией будет диффузия реагента от периферии к ядру недоразложившейся части исходного сырья.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что при солянокислотном разложении процесс извлечения в раствор алюминия и железа протекает в кинетической области в первые 30 минут и при дальнейшем разложении лимитируется диффузионными процессами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ротинян А.Л., Дроздов Б.В. Кинетика процессов в водных средах // Журнал общей химии. - Т.19.- Вып.10. – 1949. - С.1843-1846.

Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева

**ШАРТҚА СӘЙКЕС ЕМЕС КБКБ БОКСИТІН ТҰЗҚЫШҚЫЛЫМЕН
ЫДЫРАТУДЫ КИНЕТИКАЛЫҚ ТАЛДАУ**

Техн. ғылым. докт. С.С. Нүркеев
Техн. ғылым. канд. У.Ш. Мусина
С.М.Нұрмақова
Л.С. Құрбанова

Бұл жұмыста берілген процестің шектелген сатысын анықтау мақсатында шартқа сәйкес емес КБКБ бокситінің ыдырау кинетикасын зерттеу.