

## ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА СЕРНОКИСЛОТНОГО ВСКРЫТИЯ ФЕНАКИТА

**В.И. Самойлов**

АО «Ульбинский металлургический завод»  
Пр. Абая, д. 102, г. Усть-Каменогорск, Республика Казахстан, 070005

**Н.А. Куленова**

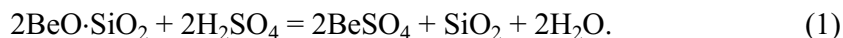
Восточно-Казахстанский государственный  
технический университет им. Д. Серикбаева  
Ул. Протожанова, 69, Усть-Каменогорск, Республика Казахстан, 070000

Исследована термодинамика и кинетика взаимодействия фенакита с серной кислотой и созданы предпосылки для разработки промышленных методов непосредственного сернокислотного вскрытия данного минерала.

Фенакит является новым сырьевым источником бериллия и характеризуется высоким содержанием этого элемента [1; 2].

Нами впервые исследована термодинамика сернокислотного вскрытия фенакита и выполнен уточненный расчет кинетики данного процесса.

**Термодинамика взаимодействия фенакита с серной кислотой.** Предполагаемое взаимодействие фенакита с серной кислотой выражается уравнением реакции



Изменение энергии Гиббса реакции (1)  $\Delta G_{298}^0$  (р-ции) связано с изменением энтальпии  $\Delta H_{298}^0$  (р-ции) и энтропии  $\Delta S_{298}^0$  (р-ции) данной реакции (при стандартных условиях — температуре  $T$ , °К) уравнением Гиббса—Гельмгольца:

$$\Delta G_{298}^0 \text{ (р-ции)} = \Delta H_{298}^0 \text{ (р-ции)} - \Delta S_{298}^0 \text{ (р-ции)} \cdot T,$$

где  $\Delta H_{298}^0 \text{ (р-ции)} = \sum \Delta H_{298}^0 \text{ (прод)} - \sum \Delta H_{298}^0 \text{ (исх)}$ ,  $\Delta S_{298}^0 \text{ (р-ции)} = \sum S_{298}^0 \text{ (прод)} - \sum S_{298}^0 \text{ (исх)}$ .

По стандартным значениям энтальпии образования  $\Delta H_{298}^0$  и энтропии  $S_{298}^0$  исходных веществ и продуктов реакции (1) (табл. 1) рассчитаны изменения энергии Гиббса ( $\Delta G_{298}^0$  (р-ции)), энергии системы ( $\Delta H_{298}^0$  (р-ции)) и беспорядка в ней ( $\Delta S_{298}^0$  (р-ции)), составившие  $\Delta H_{298}^0$  (р-ции) = -77,23 кДж/моль,  $\Delta S_{298}^0$  (р-ции) = -16,156 Дж/моль·°К,  $\Delta G_{298}^0$  (р-ции) = -72,4 кДж/моль.

Из результатов данного расчета следует, что реакция (1) не только термодинамически вероятна, но и необратима, так как  $\Delta G_{298}^0$  (р-ции) < -40 кДж/моль [5].

Для определения термодинамической вероятности любого процесса можно также рассчитать  $\Delta G_{298}^0$  (р-ции), пользуясь справочными величинами  $\Delta G_{298}^0$ .

Суммарный эффект влияния движущихся сил на реакцию (1), протекающую при постоянной температуре и давлении, отражается изменением ее энергии Гиббса  $\Delta G_{298}^0$  (р-ции):

$$\Delta G_{298}^0 \text{ (р-ции)} = \sum \Delta G_{298}^0 \text{ (прод)} - \sum \Delta G_{298}^0 \text{ (исх)}.$$

Таблица 1

**Стандартные энтальпии образования  $\Delta H_{298}^0$  и энтропии  $S_{298}^0$  при 298 К (25 °С)**

Исходные вещества и продукты реакции (1)	$\Delta H_{298}^0$ , кДж / моль	$S_{298}^0$ , Дж / моль · ОК	Литературный источник
$2\text{BeO} \cdot \text{SiO}_2$ (т)	-2 142,67	64,25	[3]
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (ж)	-814,42	157,458	[4]
$\text{BeSO}_4$ (т)	-1 201,2	90,3	[4]
$\text{SiO}_2$ (т)	-862,68	42,0	[4]
$\text{H}_2\text{O}$ (ж)	-286,93	70,207	[4]

По справочным материалам [3; 4] в данной работе определены:

$$\begin{aligned} \sum \Delta G_{298}^0 \text{ (прод)} &= -3469,956 \text{ кДж/моль,} \\ \sum \Delta G_{298}^0 \text{ (исх)} &= -3406,44 \text{ кДж/моль,} \\ \sum \Delta G_{298}^0 \text{ (р-ции)} &= -63,516 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Полученное таким образом отрицательное значение  $\sum \Delta G_{298}^0$  (р-ции) также свидетельствует о необратимости протекания реакции (1) в прямом направлении при стандартной температуре.

**Кинетика взаимодействия фенакита с серной кислотой.** В данной статье приведены материалы работы КазИМО [6], направленной на изучение кинетики взаимодействия фенакита с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и уточнен представленный в отчете [6] расчет кинетики процесса.

Целью исследования [6] являлось определение степени извлечения Be из фенакита в водорастворимый  $\text{BeSO}_4$  при различных температурах и продолжительностях выщелачивания минерала.

Объектом исследований являлся фенакит крупностью -63 мкм, содержащий 41,2% масс. BeO. Навески минерала массой 200 мг (82,4 мг по BeO) обрабатывались 8 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и выдерживались при перемешивании полученной пульпы при заданных температурах и продолжительностях выщелачивания. После окончания опыта пульпа выщелачивания фильтровалась. Отфильтрованный осадок обрабатывался в стакане горячей дистиллированной водой, отделялся от промывного раствора, сушился и анализировался на содержание BeO химическим методом.

При определении влияния температуры процесса на степень извлечения Be из фенакита в водорастворимый  $\text{BeSO}_4$  получены данные, приведенные в табл. 2.

Таблица 2

**Зависимость извлечения Ве в раствор от температуры выщелачивания  
(продолжительность выщелачивания — 3 ч)**

Температура, °С	Остаток выщелачивания		Извлечение Ве в раствор, % масс.	Скорость растворения ВеО, мг/мин
	вес, мг	содержание ВеО, % масс.		
80	159,1	42,01	19,0	0,087
160	177,0	33,10	28,9	0,132
220	178,7	27,18	40,8	0,187
260	194,5	18,00	57,5	0,264

Из данных табл. 2 следует, что при увеличении температуры процесса с 80 °С до 260 °С извлечение Ве в раствор и скорость растворения ВеО возрастают приблизительно в 3 раза (соответственно с 19,0 до 57,5% масс. и с 0,086 до 0,263 мг/мин).

В табл. 3 представлены результаты опытов, проводившихся аналогично предыдущей серии, но при различной продолжительности выщелачивания и температуре 260 °С.

Таблица 3

**Зависимость извлечения Ве в раствор от продолжительности выщелачивания**

Продолжитель- ность, мин	Остаток выщелачивания		Извлечение Ве в раствор, % масс.	Скорость растворения ВеО, мг/мин
	вес, мг	содержание ВеО, % масс.		
15	168,8	36,60	24,80	1,362
	167,4	37,28	24,20	1,329
30	154,0	30,00	44,70	1,228
	150,0	38,54	29,10	0,799
60	146,5	29,82	47,00	0,645
	151,1	27,01	50,00	0,687
180	194,5	18,00	57,50	0,263
300	184,0	12,25	72,60	0,199
	144,5	9,00	84,20	0,231

Из данных табл. 3 следует, что при увеличении продолжительности процесса с 15 мин до 300 мин извлечение Ве в раствор возрастает более, чем в 3 раза (с 24,5 до 78,4 % масс.), а скорость растворения ВеО падает почти в 6,5 раз (с 1,345 до 0,215 мг/мин).

Далее в отчете [6] выполнена приблизительная оценка кинетики взаимодействия фенакита с  $H_2SO_4$  и представлен соответствующий расчет с использованием уравнения Аррениуса.

Для этого авторами [6] выполнен соответствующий расчет (не представлен в отчете [6]) с использованием уравнения Аррениуса:

$$\lg V = -E_{\text{каж}} / 4,574T + C,$$

где  $V$  — скорость растворения ВеО из фенакита, моль/мин;  $E_{\text{каж}}$  — «кажущаяся» энергия активации реакции фенакита с  $H_2SO_4$ , кал/моль;  $T$  — температура растворения, К;  $C$  — постоянная. Для проведения указанного выше расчета в отчете [6] составлена табл. 4 с использованием данных табл. 2.

**Скорость взаимодействия фенакита с  $H_2SO_4$** 

Температура		$1/T, K^{-1}$	Скорость растворения $BeO$ из фенакита		Значение $lg V$
$^{\circ}C$	K		мг/мин	моль/мин	
80	353	0,00283	0,087	0,00000348	-5,458
160	433	0,00231	0,132	0,00000548	-5,261
220	493	0,00203	0,187	0,00000748	-5,126
260	553	0,00187	0,264	0,00001050	-4,979

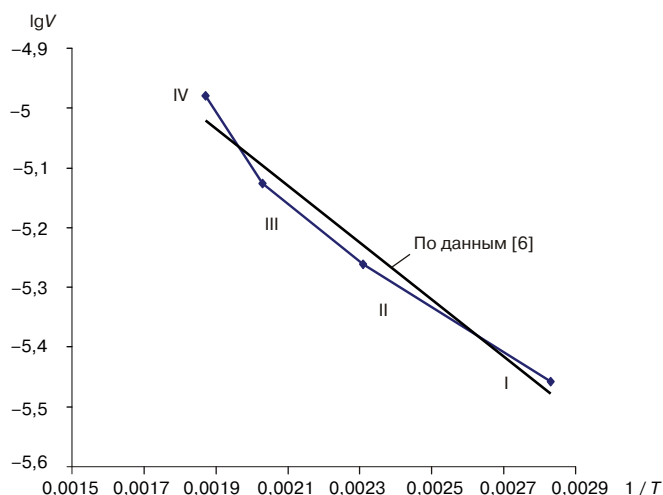
В выводах работы [6] констатируется, что в интервале 80—260  $^{\circ}C$  рассчитанная «кажущаяся» энергия активации реакции фенакита с  $H_2SO_4$  составляет около 2250 кал/моль, а зависимость скорости указанной реакции от температуры выражается уравнением

$$lg V = -500/T - 4,08.$$

На основании приблизительной оценки кинетики взаимодействия фенакита с  $H_2SO_4$ , выполненной в отчете [6], его авторы делают вывод о том, что рассчитанные значения «кажущейся» энергии активации реакции фенакита с концентрированной  $H_2SO_4$  при температуре 80—260  $^{\circ}C$  позволяют характеризовать ее как процесс, протекающий в диффузионной области.

Вместе с тем уточненная оценка кинетики взаимодействия фенакита с  $H_2SO_4$ , выполненная нами, показала, что графическая зависимость  $lg V = f(T)$  при более корректном подходе к оценке кинетики процесса должна иметь два перегиба и соответственно 3 участка: I—II, II—III и III—IV (рис. 1).

Нами рассчитаны величины  $E_{\text{каж}}$  и  $C$  для участка I—II зависимости  $lg V = f(T)$  (рис. 1) по данным табл. 4. При температуре реакции 80 и 160  $^{\circ}C$  подстановка соответствующих численных значений из табл. 4 в уравнение Аррениуса дает 2 уравнения с двумя неизвестными:  $-5,458 = -0,00283E_{\text{каж}} / 4,574 + C$ ;  $-5,261 = -0,00231E_{\text{каж}} / 4,574 + C$ . После совместного решения данных уравнений получаем  $E_{\text{каж}} = 1970$  кал/моль = 8,27 кДж/моль,  $C = -4,24$ .



**Рис. 1.** Зависимость логарифма скорости реакции фенакита с серной кислотой от обратной температуры реакции

Аналогичным образом рассчитаны и приведены в табл. 5 величины  $E_{\text{каж}}$  и  $C$  для участков II—III и III—IV графической зависимости  $\lg V = f(T)$  (рис. 1).

Таблица 5

**Расчет кинетики взаимодействия фенакита с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при температуре 80—260 °С**

Участок зависимости $\lg V = f(T)$ по рис. 1	Значение $E_{\text{каж}}$ реакции		Постоянная $C$
	кал/моль	кДж/моль	
I—II	1 970,0	8,3	-4,240
II—III	2 288,1	9,6	-4,100
III—IV	4 342,9	18,2	-3,199

*Примечание.* Значения «кажущейся» энергии активации реакций для кинетических, переходных и диффузионных процессов составляют соответственно 40—300 кДж/моль, 20—40 кДж/моль, 8—20 кДж/моль [5].

Из данных табл. 5 следует, что на участках I—II, II—III, III—IV, судя по соответствующим величинам  $E_{\text{каж}}$  реакции, она протекает в диффузионной области, как об этом и был сделан вывод в работе [6]. Однако зависимость  $\lg V = f(T)$  на участках I—II, II—III, III—IV заметно отличается от той, которая выведена в отчете [6]. А именно на участках I—II, II—III, III—IV зависимость  $\lg V = f(T)$  по результатам нашего анализа выражается следующими уравнениями:

- на участке I—II уравнением  $\lg V = -430,7/T - 4,24$ ;
- на участке II—III уравнением  $\lg V = -500,2/T - 4,10$ ;
- на участке III—IV уравнением  $\lg V = -949,5/T - 3,20$ .

Данные кристаллооптического и рентгеноструктурного анализа нерастворимых от выщелачивания кремнезема, приведенные в отчете [6] показывают, что взаимодействие фенакита с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  тормозится выделением гидратированного коллоидного кремнезема состава  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  на поверхности зерен фенакита. Появление пленки кремнезема на поверхности зерен фенакита, толщина которой составляет приблизительно 10 мкм, затрудняет доступ растворителя к частицам фенакита.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Самойлов В.И. Экспериментальная разработка перспективных химических методов извлечения бериллия и лития из минерального сырья. — Усть-Каменогорск: Медиа-Альянс, 2006.
- [2] Коленкова М.А., Крейн О.Е. Металлургия рассеянных и легких редких металлов. — М.: Metallurgia, 1977.
- [3] Булах А.Г., Булах К.Г. Физико-химические свойства минералов и компонентов гидроминерального сырья. — Л.: Недра, 1978.
- [4] Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. — Киев: Наукова думка, 1974.
- [5] Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. — М.: Metallurgia, 1983.
- [6] Заубин А.И., Катков Ю.А., Степура В.Г. и др. Исследование некоторых физико-химических свойств бериллиевого минерала фенакита. Отчет о НИР КазИМО. — Алма-Ата: КазИМО, 1964.

## THEORY AND PRACTICE OF SULPHUR-OXIDE DISCLOSURE OF PHENAKITE

**V.I. Samoilov**

Uiba Metallurgical Plant, Joint-Stock Company  
*Abay pr., 102, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan, 070005*

**N.A. Kulenova**

Eastern-Kazakhstan State Technical University  
*Protozanova str., 69, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan, 070000*



**Самойлов В.И.**, кандидат технических наук, инженер-исследователь, центральная научно-исследовательская лаборатория, специалист в области металлургии редких металлов

**Куленова Н.А.**, кандидат технических наук, заведующий кафедрой химии, цветной металлургии и обогащения

