## КИНЕТИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ АРВАТЕНСКОГО СЕРПЕНТИНИТА АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

# А.Н. Ахмаджонов<sup>1</sup>, У.К. Алимов<sup>2</sup>, А.Р. Сейтназаров<sup>2</sup>, Т.Ж. Пиримов<sup>2</sup>, Ш.С. Намазов<sup>2</sup>, Б.М. Беглов<sup>2</sup>, Ш.Ю. Номозов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Специализированная школа им. Абу Али Ибн Сино, ул. Мирзо Галиба, Ташкент, Алмазарский район, 100179

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан, ул. Мирзо-Улугбек, 77а, Ташкент, Узбекистан, 100170

E-mail: ahmadjon.ahmadjonov95@mail.ru, umaralihonalimov@mail.ru, atanazar77@mail.ru, pirimov0978@mail.ru, diana-ye@yandex.com, begloff@mail.ru

Серпентинит привлекает большой интерес как перспективное сырье для получения из него окиси магния и кремния, широко используемые в получении чистых и прикладных материалов. Судя по минералогическому составу серпентинит относится к руде, обогащенной магнием. Исследования по извлечению магния из серпентинита химическим методом имеет особое значение. В данной работе изучен процесс разложения серпентинита Арватенского месторождения азотной кислотой в широком интервале кониентраиии азотной кислоты (20-50%), стехиометрической ее нормы (70-120%), температуры (40-120 °C) и продолжительности контактирования (5-300 мин). На основе химического анализа недоразложенных осадков и фильтратов рассчитаны степень перехода (C<sub>nepex</sub>) в жидкую фазу и коэффициент разложения (К<sub>разл.</sub>) компонентов серпентинита (MgO, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Экспериментально доказано, что на К<sub>разл.</sub>, определяющий вскрытие компонентов минерала, больше всего влияет концентрация азотной кислоты, температура, время перемешивания и норма кислоты. Найдены оптимальные условия разложения серпентинита: концентрация HNO3 – 30%, норма HNO3 – 100%, соотношение твердой фазы к жидкой = 1:5, температура процесса – 90 °C и время контактирования – 180 мин, при которых достигнуто приемлемое значение К<sub>разл.</sub> для MgO – 96,36 %. Кинетические константы процесса разложения серпентинита рассчитаны по первому порядку при 313-363 К, где значение кажущейся энергии активации (Еа) серпентинита составляет от 18,75 до 9,19 ккал/моль или от 78,38 до 38,41 кДж/моль, а среднее значение Еа.ср. составляет 13,52 ккал/моль или 56,53 кДж/моль. Рентгенографическим методом исследования установлено, что лимитирующей стадией растворения серпентинита является внешняя диффузия, на что указывает увеличение количества аморфного кремнезема. По показателям кинетических констант серпентинит из месторождения Арватен относится сырью с достаточной реакционной способностью, что необходимо для создания условий для максимального извлечения магния и магнийсодержащих руд в гидрометаллургии.

Ключевые слова: серпентинит, азотная кислота, кинетика разложения, константа скорости реакции, температурный коэффициент

## KINETIC AND PHYSICO-CHEMICAL FEATURES OF DECOMPOSITION OF ARVATEN SERPENTINITE USING NITRIC ACID

# A.N. Ahmadjonov<sup>1</sup>, U.K. Alimov<sup>2</sup>, A.R. Seytnazarov<sup>2</sup>, T.J. Pirimov<sup>2</sup>, Sh.S. Namazov<sup>2</sup>, B.M. Beglov<sup>2</sup>, Sh.Y. Nomozov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Specialized school named after Abu Ali Ibn Sino, st. Mirzo Galiba, Tashkent, Almazar district, 100179, Uzbekistan <sup>2</sup>Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of Uzbekistan, Mirzo-Ulugbek str., 77a, Tashkent, 100170, Uzbekistan

E-mail: ahmadjon.ahmadjonov95@mail.ru, umaralihonalimov@mail.ru, atanazar77@mail.ru, pirimov0978@mail.ru, diana-ye@yandex.com, begloff@mail.ru

Serpentinite attracts great interest as a promising raw material to produce magnesium oxide and silicon oxide, which are widely used in the preparation of pure and applied materials. According to the assessment by the mineralogical composition, serpentinite belongs to an ore enriched with magnesium. In this regard, research on the extraction of magnesium from serpentinite by the hydrometallurgical method is of particular importance. In this work, the process of decomposition of serpentinite from the Arvaten deposit with nitric acid in a wide concentration range of 20-50%, acid stoichiometric norm of 70-120%, at 40-120 °C and for 5-300 minutes was studied. Based on chemical analyses of undecomposed precipitate and filtrates transition degree ( $T_{dee}$ ) into liquid phase and decomposition coefficient ( $C_{dec.}$ ) of serpentinite components (MgO, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) were calculated. It has been experimentally proven that the opening of the mineral, determined by  $C_{dec.}$ , is most affected by temperature, and then follows by time, concentration and stoichiometric of nitric acid. It was found optimal condition for decomposition of serpentinite:  $HNO_3$  concentration -30%, HNO<sub>3</sub> norm -100%, ratio solid phase to liquid phase = 1:5, process temperature -90 °C and contact time – 180 minutes, at which an acceptable value of  $C_{dec}$ . for MgO – 96.36%. The kinetic constants of the decomposition process of serpentinite were carried out to the first order at 313-363 K, where the value of the apparent activation energy  $(E_a)$  of serpentinite is from 18.75 to 9.19 kcal/mol or from 78.38 to 38.41 kJ/mol, and the average value  $E_{a.av.}$  is 13.52 and 56.53 kJ/mol, respectively. Using the X-ray diffraction method, it was established that the limiting stage of serpentinite dissolution is external diffusion, as indicated by an increase in the amount of amorphous silica. In terms of kinetic constants, serpentinite from the Arvaten deposit belongs to the class of raw materials with sufficient reactivity, which is necessary to create a condition for the extraction of magnesium and magnesium-containing ores in hydrometallurgy.

Keywords: serpentinite, nitric acid, decomposition kinetics, reaction rate constant, temperature coefficient

#### Для цитирования:

Ахмаджонов А.Н., Алимов У.К., Сейтназаров А.Р., Пиримов Т.Ж., Намазов Ш.С., Беглов Б.М., Номозов Ш.Ю. Кинетические и физико-химические особенности разложения арватенского серпентинита азотной кислотой. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва).* 2025. Т. LXIX. № 2. С. 52–65. DOI: 10.6060/rcj.2025692.7.

#### For citation:

Ahmadjonov A.N., Alimov U.K., Seytnazarov A.R., Pirimov T.J., Namazov Sh.S., Beglov B.M., Nomozov Sh.Y. Kinetic and physico-chemical features of decomposition of arvaten serpentinite using nitric acid. *Ros. Khim. Zh.* 2025. V. 69. N 2. P. 52–65. DOI: 10.6060/rcj.2025692.7.

#### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время возрастает интерес производителей и исследователей в области строительных, теплоизоляционных и огнеупорных материалов к бруситу, магнезиту и жженной магнезии. Во-первых, добавка их к составу шихты увеличивает термо- и морозостойкость, а также огнеупорность изделий. Во-вторых, добавка их в плав металлов способствует увеличению износостойкости металлоконструкции и устойчивости к коррозии. В то же время, брусит и магнезит успешно применяются в качестве добавки к многотоннажной химической продукции – аммиачной селитре для снижения ее слеживаемости и гигроскопичности. Для фосфорных удобрений немаловажно использование струвита, MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>, как источника восполнения у растений недостатка магния [1]. В данном случае среди магнийсодержащего сырья кроме доломита, магнезита, особое внимание заслуживает серпентинит [2]. Дело в том, что серпентинит в отличие от доломита содержит более 35% MgO, а по сравнению с магнезитом широко распространен в залежах и доступен для добычи [3-5].

Серпентинит является рудой метаморфической породы из группы силикатов и состоит из основного вещества серпентина  $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$  с содержанием более 50%. Остальными магнийсодержащими составляющими являются энстатит MgSiO<sub>3</sub>, форстерит Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, метафорстерит MgSiO<sub>3</sub>, тальк Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>, антигорит Mg<sub>6</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>8</sub>, хризотил Mg<sub>3</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>](OH)<sub>4</sub>, лизардит Mg<sub>3</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)(OH)<sub>4</sub>, диопсид CaMg[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>], оливин (Mg,Fe)<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>], гидроталькит Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>[CO<sub>3</sub>]<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O, магнезит MgCO<sub>3</sub>, содержание которых колеблется от 5 до 20%. Серпентинит, после удаления из асбеста содержит окись магния в пределах 37-42%, около 5-8% окиси и закиси железа, более 40% окиси кремния, содержание остальных цветных металлов (хром, никель, медь, цинк и др.) – незначительно. В серпентините также содержатся железосодержащие минералы – оливин (смесь Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), пирротин FeS, фаялит (Fe<sub>0.94</sub>Mg<sub>0.06</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, гематит Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В качестве сопутствующих минералов встречаются FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (хромит) и NiS (сульфид никеля), ильменит FeTiO<sub>3</sub> и др. [1].

Наряду с этими основными магнийнесущими минералами, также встречаются прочие примеси, такие как полевой шпат, сульфиды и редкоземельные элементы [4]. Следует отметить, что серпентиниты хорошо зарекомендовали себя в качестве уловителя выбросов парниковых газов (ПГ), что в основном связано с выбросами двуокиси углерода (СО<sub>2</sub>) при сжигании ископаемого топлива с доиндустриальных времен [2, 3, 6-11].

Одним из способов извлечения магния из серпентинита является кислотный гидрометаллургический, который осуществляется в предельно невысоких температурах 60-120 °С. Например, в работе [12] изучен процесс разложения серпентинита месторождения Оутокумпу (Финляндия) с размером зерен 74-125 мкм в 2 М растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl и HNO<sub>3</sub> при температуре 70 °С в течение 1-2 ч. При этом достигнуто извлечение MgO до 100%, железа 38-67% и кремния <4%. Процесс был описан с установлением кажущейся энергии активации, составляющей 68 кДж моль<sup>-1</sup> для H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 70 кДж моль<sup>-1</sup> для HCl и 74 кДж моль<sup>-1</sup> для HNO<sub>3</sub>.

В работе [13] исследовано влияние высокотемпературного разложения серпентинита Баженского месторождения (Россия) состава (масс. %): SiO<sub>2</sub> – 37-42; MgO - 38-40; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3-5; FeO – 1,0; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,28; NiO – 0,22-0,23; MnO – 0,25; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,20-1,90; CaO – 1,18-1,95; потеря при прокаливании (п.п.п.) 10-12, азотной кислотой при концентрациях 35, 40, 50% и стехиометрической норме 100%. Максимальное разложение серпентинита наблюдалось в 35-40%-ных растворах HNO<sub>3</sub> и температуре 100-116 °C в течение 2,5-3 ч. В этих условиях степень выщелачивания MgO составляет 80-85%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 72-74%; а потеря массы исходного серпентинита – 48-52%.

Проведены исследования по переработке обожженного серпентинита. К таким исследованиям относятся работы [14, 15], в которых серпентинит Добшинского месторождения (Словакия) был измельчен до размера частиц 0,315 мкм и прокалывался между 600 и 800 °С в течение 10-60 мин. Затем обожженный серпентинит был растворен в 1 М

растворах соляной, уксусной кислот и хлорида аммония в течение 10-60 мин при 20 °С. В результате найдено, что начальная скорость растворения магния в прокаленном серпентините была в 30, 125 и 165 раз выше, по сравнению с исходным серпентинитом.

Немаловажна работа [3], где показана возможность извлечения более 90% Mg и 70% Si из серпентинита при его механохимической обработке до размера частиц 74 мкм с последующим разложением растворами соляной либо серной кислот при комнатной температуре в течение 240 мин. Для исследования использован серпентинит месторождения Takaoka-gun (Японии), состава (масс. %): MgO – 37,6; SiO<sub>2</sub> – 39,0: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 7,6: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,9 и п.п.п. – 13,8. Как утверждают исследователи, механическое воздействие разрушает структуру серпентина, состоящую из двойных слоев Mg-октаэдров и Si-тетраэдров, в результате происходит трансформация при измельчении в композит гидратов магнезии и кремнезема  $[3(Mg_2SiO_4)SiO_2 \cdot 4H_2O]$ следующим образом:

 $2Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8 \rightarrow \\ \rightarrow 6MgO \cdot 4SiO_2 \cdot 4H_2O \cdot 3(Mg_2SiO_4)SiO_2 \cdot 4H_2O$ 

Проведены исследования, посвященные извлечению магния из серпентинитовых хвостов хризотилого рудника месторождений La Nationale (Quebec, Canada). Образцы были высушены при 105 °C в течение 24 ч [16]. Для извлечения магния из хвостов хризотила была использована 18 М серная кислота или 12 М соляная кислота с и без использования NaCl. Концентрированная серная кислота оказалась эффективнее, так как позволила извлечь от 80 до 85% магния. NaOH был использован для нейтрализации раствора до pH = 8,5 в случае отделения Fe, Mn и до pH = 10 для отделения Mg(OH)<sub>2</sub>. В то время жидкая фаза состояла из сульфата натрия.

В Узбекистане наблюдается увеличение потребности к бруситу и магнезиту в связи с развитием производства аммиачной селитры, теплоизоляционных, огнеупорных материалов, литейных изделий и др. Однако республика не располагает месторождением магнезита. Хотя существуют крупные месторождения серпентинитовых руд (Кармана, Кучтин, Амандара, Арватен и др.), которые могут вполне заменить брусит и магнезит в качестве магнийсодержащего сырья [17-20].

Арватенское месторождение серпентинита расположено в Джизакском районе Узбекистана. Руда представляет собой массив серпентинитов до 1300-1400 м и мощностью от 90 до 125 м. Запасы серпентинита Арватенского месторождения, подсчитанные методом вертикальных параллельных разрезов до горизонта 500 м, составляют примерно 1363,7 тыс. м<sup>3</sup> [18].

В работе [21] детально изучен процесс извлечения оксида магния из Арватенского серпентинита с применением серной кислоты и ее смеси с азотной кислотой. Так, при применении 20%-ной серной кислоты и ее нормы от 90 до 120% от стехиометрии, при температуре 95 °C и времени 120 мин степень извлечения СаО составляет от 93,57 до 97,09%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 92,94 до 95,08%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 93,0 до 96,4 % и MgO от 91,53 до 95,13%. С целью интенсификации процесса сернокислотного разложения серпентинита, часть серной кислоты заменена 50%-ной HNO<sub>3</sub> в количестве от 5 до 40%, при этом общая норма смеси кислот - 110%. Во избежание потери HNO<sub>3</sub> в виде окислов азота процесс обработки проводили при температуре не выше 45-50 °C в течение 30 мин, после чего температуру поднимали до 95 °С и процесс длился еще 90 мин. При этом общее время взаимодействия компонентов -120 мин. Установлено, что замена серной кислоты на азотную от 20 до 40% от стехиометрии увеличивает выход MgO в жидкую фазу от 94,48 до 95,79%.

Из вышеизложенного можно сделать вывод о том, что сведения о влиянии концентрации, нормы азотной кислоты, времени и температуры взаимодействия компонентов на коэффициент разложения и скорости растворения серпентинита Арватенского месторождения отсутствуют, а также не определена его реакционная способность. Исходя из этого, целью настоящего исследования является установление закономерности изменения термодинамических констант скорости реакции и кажущейся энергии активации Арватенского серпентинита азотной кислотой.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве сырья был взят Арватенский серпентинит состава (масс. %):  $SiO_2 - 40,2-41,5$ ; CaO - 0,87-2,12;  $A1_2O_3 - 0,98-2,34$ ;  $Fe_2O_3 - 7,27-7,78$ ; MgO - 34,1-38,18;  $Cr_2O_3 - 0,306$ ; NiO - 0,276;  $SO_3 - 0,76-1,20$ ;  $H_2O - 4,35$ . Следует отметить, что в составе серпентинита имеется кислоторастворимый  $SiO_2 - 39,7\%$ . Для опытов тонина помола серпентинита была постоянной – 0,25 мм. Для разложения серпентинита была использована азотная кислота с концентрацией 20-50% при ее стехиометрических нормах 70-120% на разложение основных компонентов: MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При этом соотношение жидкой фазы к твердой

(Ж:Т) составляло от 3,5:1 до 6,0:1. Процесс разложения проводили при температурах 40, 50, 60, 70, 80 и 90 °C, соответствующих по шкале Кельвина (T=273+t) 313, 323, 333, 343, 353 и 363 К. Время контактирования варьировали от 5 до 300 мин.

Лабораторные эксперименты проводили в термостатированном стакане, залитом азотной кислотой и снабженном винтовой мешалкой, вращающейся со скоростью 250-300 об/мин. Температуру процесса регулировали с помощью терморегулятора. При достижении заданной температуры в стакан вносили расчетное количество навески сырья (10 г). По истечении заданного времени содержимое реактора отфильтровывали на воронке Бюхнера с постоянным разрежением 150 мм.рт.ст. (0.2 атм.). Твердый осадок промывали горячей водой (85-90 °C) при соотношении Осадок: $H_2O = 1:4$ . Промытый осадок высушивали при 100-105 °С. Так как компоненты NiO и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> полностью растворяются в азотной кислоте, химический анализ проводили только на содержания MgO, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по методикам [22, 23]. Для установления степени растворимости компонентов нами в качестве основного показателя принят коэффициент разложения сырья (Кразл.).

Первый фильтрат, в качестве основного раствора был проанализирован на содержание вышеуказанных компонентов и на основе результатов произведен расчет их степени перехода в жидкую фазу и солевой состав.

Значение К<sub>разл.</sub> рассчитано по формуле:

$$K_{pa3} = 100 - \frac{m_{2\omega}}{m_{1\omega}} \cdot 100\%$$
 (1)

где,  $m_{1\omega}$  – содержание общей формы MgO, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в сырье, г;  $m_{2\omega}$  – содержание общей формы MgO, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в сухом осадке.

Содержание кальция и магния определяли комплексонометрическим методом. Метод основан на изменении окраски индикатора (флуорексон для определения кальция и кислотный хром темносиний для магния) с трилоном Б. Содержание сульфата определяли весовым методом, основанном на осаждении сульфатного иона хлористым барием [23]. Содержание железа и алюминия определяли комплексонометрическим методом. Метод основан на титровании железа 0,0125 М раствором трилона Б в присутствии сульфосалициловой кислоты и обратном титровании избытком трилона Б в присутствии 0,0125 М раствора сернокислого цинка для определения алюминия в присутствии ксиленового оранжевого индикатора.

Рентгенограммы образцов сняты на рентгеновском дифрактометре «Shimadzu XRD 6000» (Япония) при излучении Сu-анода, шаги сканирования 4 °/мин с шагом 0,02 град., времени измерения интенсивности в точках сканирования 0,5 с, напряжении на трубке 40 кВ, силе тока 30 мА, угол сканирования - от 4 до 80°. Дифракционные максимумы идентифицировали с использованием базы данных International Centre for Diffraction Data, 2013.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разложение серпентинита для извлечения MgO, CaO,  $Fe_2O_3$  и  $Al_2O_3$  изучено в зависимости от технологических параметров (нормы, концентрации азотной кислоты, времени контактирования компонентов и температуры процесса). Результаты исследования приведены в табл. 1.

Таблица 1

<u>Table 1. Dependence of the change in the composition of the solid and liquid phases on technological parameters</u>										
Значение	Macca	Содержание компонентов				Содержание компонентов				
варьируемого параметра	сухого	в сухом осадке, вес.%			Macca	в фильтрате, вес.%				
	осадка, г	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O	$Al_2O_3$	фильтрата, г	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Al_2O_3$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Зависимость от нормы HNO <sub>3</sub> , % (С% HNO <sub>3</sub> – 30 %, Т – 80 °С и t – 2 ч)										
70	6,77	19,63	0,75	8,25	0,52	31,83	6,86	0,46	0,61	0,55
80	6,58	16,26	0,57	7,86	0,42	36,38	6,63	0,42	0,63	0,52
90	6,29	12,81	0,45	7,68	0,28	42,01	6,08	0,39	0,59	0,48
100	6,11	10,91	0,33	7,45	0,130	48,16	5,63	0,36	0,55	0,46
110	6,04	10,38	0,29	7,42	0,13	52,69	5,62	0,36	0,60	0,42
120	5,96	10,12	0,27	7,41	0,15	59,06	5,19	0,33	0,54	0,38
Зависимость от концентрации HNO <sub>3</sub> , % (N% – 100 %, Т – 80 °С и t – 2 ч)										
20	6,24	12,98	0,56	7,61	0,66	73,26	3,63	0,20	0,35	0,23
30	6,11	10,91	0,33	7,45	0,13	48,16	5,63	0,36	0,55	0,46
40	12,28	12,95	0,4	7,52	0,54	72,51	7,23	0,43	0,72	0,44
50	13,03	13,08	0,46	7,23	0,59	54,78	9,31	0,56	0,91	0,53
Зависимость от продолжительности контактирования, мин (С% HNO <sub>3</sub> - 30 %, N% - 100 %, T - 80 °C)										
5	8,85	38,22	0,75	7,38	1,15	47,25	0,82	0,22	0,24	0,27
15	7,89	31,39	0,74	7,41	1,09	47,68	2,51	0,23	0,31	0,3
30	7,25	24,18	0,69	7,65	1,02	47,32	3,82	0,27	0,39	0,33
45	6,71	19,37	0,66	7,78	0,83	48,38	4,63	0,29	0,43	0,36
60	6,45	15,94	0,57	7,73	0,64	48,19	4,97	0,32	0,46	0,39
90	6,23	13,74	0,43	7,63	0,39	47,66	5,4	0,34	0,52	0,43
120	6,11	10,91	0,33	7,45	0,13	48,16	5,63	0,36	0,55	0,46
150	6,05	8,96	0,31	7,11	0,13	49,32	5,91	0,36	0,61	0,45
180	5,79	6,55	0,31	6,97	0,14	49,17	6,21	0,37	0,67	0,45
240	5,56	6,15	0,29	6,58	0,14	48,83	6,27	0,37	0,74	0,45
300	5,53	5,69	0,28	6,24	0,14	47,87	6,41	0,38	0,78	0,46
	Зави	симость	от темпе	ратуры,	°C (C% H	$NO_3 - 30 \%$ , N%	6 - 100 %,	t – 3 ч)		
40	8,94	36,47	0,87	6,84	1,40	46,4	1,05	0,27	0,32	0,22
50	8,24	31,10	0,79	7,07	1,28	46,71	2,36	0,29	0,37	0,24
60	7,26	24,40	0,71	7,13	1,06	46,62	3,79	0,31	0,48	0,29
70	6,35	14,37	0,48	7,03	0,93	48,13	5,28	0,33	0,60	0,31
80	5,79	6,55	0,31	6,97	0,14	49,17	6,21	0,37	0,67	0,45
90	5,46	2,54	0,27	6,45	0,13	48,33	6,62	0,38	0,76	0,46

3	Зависимость изм	енения состава	гвердой и жид	кой фазы (	от технологиче	ских параметро	В
Table 1	Dependence of f	he change in the <b>c</b>	composition of	the solid an	d liquid phases	on technological	narameters

#### Влияние нормы азотной кислоты

Изменение норм кислоты (N%) от 70 до 120% для извлечения MgO, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответствуют соотношениям T: $\mathcal{K}$  = от 1:3,5 до 1:6. При этом постоянными параметрами являлись: концентрация (C%) HNO<sub>3</sub> – 30%, температура процесса – 80 °С и время контактирования компонентов – 120 мин. В табл. 1 показано, что с увеличением нормы HNO<sub>3</sub> от 70 до 120%, содержание основных компонентов MgO, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в твердой фазе снижаются в порядке от 19,63 до 10,12%; от 0,75 до 0,27%; от 8,25 до 7,41% и от 0,52 до 0,15%.

При этом в жидкой фазе также наблюдается снижение данных компонентов от 6,86 до 5,19%; от 0,46 до 0,33%; от 0,61 до 0,54% и от 0,55 до 0,38%, что связано с увеличением объема кислоты. То есть чем выше норма кислоты, тем больше жидкой фазы, которая приводит к увеличению соотношения Т:Ж в пульпе.

Влияние концентрации азотной кислоты

Влияние концентрации азотной кислоты для извлечения основных компонентов MgO, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изучено при различных концентрациях от 20 до 50%. При этом постоянными параметрами выбраны: норма HNO<sub>3</sub> – 100% от стехиометрии, температура процесса – 80 °C и время контактирования – 120 мин.

Из таблицы 1 видно, что увеличение концентрации кислоты от 20 до 30% приводит к снижению в твердой фазе содержания MgO, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 12,98 до 10,91 %; от 0,56 до 0,33%; от 7,61 до 7,45%; от 0,66 до 0,13%, соответственно. Последующее увеличение концентрации кислоты до 50% приводит к увеличению содержания MgO, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 13,08; 0,46; 7,23 и 0,59%, соответственно.

С увеличением концентрации HNO<sub>3</sub> от 20 до 50% содержание MgO, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в фильтрате меняется от 3,63 до 9,31%; от 0,20 до 0,56%; от 0,35 до 0,91% и от 0,23 до 0,5 %, соответственно. Отсюда можно сделать вывод о том, что чем выше концентрация кислоты, тем жидкая фаза более насыщенна вышеуказанными элементами.

Время контактирования исходных компонентов

Другим технологическим параметром, определяющим характер протекания процесса разложения, является продолжительность процесса кислотного разложения. Влияние времени перемешивания на вскрытие серпентинита изучалось от 5 до 300 мин с использованием 30%-ной азотной кислоты и ее нормы 100% с постоянным соотношением Т:Ж = 1:5 при температуре 80 °C.

Из табл. 1 видно, что чем продолжительнее процесс разложения сырья азотной кислотой, тем меньше остается компонентов в осадке, тем больше переходит в фильтрат. Так, с увеличением времени контактирования от 5 до 300 мин в твердой фазе содержание MgO снижается от 38,22 до 5,69%, а примеси CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> снижаются от 0,75 до 0,28; от 7,38 до 6,24 и от 1,15 до 0,14%, соответственно. В жидкой фазе содержание этих компонентов, наоборот увеличивается от 0,82 до 6,41; от 0,22 до 0,38; от 0,24 до 0,78 и от 0,27 до 0,46%.

Влияние температуры процесса разложения В следующем этапе экспериментов изучено влияние температуры на состав фильтрата и осадка, С<sub>перех.</sub> и К<sub>разл.</sub> сырья. При этом постоянными остались: норма HNO<sub>3</sub> – 100%; концентрация HNO<sub>3</sub> – 30%; продолжительность перемешивания – 180 мин и соотношение T:Ж = 1:5.

Как следует из таблицы 1, повышение температуры процесса от 40 до 90 °C способствует снижению в твердом осадке содержания компонентов MgO, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 36,47 до 2,54%; от 0,87 до 0,27%; от 6,84 до 6,45% и от 1,40 до 0,13%, соответственно. В то же время в жидкой фазе содержание этих компонентов увеличивается MgO, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 1,05 до 6,62%; от 0,27 до 0,38%; от 0,32 до 0,76% и от 0,22 до 0,46%, соответственно.

По результатам химического состава твердых и жидких фаз рассчитана степень перехода компонентов ( $C_{nepex}$ ) из серпентинита в жидкую фазу. Зависимость изменения  $C_{nepex}$  от нормы, концентрации азотной кислоты, времени и температуры представлена на рис. 1 а-д.

Так, с увеличением нормы  $HNO_3$  от 70 до 120%  $C_{nepex}$ . MgO, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> повышается от 57,31 до 80,45; от 69,06 до 90,23; от 24,96 до 40,99 и от 74,81 до 95,41% (рис. 1а).

Из рис. 1б видно, что все кинетические кривые разложения азотной кислотой имеют максимумы. Наибольший  $C_{nepex}$  компонентов в жидкую фазу (71,17% MgO, 81,78% CaO, 34,05% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 94,67% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) достигается при использовании HNO<sub>3</sub> с концентрацией 30%, а при использовании 50%-ной азотной кислоты наблюдается минимум (66,93% MgO, 72,35% CaO, 32,04% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 62,04% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Увеличение времени контактирования от 5 до 300 мин привело к повышению  $C_{nepex}$  компонентов MgO, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в жидкую фазу от 10,17 до 80,54%; от 49,03 до 85,80%; от 14,58 до 47,99% и от 54,52 до 94,10%, соответственно (рис. 1с).

Повышение температуры привело к значительному увеличению  $C_{nepex}$ . MgO, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 12,78 до 83,97%; от 58,00 до 85,82%; от 19,08 до 47,21% и от 43,62 до 95,01% (рис. 1д).

Результаты изменения коэффициента разложения (К<sub>разл.</sub>) серпентинита в зависимости от нормы, концентрации HNO<sub>3</sub>, времени и температуры представлены на рис. 2 а-д.



Рис. 1. Степень перехода MgO, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в жидкую фазу в зависимости от нормы (а), концентрации (б) азотной кислоты, времени (с) и температуры (д)

Fig. 1. Dependence of the change in the transition degree of MgO, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the norm (a), concentration (6) of nitric acid, time (c) and temperature (д)

Из рис. 2а следует, что с увеличением нормы кислоты от 70 до 120%  $K_{\text{разл.}}$  MgO, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из образца серпентинита увеличивается от 65,12 до 84,17 5; от 76,05 до 92,41 5; от 28,21 до 43,23 5 и от 84,96 до 96,18%, соответственно.

Из рисунка 2б видно, что в диапазонах увеличения концентрации HNO<sub>3</sub> от 20 до 30% наблюдается повышение  $K_{\text{разл.}}$  MgO, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 78,74 до 82,50%; от 83,52 до 90,49%; от 38,96 до 41,49% и от 82,40 до 96,61%, затем с увеличением концентрации от 40 до 50% происходит понижение данных показателей от 82,50 до 77,63%; от 90,49 до 85,86%; от 41,49 до 39,46% и от 96,61 до 83,57%, соответственно.

При относительно повышенных концентрациях HNO<sub>3</sub> снижение К<sub>разл.</sub> серпентинита, по-видимому, объясняется ухудшением текучести реакционной массы, что является причиной снижения подвижности ионов водорода и процесса диффузии между частицами.

На основании результатов исследований можно сделать вывод о незначительном влиянии концентрации азотной кислоты на коэффициент разложения серпентинита по сравнению с влиянием нормы кислоты.

Из полученных результатов, показанных на рис. 2с, видно, что с увеличением времени контактирования от 5 до 300 мин азотной кислоты серпентинитом  $K_{\text{разл.}}$  для MgO, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> постепенно увеличивается от 11,22 до 91,74%; от 68,69 до 92,69%; от 16,05 до 55,65% и от 56,69 до 96,69%, соответственно. С увеличением продолжительности  $K_{\text{разл.}}$  компонентов сырья за исключением Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> резко увеличивается в течение первых 120-150 мин, при дальнейшем протекании процесса изменение  $K_{\text{разл.}}$  носит незначительный характер, что представляется закономерным.



Рис. 2. Коэффициент разложения MgO, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зависимости от нормы (а), концентрации (б) азотной кислоты, времени (с) и температуры (д)

Fig.2. Dependence of the change in the decomposition coefficient of MgO, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the norm (a), concentration (δ) of nitric acid, time (c) and temperature (д)

В случае анализа влияния температуры на процесс разложения,  $K_{\text{разл.}}$  показывает полноту вскрытия серпентинита и определяется по содержанию вышеуказанных компонентов в нерастворимых осадках (табл. 1). Поэтому на основе химического анализа фильтрата и осадка нами рассчитаны значения  $K_{\text{разл.}}$  в широком диапазоне температур – 40-120 °C. При этом температура процесса выше 90 °C была интерпретирована для прогнозирования данных (рис. 2д). Из экспериментальных данных установлено, что повышение температуры от 40 до 90 °C приводит к увеличению  $K_{\text{разл.}}$  MgO, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в порядке от 14,42 до 96,36%; от 63,31 до 93,05%; от 21,40 до 54,73% и от 46,51 до 96,97%.

Однако дальнейшее увеличение температуры не привело к значительным изменениям К<sub>разл.</sub>, что хорошо просматривается из функции интерпретации (рис. 2д). По данным можно предполагать, что при повышении температуры процесса от 100 до 120 °C К<sub>разл.</sub> MgO изменяется от 96,43 до 96,55%, то есть извлечение MgO увеличивается всего лишь на 0,19%. Аналогичная картина наблюдается для остальных металлов (от 93,09 до 93,16% CaO; от 54,78 до 54,83% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и от 96,99 до 97,08% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Исходя из результатов показателей К<sub>разл.</sub> оптимальным условием разложения серпентинита является следующее: норма HNO<sub>3</sub> 100% от стехиометрии, концентрация HNO<sub>3</sub> 30%, время для необходимого разложения – 180 мин и температура – 90 °C.

Из полученных данных видно, что на К<sub>разл.</sub> окиси железа температура влияет неравномерно. Данное обстоятельство, по всей видимости, объясняется присутствием в составе серпентинита минерала – магнетита (FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [21], который малорастворим в минеральных кислотах [12]. Это, вероятно, связано с пассивацией закиси железа в структурных особенностях серпентинита, т.е. перехода закиси железа в окись железа согласно уравнению [2, 4, 24]:

$$\text{FeO}_{(s)}$$
+4HNO<sub>3(aq)</sub>  $\rightarrow$  Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3(aq)</sub>+NO<sub>2(g)</sub>+2H<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub> (2)

Как следует из данных, увеличение К<sub>разл.</sub> продолжается до 90 °C, но дальнейшее повышение температуры не влияет на степень извлечения железа. К тому же высокая температура приводит к необоснованному перерасходу тепло- и энергетических ресурсов.

Экспериментальные данные, представленные на рисунке 2д позволили нам рассчитать константу скорости разложения сырья. Здесь скорость реакции напрямую зависит от температуры и определение порядка реакции процесса разложения проводится по кинетическому уравнению 1-го порядка [24]:

$$k = \frac{2.303}{\tau} \cdot \frac{\ln a}{a} - X \tag{3}$$

где k – константа скорости реакции разложения серпентинита;

a – концентрация растворяемого вещества по определенному времени ( $\tau$ );

X – концентрация вещества, перешедшего в раствор к моменту времени (т).

Согласно выведенной формуле (1), если извлечение компонентов выражается с помощью коэффициента разложения ( $K_{\text{разл.}}$ ), то a = 1 (по массовой доле) и уравнение (3) можно представить в виде:

$$k = \frac{2.303}{\tau} \cdot ln 1 / 1 - K_{\text{pas}}$$
(4)

Если иметь ввиду, что в [19] магний в серпентините Арватен существует в виде 75%  $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$  (антигорит); 3-5%  $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$ (хризотил); 10-15%  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$  (тальк), 0,5-1%  $MgCO_3$  (магнезит), извлечение магния азотной кислотой может быть описано в виде уравнения:

$$Mg_{6}[Si_{4}O_{10}](OH)_{8(s)} + 12HNO_{3(aq)} \rightarrow 6Mg(NO_{3})_{2(l)} + 4SiO_{2(s)} + 10H_{2}O_{(l)}$$
(5)

$$Mg_{3}[Si_{2}O_{5}](OH)_{4(s)} + 6HNO_{3(aq)} \rightarrow 3Mg(NO_{3})_{2(l)} + 2SiO_{2(s)} + 5H_{2}O_{(l)}$$
(6)

$$Mg_{3}[Si_{4}O_{10}](OH)_{2(s)} + 6HNO_{3(aq)} \rightarrow 3Mg(NO_{3})_{2(aq)} + 4SiO_{2(s)} + 4H_{2}O_{(1)}$$
(7)

$$MgCO_{3(s)} + 2HNO_{3(aq)} \rightarrow Mg(NO_{3})_{2(aq)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)}$$
 (8)

Таблица 2

<i>Table 2.</i> Rate constant and decomposition coefficient of serpentinite as a function of temperature										
Температура, К	1/T·10 <sup>-3</sup>	Коэффициент разложения, К <sub>разл.</sub> , %	Константа скорости, <i>k</i> ·10 <sup>-2</sup> , т <sup>-1</sup>	lnk	$\ln\left(1/\left(1-K_{pas.}\right)\right)$					
313	3,195	14,42	0,865	-3,06285	1,93237					
323	3,096	32,74	2,204	-2,65683	1,82776					
333	3,003	53,51	4,256	-2,37101	1,66736					
343	2,915	76,05	7,941	-2,10010	1,37931					
353	2,833	90,05	12,822	-1,89203	0,99782					
363	2,755	96,36	18,409	-1,73495	0,56110					

Константа скорости и коэффициента разложения серпентинита в зависимости от температуры *Table 2.* Rate constant and decomposition coefficient of serpentinite as a function of temperature

Кинетический анализ, выполненный на основе экспериментальных данных по извлечению MgO из серпентинита позволил рассчитать кажущуюся константу скорости. Для этого применяется уравнение температурной зависимости по закону Аррениуса [25]:

$$k = k_0 e^{-E/RT} \tag{9}$$

*k*<sub>0</sub> – постоянная зависимость от температуры по закону Аррениуса.

С целью установления константы скорости разложения, согласно данному закону вычислены постоянные ( $k_0$ ) и выведено уравнение зависимости среднего  $\ln k$  от 1/T.

Результаты расчетных данных сведены в табл. 2 и графически изображены на рис. 3.

Исходя из вышеизложенного, можно полагать, что для константы скорости реакции разложения серпентинита в зависимости от температуры эмпирическое уравнение Аррениуса имеет вид:

$$K = 1.466568 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{13780}{T}\right)$$
  
or  $K = 1.466568 4e^{-\frac{13780}{T}}$  (10)

Энергия активации характеризует реакционную способность вещества, т.е. она необходима для определения одного моля реагирующих молекул в реакционноспособное состояние.

Из рис. 3 видно, что зависимость константы скорости реакции  $\ln k$  от температуры выражается прямолинейно с корреляционным коэффициентом около 0,97.

Таким образом, на основе значений констант скорости реакции разложения серпентинита, определена кажущаяся энергия активации (*E*<sub>a</sub>) (табл. 3).

Значение *E*<sub>a</sub> процесса вычислено по формуле [26]:

$$E_a = b \cdot 4.576 \tag{11}$$

или

$$E_0 = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} (lnk_1 - lnk_2)$$
(12)

где, *R* – универсальная газовая константа, равная 1,98718 ккал/моль.



Рис. 3. Зависимость изменения lnk от 1/Т при разложении серпентинита (Аррениусовская вариация константы скорости): Концентрация и норма HNO<sub>3</sub> – 100% и 30%, время контактирования – 180 мин

Fig. 3. Dependence of  $\ln k$  change on 1/T during the decomposition of serpentinite (Arrhenius variation of the rate constant): HNO<sub>3</sub> concentration and norm – 100% and 30%, contact time –

180 min

Таблица З

Энергия активации серпентинита при азотнокислотном разложении в зависимости от температуры *Table 3.* Activation energy of serpentinite during nitric acid decomposition as a function of temperature

		Зависимость энер	гии активации от	Среднее значение энергии активации			
Т, К	$1/T \cdot 10^{-3}$	темпер	ратуры				
		$E_{\rm a}$ , ккал/моль	$E_{\rm a}$ , кДж/моль	$E_{\rm a.cp}$ , ккал/моль	<i>Е</i> <sub>а.ср.</sub> , кДж/моль		
313	3,2	10 75	70 20				
323	3,1	10,75	70,30				
323	3,1	14.04	59 60				
333	3,0	14,04	58,09				
333	3,0	14.12	50.06	12.50	56,53		
343	2,9	14,15	39,00	15,52			
343	2,9	11.51	49.11				
353	2,8	11,51	40,11				
353	2,8	0.10	29.41				
363	2,7	9,19	36,41				

В данном случае, в зависимости от варьирования температуры в диапазоне 313-363 К значение кажущейся энергии активации ( $E_a$ ) серпентинита Арватен лежит в пределах от 9,19 до 18,75 ккал/моль или от 38,41 до 78,38 кДж/моль, а среднее значение  $E_{acp.}$  составляет 13,52 ккал/моль или 56,53 кДж/моль.

Вещество, имеющее энергию активации до 40 кДж/моль вступает в химическую реакцию очень бурно и неконтролируемо, если эта величина составляет от 40 до 120 кДж/моль, то реакция вполне контролируема, а с веществом, имеющим энергию активации более 120 кДж/моль реакция практически не происходит [27-29]. Исходя из этого, можно полагать, что серпентинит Арветенского месторождения является реакционноспособным минералом и можно легко контролировать процесс его азотнокислотной переработки.

Из уравнений 5-7 следует, что окись кремния, вступившая в реакцию с азотной кислотой, препятствует процессу диффузии при растворении оксидов металлов. Данное явление подтверждается теорией о нарастании слоя продукта кремнезема на частицах серпентинита [30].

Для объяснения механизма процесса азотнокислотного разложения и теоретического обоснования полученных экспериментальных данных, выполнен рентгенографический анализ образцов исходного серпентинита и сухих осадков, образующихся после азотнокислотной обработки при 313, 333 и 363 К в течение 3 ч (рис. 4).

В них наблюдается существенное изменение каркаса серпентинита от первоначального его строения и остатка SiO<sub>2</sub>, часть которого переходит из кристаллического состояния в аморфное, провоцируя диффузионный процесс разложения [31].

Из табл. 4 видно, что после обработки серпентинита азотной кислотой при температурах 313, 333 и 363 К наблюдается увеличение SiO<sub>2</sub> по сравнению с исходным от 38,45% до 44,51, 52,34 и 65,24%, то есть в 1,16 и 1,70 раза, соответственно. Тогда как, кристалличность снижается в пределах от исходного 13,63% до 13,43%; 12,78% и 10,68%, аморфность увеличивается от исходного 86,37% до 86,57%; 87,22 и 89,32%, соответственно.

Неизбежно, что образование аморфного кремнезема в свою очередь препятствует свободному прохождению водородных ионов между корками вышеуказанных силикатов. Следует отметить, что степень кристалличности и аморфности исходного серпентинита и его осадков проанализированы с применением программы Search match, 2019.



Рис. 4. Рентгенограммы исходного серпентинита и его сухого осадка после азотнокислотного разложения при температурах 313 К (40 °C), 333 К (60 °C) и 363 К (90 °C)

Fig. 4. X-ray patterns of the starting serpentinite and its dry sediment after nitric acid decomposition at temperatures of 313 K (40 °C), 333 K (60 °C) and 363 K (90 °C)

#### Таблица 4

# Состояние кремнезема исходного и разложенного азотной кислотой серпентинита в зависимости от температуры

Содержание SiO <sub>2</sub> в исходном серпентините, %	Содеј осадке азотно темп	ржание SiO <sub>2</sub> в с, обработанном й кислотой при пературах, %		Состояние исходного серпентинита и его осадка, обработанного азотной	Содержание кристаллических и аморфных форм исходного серпентинита, %	Содержание кристаллических и аморфных форм осадка, обработанного азотной кислотой при температурах, %		
	40 °C	60 °C	90 °C	кислотои		40 °C	60 °C	90 °C
38,45	44,51 52,34	50.24	65.25	Кристаллическое	13,63	13,43	12,78	10,68
		65,25	Аморфное	86,37	86,57	87,22	89,32	

#### Table 4. State of silica of initial and serpentinite decomposed by nitric acid depending on temperature

#### выводы

1. В результате проведенных исследований установлены закономерности азотнокислотного разложения Арватенского серпентинита. Найдены оптимальные условия ведения процесса: концентрация  $HNO_3 - 30\%$ , норма  $HNO_3 - 100\%$ , соотношение  $T: \mathcal{K} = 1:5$ , температура процесса – 90 °C и время контактирования – 180 мин, при которых достигнуто приемлемое значение  $K_{\text{разл.}}$  для MgO – 96,36%.

2. Рассчитаны кинетические константы процесса разложения серпентинита по первому порядку при 313-363 К, где значение кажущейся энергии активации ( $E_a$ ) серпентинита составляет от 18,75 до 9,19 ккал/моль или от 78,38 до 38,41 кДж/моль, а среднее значение  $E_{a.cp.}$  составляет 13,52 ккал/моль и 56,53 кДж/моль, соответственно. По показателям кинетических констант серпентинит из месторождения Арватен относится к сырью с достаточной реакционной способностью.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Leng Y., Soares A. Microbial phosphorus removal and recovery by struvite biomineralisation in comparison to chemical struvite precipitation in municipal wastewater. *J. Env. Chem. Eng.* 2023. V. 11. N 2. P. 109208. DOI: 10.1016/j.jece.2022.109208.
- Carmignano O., Vieira S.S., Brandao P., Bertoli A.R., Lago M. Serpentinites: Mineral Structure, Properties and Technological Applications. *J. Braz. Chem. Soc.* 2020. V. 31. N 1. P. 2-14. DOI: 10.21577/0103-5053.20190215.
- Передерин Ю.В., Усольцева И.О., Краснощекова Д.А. Основные технологии получения оксида магния из серпентинита. Ползуновский вестник. 2019. Вып. 2. С. 123-127. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2019.02.024.
- Шарафеев Ш.М., Сергеев Н.П., Меженин А.В. Влияние оксидов магния и железа на процессы фазообразования и спекания анортитовых материалов на основе природного

Ros. Khim. Zh. 2025. V. 69. N 2

3. Рентгенографическим методом исследования установлено, что лимитирующей стадией растворения серпентинита является внешняя диффузия, на что указывает увеличение количества аморфного кремнезема. Последняя препятствует свободному движению водородных ионов азотной кислоты.

4. Полученные кинетические закономерности и физико-химические исследования протекания кислотного разложения Арватенского серпентинита могут быть использованы при разработке технологии получения гидроксида и оксида магния, предусматривающей стадию кислотного разложения магнийсодержащей руды.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

#### REFERENCES

- Leng Y., Soares A. Microbial phosphorus removal and recovery by struvite biomineralisation in comparison to chemical struvite precipitation in municipal wastewater. *J. Env. Chem. Eng.* 2023. V. 11. N 2. P. 109208. DOI: 10.1016/j.jece.2022.109208.
- Carmignano O., Vieira S.S., Brandao P., Bertoli A.R., Lago M. Serpentinites: Mineral Structure, Properties and Technological Applications. *J. Braz. Chem. Soc.* 2020. V. 31. N 1. P. 2-14. DOI: 10.21577/0103-5053.20190215.
- Perederin Y.V., Usoltseva I.O., Krasnoshchekova D.A. Basic technologies for obtaining magnesium oxide from serpentinite, *Polzunovskiy vestnik*. 2019. V. 2. P. 123-127. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2019.02.024.
- 4. Sharafeev S.M., Sergeev N.P., Mezhenin A.V. Magnesium and iron oxides influence on sintering processes and phase

сырья. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. Вып. 4. С. 101-107. DOI: 10.6060/ivkkt.20246704.6940.

- Бажин В.Ю., Суслов А.П., Котова Е.Л. Санкт-Петербургский горный университет и Д.И. Менделеев. *Рос. хим. ж.* (Ж. Рос. хим. об-ва). 2022. Т. LXVI. № 2. С. 51-56. DOI: 10.6060/rcj.2022662.9.
- Краснощекова Д.В., Передерин Ю.В., Усольцева И.О. Переработка серпентинитсодержащего минерального сырья: Современное состояние технологий. Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине: сборник научных трудов Международной научнопрактической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых; Томский политехнический университет. 2019. С. 49.
- Nduagu E., Bjorklof T., Fagerlund J., Warna J., Geerlings H., Zevenhoven R. Production of magnesium hydroxide from magnesium silicate for the purpose of CO<sub>2</sub> mineralisation – Part 1: Application to Finnish serpentinite. *Minerals Engineering*. 2012. V. 30. P. 75–86. DOI: 10.1016/j.mineng.2011.12.00 4.
- Nduagu E., Bjorklof T., Fagerlund J., Makila E., Salonen J., Geerlings H., Zevenhoven R. Production of magnesium hydroxide from magnesium silicate for the purpose of CO<sub>2</sub> mineralization Part 2: Mg extraction modeling and application to different Mg silicate rocks. *Minerals Engineering*. 2012. V. 30. P. 87-94. DOI: 10.1016/j.mineng.2011.12.002.
- Hemmati A., Shayegan J., Sharratt P., Yeo T.Y., Bu J. Solid products characterization in a multi-step mineralization process. *Chem. Eng. J.* 2014. V. 252. P. 210-219. DOI: 10.1016/j.cej.2014.04.112.
- Koivisto E., Erlund R., Fagerholm M., Zevenhoven R. Extraction of magnesium from four Finnish magnesium silicate rocks for CO<sub>2</sub> mineralisation - Part 1: Thermal solid/solid extraction. *Hydrometallurgy*. 2016. V. 166. P. 222-228 DOI: 10.1016/j.hydromet.2016.07.005.
- Erlunda R., Koivisto E., Fagerholm M., Zevenhoven R. Extraction of magnesium from four finnish magnesium silicate rocks for CO<sub>2</sub> mineralisation – part 2: Aqueous solution extraction. *Hydrometallurgy*. 2016. V. 166. P. 229-236. DOI: 10.1016/j.hydromet.2016.07.004.
- Sebastian T., Hannu R., Sanni E., Carl-Johan F., Ron Z. Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids. *Int. J. Miner. Process.* 2007. V. 83. P. 36–46. DOI: 10.1016/j.minpro.2007.04.001.
- Калиниченко И.И., Габдуллин А.Н. Азотнокислотная безотходная переработка серпентинита. Химическая технология. 2008. № 6. С. 244-245.
- Fedorockov A., Hreus M., Raschman P., Sucik G. Dissolution of magnesium from calcined serpentinite in hydrochloric acid. *Minerals Engineering*. 2012. V. 32. P. 1–4. DOI: 10.1016/j.mineng.2012.03.006.
- Raschman P., Fedoročkov A., Sučik G. Thermal activation of serpentine prior to acid leaching. *Hydrometallurgy*. 2013. V. 139. P. 149–153. DOI: 10.1016/j.hydromet.2013.08.010.
- Sierra C., Chouinard S., Pasquier L.C., Mercier G., Blais J.F. Feasibility Study on the Utilization of Serpentine Residues for Mg(OH)<sub>2</sub> Production. *Waste Biomass Valor*. 2018. P. 1-16. DOI: 10.1007/s12649-017-9926-9.
- Умиров Ф.Э., Шодикулов Ж.М. Исследование основных минералогических составов серпентинита Карманинского месторождения. Academic Research in Modern Science. International Scientific-Online Conference. 2023. С. 13-17. DOI: 10.5281/zenodo.7631576.
- Бугаенко В.А., Кадырова З.Р., Эминов А.А. Магнезиальные огнеупорное сырье и перспективы его использования. *Новые огнеупоры*. 2018. № 5. С. 10-12. ISSN 1683-4518.

formation of anorthite ceramics based on natural raw materials. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2024. V. 67. N 4. P. 101-107. DOI: 10.6060/ivkkt.20246704.6940.

- Bazhin V.Y., Suslov A.P., Kotova E.L. St. Petersburg mining university and D.I. Mendeleev. *Ros. Khim. Zh.* 2022. V. 66. N 2. P. 51-56. DOI: 10.6060/rcj.2022662.9.
- 6. **Krasnoshchekova D.V., Perederin Yu.V., Usoltseva I.O.** Processing of serpentinite-containing mineral raw materials: *Current state of technology, Physical and technical problems in science, industry and medicine.* 2019. P. 49.
- Nduagu E., Bjorklof T., Fagerlund J., Warna J., Geerlings H., Zevenhoven R. Production of magnesium hydroxide from magnesium silicate for the purpose of CO<sub>2</sub> mineralisation – Part 1: Application to Finnish serpentinite. *Minerals Engineering*. 2012. V. 30. P. 75–86. DOI: 10.1016/j.mineng.2011.12.00 4.
- Nduagu E., Bjorklof T., Fagerlund J., Makila E., Salonen J., Geerlings H., Zevenhoven R. Production of magnesium hydroxide from magnesium silicate for the purpose of CO<sub>2</sub> mineralization Part 2: Mg extraction modeling and application to different Mg silicate rocks. *Minerals Engineering*. 2012. V. 30. P. 87-94. DOI: 10.1016/j.mineng.2011.12.002.
- Hemmati A., Shayegan J., Sharratt P., Yeo T.Y., Bu J. Solid products characterization in a multi-step mineralization process. *Chem. Eng. J.* 2014. Vol. 252. P. 210-219. DOI: 10.1016/j.cej.2014.04.112.
- Koivisto E., Erlund R., Fagerholm M., Zevenhoven R. Extraction of magnesium from four Finnish magnesium silicate rocks for CO<sub>2</sub> mineralisation - Part 1: Thermal solid/solid extraction. *Hydrometallurgy*. 2016. V. 166. P. 222-228 DOI: 10.1016/j.hydromet.2016.07.005.
- Erlunda R., Koivisto E., Fagerholm M., Zevenhoven R. Extraction of magnesium from four finnish magnesium silicate rocks for CO<sub>2</sub> mineralisation – part 2: Aqueous solution extraction. *Hydrometallurgy*. 2016. V. 166. P. 229-236. DOI: 10.1016/j.hydromet.2016.07.004.
- Sebastian T., Hannu R., Sanni E., Carl-Johan F., Ron Z. Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids. *Int. J. Miner. Process.* 2007. V. 83. P. 36–46. DOI: 10.1016/j.minpro.2007.04.001.
- Kalinichenko I.I., Gabdullin A.N. Nitric acid non-waste processing of serpentinite. *Chemical technology*. 2008. N 6. P. 244-245.
- Fedorockov A., Hreus M., Raschman P., Sucik G. Dissolution of magnesium from calcined serpentinite in hydrochloric acid. *Minerals Engineering*. 2012. V. 32. P. 1–4. DOI: 10.1016/j.mineng.2012.03.006.
- Raschman P., Fedoročkov A., Sučik G. Thermal activation of serpentine prior to acid leaching. *Hydrometallurgy*. 2013. V. 139. P. 149–153. DOI: 10.1016/j.hydromet.2013.08.010.
- Sierra C., Chouinard S., Pasquier L.C., Mercier G., Blais J.F. Feasibility Study on the Utilization of Serpentine Residues for Mg(OH)<sub>2</sub> Production. *Waste Biomass Valor*. 2018. P. 1-16. DOI: 10.1007/s12649-017-9926-9.
- Umirov F.E., Shodikulov Zh.M. Investigation of the main mineralogical compositions of serpentinite of the Karmaninsky deposit. *Academic Research in Modern Science*. *International Scientific-Online Conference*. 2023. P. 13-17. DOI: 10.5281/zenodo.7631576.
- Bugaenko V.A., Kadyrova Z.R., Eminov A.A. Magnesian refractory raw materials and prospects for its use. *New Refractories*. 2018. N 5. P. 10-12. ISSN 1683-4518.
- 19. Badalov F.A., Boyzhonov I.R., Tozhiev K.F., Madaminov D.K. Study of the enrichment of serpentinite in the Aman-

- 19. Бадалов Ф.А., Бойжонов И.Р., Тожиев К.Ф., Мадаминов Д.К. Study of the enrichment of serpentinite in the Amandara deposit for obtaining forsterite refractories. Современная наука: проблемы, идеи, инновации 12/2020. Материалы II Международной научно-практической конференции. 20 декабря 2020 г. С. 37-43.
- Umirov F.E., Shodikulov Zh.M., Umirov U.F. Research of processes of obtaining chlorate-magnesium defoliant on the basis of serpentinite of the Arvaten deposit. *Put' Nauki (The Way of Science)*. 2020. N 10. P. 19–22.
- Pirimov T.J., Namazov Sh.S., Seytnazarov A.R., Temirov U.Sh., Usanbaev N.Kh. Obtaining of magnesium oxide from serpentenites of the arvaten deposit of Uzbekistan. *International Journal of Advanced Science and Technology*. 2020. V. 29. N 8. P. 1619-1627.
- Wang J., Li Zh., Alissa A.H.P., Petit Ce. Thermodynamic and Kinetic Studies of the MgCl2-NH4Cl-NH3-H2O System for the Production of High Purity MgO from Calcined Low-Grade Magnesite. *AIChE Journal*. 2015. V. 61. N 6. P. 1933-1946. DOI: 10.1002/aic.14789.
- 23. ГОСТ 27097-86. Стандартный образец серпентинита. М.: Издательство стандартов, 1987. 11 с.
- Rogozhnikov D., Karimov K., Shoppert A., Dizer O., Naboichenko S. Kinetics and mechanism of arsenopyrite leaching in nitric acid solutions in the presence of pyrite and Fe(III) ions. *Hydrometallurgy*. 2021. V. 199. P. 105525 DOI: 10.1016/j.hydromet.2020.105525.
- 25. Штиллер В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика: Пер. с англ. - М.: Мир. 2000. 176 с.
- Hidalgo T., Kuhar L., Beinlich A., Putnis A. Kinetics and mineralogical analysis of copper dissolution from a bornite/chalcopyrite composite sample in ferricchloride and methanesulfonic-acid solutions. *Hydrometallurgy*. 2019. V. 188. P. 140–156. DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.06.009.
- 27. Yatsimirskii K.B. Kinetic methods of analysis. *M: Khimiya*. 1967. 200 p.
- Митрофанов А.В., Мизонов В.Е., Малько М.В., Василевич С.В., Зарубин З.В. Формально-кинетические подходы к описаниютермического разложения материалов – проблемы идентификациипараметров и интерпретации результатов: краткий обзор. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2022. Т. 65. Вып. 7. С. 6-16. DOI: 10.6060/ivkkt.20226507.6579.
- Кольцов Н.И. Описание критических форм множественности стационарных состояний в кинетике каталитических реакций. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66. Вып. 8. С. 6-21. DOI: 10.6060/ivkkt.20236608.6793.
- Kuba M., Skoglund N., Ohman M., Hofbauer H. A review on bed material particle layer formation and its positive influence on the performance of thermo-chemical biomass conversion in fluidized beds. *Fuel*. 2021. V. 291. P. 120214. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120214.
- Ahmadjonov A.N., Alimov U.K., Primov T.J., Seitnazarov A.R., Reimov A.M., Namazov Sh.S. Effect of temperature on the kinetics of the process of nitric acid decomposition of arvaten serpentinite. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. 2023. V. 1142. P. 012034. DOI: 10.1088/1755-1315/1142/1/012034.

dara deposit for obtaining forsterite refractories. *Modern Science: Problems, Ideas, Innovations 12/2020. Materials of the II International Scientific and Practical Conference.* December 20, 2020. P. 37-43.

- Umirov F.E., Shodikulov Zh.M., Umirov U.F. Research of processes of obtaining chlorate-magnesium defoliant on the basis of serpentinite of the Arvaten deposit. *Put' Nauki (The Way of Science)*. 2020. N 10. P. 19–22.
- Pirimov T.J., Namazov Sh.S., Seytnazarov A.R., Temirov U.Sh., Usanbaev N.Kh. Obtaining of magnesium oxide from serpentenites of the arvaten deposit of Uzbekistan. *International Journal of Advanced Science and Technology*. 2020. V. 29. N 8. P. 1619-1627.
- Wang J., Li Zh., Alissa A.H.P., Petit Ce. Thermodynamic and Kinetic Studies of the MgCl2-NH4Cl-NH3-H2O System for the Production of High Purity MgO from Calcined Low-Grade Magnesite. *AIChE Journal*. 2015. V. 61. N 6. P. 1933-1946. DOI: 10.1002/aic.14789.
- 23. GOST 27097-86. Standard sample of serpentinite. M.: Publishing house of standards, 1987. 11 p.
- Rogozhnikov D., Karimov K., Shoppert A., Dizer O., Naboichenko S. Kinetics and mechanism of arsenopyrite leaching in nitric acid solutions in the presence of pyrite and Fe(III) ions. *Hydrometallurgy*. 2021. V. 199. P. 105525 DOI: 10.1016/j.hydromet.2020.105525.
- 25. **Shtiller V.** The Arrhenius Equation and Non-Equilibrium Kinetics: Translated from English. M.: Mir. 2000. 176 p.
- Hidalgo T., Kuhar L., Beinlich A., Putnis A. Kinetics and mineralogical analysis of copper dissolution from a bornite/chalcopyrite composite sample in ferricchloride and methanesulfonic-acid solutions. *Hydrometallurgy*. 2019. V. 188. P. 140–156. DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.06.009.
- 27. **Yatsimirskii K.B.** Kinetic methods of analysis. *M: Khimiya*. 1967. 200 p.
- Mitrofanov A.V., Mizonov V.E., Mal'ko M.V., Vasilevich S.V., Zarubin Z.V. Formal kinetic approaches to the description of thermal decomposition of materials – problems of parameter identification and results interpretation: A brief review. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 7. P. 6-16. DOI: 10.6060/ivkkt.20226507.6579.
- Kol'tsov N.I. Description of critical forms of multiple station states in the kinetics of catalytic reactions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*]. 2023. V. 66. N 8. P. 6-21. DOI: 10.6060/ivkkt.20236608.6793.
- 30. **Kuba M., Skoglund N., Ohman M., Hofbauer H**. A review on bed material particle layer formation and its positive influence on the performance of thermo-chemical biomass conversion in fluidized beds. *Fuel*. 2021. V. 291. P. 120214. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120214.
- Ahmadjonov A.N., Alimov U.K., Primov T.J., Seitnazarov A.R., Reimov A.M., Namazov Sh.S. Effect of temperature on the kinetics of the process of nitric acid decomposition of arvaten serpentinite. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. 2023. V. 1142. P. 012034. DOI: 10.1088/1755-1315/1142/1/012034.

Поступила в редакцию 25.08.2024 Принята к опубликованию 08.04.2025

Received 25.08.2024 Accepted 08.04.2025