

М.І. Артус¹, І.Ю. Костів^{1,2}

Реакція конверсії поверхні природного лангбейніту з натрій сульфатом і калій хлоридом у шеніт

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: maria_artus@ukr.net

²Державний науково-дослідний інститут галургії, вул. Фабрична 5а, м. Калуш, 77300, Україна.

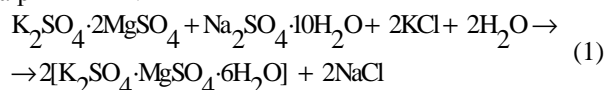
Проведено експериментальні дослідження реакції конверсії природного лангбейніту із натрій сульфатом і калій хлоридом у шеніт в інтервалі температур 0 ... 60 °С. За результатами експериментальних досліджень розраховано константу швидкості, порядок реакції, визначено енергію активації та область перебігу процесу.

Ключові слова: лангбейніт, натрій сульфат, константа швидкості реакції, енергія активації.

Стаття постуила до редакції 03.10.2012; прийнята до друку 15.12.2012.

Вступ

Реакція лангбейніту з натрій сульфатом або його мінералами відбувається у присутності вологи на поверхні кристалів лангбейніту з утворенням шеніту за рівнянням:



Поверхнева влага і кристалізаційна вода мірабіліту поступово зв'язується в інший кристалогідрат – шеніт – і зволожена суміш поступово тужавіє. Поверхнева влага є реакційним середовищем. Іони з поверхні кристалів мірабіліту і калій хлориду дифундують у міжкристалічну рідку фазу, реагують із іонами з поверхні кристалів лангбейніту з утворенням і кристалізацією твердої фази шеніту. Шеніт виділяється на твердій поверхні зерен лангбейніту.

Відомо [1], що шеніт утворюється у вигляді білих, жовтуватих, рожевих порошковатих мас, які покривають поверхню каїніт-лангбейнітових порід, а також у вигляді дрібно- або крупнозернистих утворень чи жовтих волокнистих агрегатів, які виповнюють тріщини. Інколи шеніт розвивається настільки, що від зерен лангбейніту залишаються лише дрібні релікти. У розчинах шеніт утворюється у вигляді призматичних кристалів з добре зформованими гранями. Отже кристали шеніту, які утворюються у результаті реакції конверсії на поверхні лангбейніту і в об'ємі розчину, відрізняються між собою. Реакції, в результаті яких властивості твердих продуктів суттєво визначаються тим, що взаємодія відбувається на твердій поверхні, називаються

топохімічними [2]. У залежності від характеру впливу вихідних речовин на властивості твердих продуктів реакції, топохімічними можуть бути реакції, у яких від характеру твердих вихідних речовин залежить лише ступінь дисперсності і розвиненість поверхні продуктів реакції, а також дефектів кристалічних ґраток і структур, реакції, в яких початкова тверда речовина впливає на кристалічну структуру продуктів реакції, а також реакції, в яких тверда вихідна речовина визначає також хімічний склад продукта реакції. При цьому свіжоутворена тверда фаза може бути стійкою чи може розкладатись після деякого періоду. Прикладами топохімічних реакцій є розклад кристалогідратів та інших подвійних сполук, локальна співкристалізація ізоморфних або захоплюваних твердих сполук під час масової кристалізації солей із розчинів, поліморфні перетворення кристалічних модифікацій, реакції в системі тверде – тверде за дефіциту рідкої фази [3].

Отже, за структурою порошковатий твердий продукт реакції конверсії лангбейніту з натрій сульфатом і калій хлоридом відрізняється від прозорого призматичного кристалу шеніту, який утворюється в розчині. Тому для аналітичного вивчення кінетичних залежностей процесу конверсії використовуємо рівняння Єрофєєва, яке виведено для характеристики топохімічних реакцій.

I. Експериментальна частина

Гідратація лангбейніту водою в шеніт з додаванням натрій сульфату супроводжується

виділенням більшої кількості теплоти, ніж без нього [4]. Це дає підставу очікувати, що кристалогідрат натрій сульфату сприяє перебігу реакції конверсії лангбейніту в шеніт. Кристалізаційна вода натрій сульфату бере участь в утворенні кристалогідрату шеніту (рівняння 1).

Отже, необхідно було визначити температурний інтервал, у якому найінтенсивніше відбувається реакція конверсії. Для цього вивчали вплив температури на ступінь конверсії лангбейніту в шеніт із натрій сульфатом, в інтервалі температур 0...60 °С. Вибір такого температурного інтервалу зумовлений практичними умовами реалізації процесу конверсії.

Потрібної температури конверсії досягали в повітряних термостатах. Для експерименту використовували наважку 1 кг лангбейніту з розміром частинок 3-5 мм такого складу, мас. %: K⁺ 18,31; Mg²⁺ 11,35; Ca²⁺ 0,11; Na⁺ 0,49; Cl⁻ 0,66; SO₄²⁻ 67,74; H₂O 1,35 (в перерахунку на мінеральний склад лангбейніту – 97,88, галіту – 1,17, полігаліту – 0,94 мас. %). Кількість кристалогідрату натрій сульфату та калій хлориду брали згідно стехіометрії. Масу води для експерименту взяли 50 % від стехіометрії для збереження сипучості суміші і зручності проведення експерименту. Вихідні компоненти і ексікатори перед змішуванням зберігали в повітряному термостаті за температури досліджу. Розрахункові кількості компонентів змішали і помістили в поліетиленових мішечках у ексікатори. Зразу після змішування компонентів відбирали 100 г суміші і проводили холостий дослід шляхом розчинення відібраної проби в 400 мл води. Через кожних 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20 діб вміст мішечків у ексікаторі перемішували, відбирали по 100 г суміші та розчиняли у 400 мл води. Процес розчинення здійснювали за постійного перемішування. Температура розчинення становила 20 ± 0,1 °С. Через 10 і 15 хв відбирали проби рідких фаз та аналізували на вміст іонів K⁺ і Na⁺ -полуменево-фотометричним, Mg²⁺ і Ca²⁺ - комплексометричним, Cl⁻ - меркуриметричним і SO₄²⁻ - ваговим методами. Із отриманих результатів визначали середнє значення.

II. Результати розрахунку та їх обговорення

За результатами хімічного аналізу рідких фаз розраховували ступінь конверсії лангбейніту в шеніт за рівнянням:

$$a = \frac{(m_{p-ну} \cdot C_{Mg^{2+}}) - (m_{p-ну(хол)} \cdot C_{Mg^{2+}(хол)})}{m_{La} \cdot C_{Mg^{2+}вLa}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

де $m_{p-ну}$ – маса рідкої фази після розчинення;

$m_{p-ну(хол)}$ – маса рідкої фази після розчинення

холостого досліджу; $C_{Mg^{2+}}$ – концентрація іонів Mg²⁺ у пробі розчину; $C_{Mg^{2+}(хол)}$ – концентрація

іонів Mg²⁺ у пробі холостого досліджу; m_{La} – маса лангбейніту в 100 г суміші відібраних для розчинення (г); $C_{Mg^{2+}вLa}$ – вміст іонів Mg²⁺ в зразку природного Лангбейніту.

Масу рідкої фази після розчинення визначали за формулою:

$$m_{p-ну} = \frac{400 + m_{H_2O в сум.}}{m_{H_2O в пробі}}, \quad (3)$$

де: $m_{H_2O в сум.}$ – маса води в 100 г суміші відібраних для розчинення (г),

$m_{H_2O в пробі}$ – маса води в пробі після розчинення.

Отримані результати зображені на рис. 1.

Як видно з наведених даних (рис. 1), ступінь конверсії лангбейніту із натрій сульфатом і калій хлоридом у шеніт зростає протягом усього періоду досліджень, причому найбільш інтенсивно в перші 5 діб. Найвищий ступінь конверсії досягається за температури 30 – 50 °С. Найнижчий ступінь конверсії досягається за температури 60 °С, що пояснюється стабілізацією лангбейніту з ростом температури. Деяко більше значення ступеня конверсії за температури 0 °С, але менше, ніж за температури 20 – 50 °С зумовлене низькою швидкістю перебігу реакцій із зменшенням температури. Отже із наведених даних видно, що для частинок лангбейніту з розміром 3 – 5 мм процес конверсії завершується практично протягом 10 діб. Зменшенням розміру частинки цей період можна зменшити.

Для розрахунку кінетики реакції конверсії лангбейніту в шеніт використали рівняння Єрофєєва [3]:

$$a = 1 - e^{(-k \cdot t^n)} \quad (4)$$

де a – ступінь конверсії; τ – час; n – порядок реакції; k – константа швидкості.

Для оцінки параметрів n і k рівняння потрібно двічі прологарифмувати. Прологарифмувавши рівняння (4), отримаємо:

$$n \cdot \ln t = \ln \frac{1}{k} + \ln[-\ln(1-a)] \quad (5)$$

Якщо відомі ступені конверсії лангбейніту в шеніт за різні проміжки часу, то у випадку правильності вибраного механізму, на основі якого виведено рівняння Єрофєєва, дослідні точки на графіку в логарифмічних координатах повинні розміститися на прямих лініях. Кутівий коефіцієнт (тангенс кута) цих ліній дорівнює n , а величина відрізка на осі ординат (при $\ln t = 0$) дає значення $\ln k$.

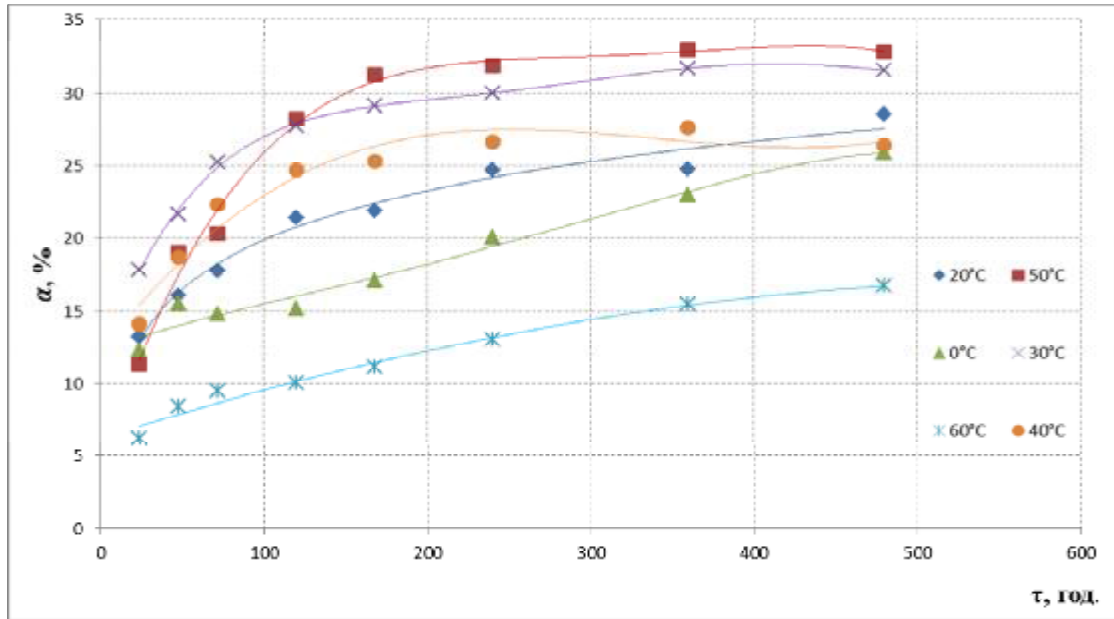


Рис. 1. Залежність ступеня конверсії лангбейніту (α) з натрій сульфатом в шеніт від тривалості процесу (τ) за температури 0, 20...60 °С.

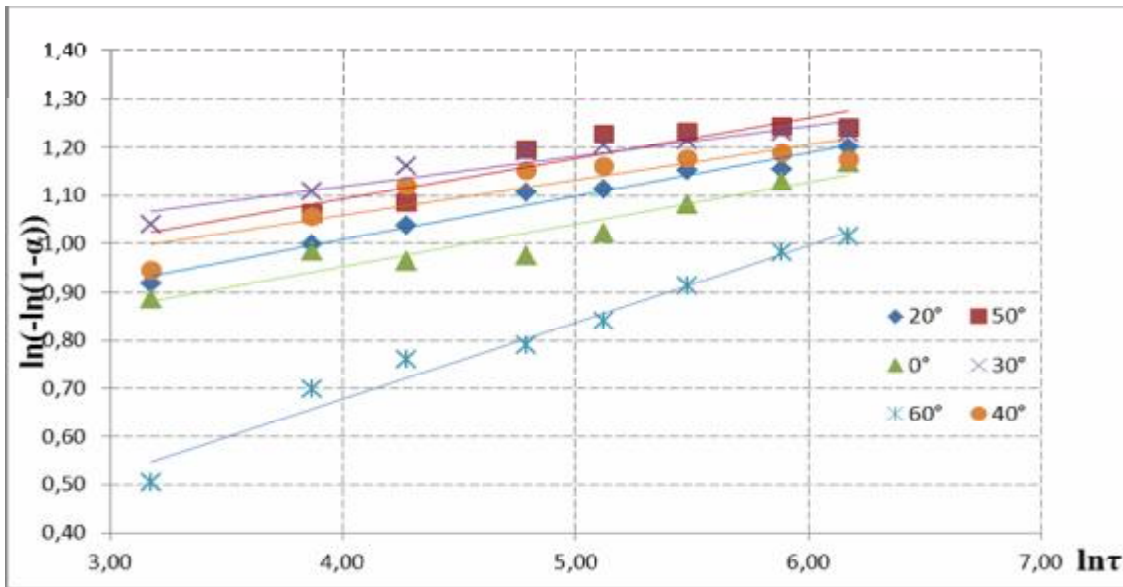


Рис. 2. Зміна ступеня конверсії лангбейніту з часом в логарифмічних координатах, за температури 0, 20...60 °С.

На рис. 2 зображена зміна ступеня конверсії лангбейніту з часом в координатах $\ln[-\ln(1-\alpha)] - \ln \tau$ за температур 0...60 °С.

Як видно з рисунка 2, залежність дійсно має лінійний характер. Константу швидкості реакції можна визначити графічно з рис. 2 за умови:

$$K = -\ln(1 - \alpha_{\tau=1}) \quad (6)$$

Визначені з рис.2 значення констант швидкості та порядку реакції за температури 0...60°C наведені в таблиці.

Залежність константи швидкості процесу конверсії від температури описується рівнянням Арреніуса. В логарифмічній формі це рівняння можна записати:

Таблиця
Залежність константи швидкості та порядку реакції конверсії від температури

T, K	ln k	k, c ⁻¹	n	Коефіцієнт кореляції, r
273	0,6055	2,5038	0,0868	0,9052
293	0,6504	2,691	0,0896	0,9721
303	0,8681	2,691	0,0627	0,9130
313	0,7655	3,0397	0,0735	0,8301
323	0,7554	2,8125	0,0843	0,8419
333	0,0422	1,8906	0,1590	0,9705

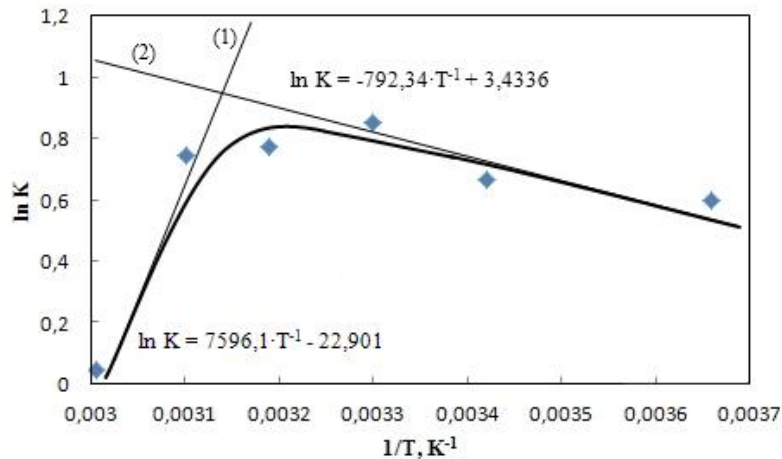


Рис. 3. Залежність логарифму константи швидкості реакції конверсії лангбейніту від $1/T$.

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (7)$$

Одним із критеріїв, що вказує на зміну області протікання процесу є залежність $\ln k - 1/T$. Вона прямолінійна, якщо процес протікає в одній області, і має перегин у випадку переміщення в іншу область. Побудована залежність константи швидкості реакції конверсії від температури в координатах $1/T - \ln k$ (див. рис. 3).

Порядок реакції процесу конверсії лежить в інтервалі 0,0735 - 0,1590. Дробове його значення вказує на те, що процес конверсії лангбейніту є складним, багатостадійним, у ньому найповільніші стадії мають різний порядок, але швидкості їх співрозмірні. Наближеність його до нульового порядку, який характерний для реакцій розкладу на поверхні деяких речовин, вказує на те, що швидкість розкладу речовини не залежить від її концентрації в об'ємі [6].

Як видно з рис. 3 залежність $\ln k$ від $1/T$ не є прямолінійною, а має перегин, яким розбивається на два температурні інтервали. Для інтервалу 273...313 К залежність описується рівнянням прямої (2):

$$\ln k = -729,34 \cdot 1/T + 3,4336$$

коефіцієнт кореляції 0,9971 (8)

Для інтервалу температур 323...333 К лінійна залежність описується рівнянням прямої (1):

$$\ln k = 7596,1 \cdot 1/T - 22,901$$

коефіцієнт кореляції 0,9978 (9)

Розв'язавши систему рівнянь (8) і (9) визначили оптимальну температуру при якій реакція конверсії відбувається з найвищою швидкістю, що дорівнює 319 К (46°C).

За рівнянням прямої можна визначити енергію активації. Енергія активації пропорційна $\tan \theta$ (θ – кут нахилу прямої до осі абсцис).

$$E_a = -R \cdot \tan \theta \quad (10)$$

Нелінійний характер залежності $1/T - \ln k$ також вказує на те, що за підвищення температури змінюється область протікання процесу конверсії, а константа швидкості є складною і відноситься до більш ніж однієї стадії реакції [4].

Нелінійні графіки Арреніуса ділять на дві

категорії: випуклі (спадаючі) криві, що відповідають зміні лімітуючої стадії послідовних реакцій, та вгнуті (або зростаючі) криві, що відповідають паралельним реакціям з різною енергією активації. Тому автор [4] рекомендує розбити криву на дві частини, кожна з яких наближається до лінійної залежності, і таким чином отримати приблизні активаційні параметри для різних стадій. Коли ж різниця енергій активацій не дуже значна, щоб криву розбити на дві прямі лінії, то активаційні процеси розраховують більш складними методами.

Рівняння Арреніуса дозволяє проводити точні розрахунки зміни швидкості реакції зі збільшенням температури:

$$\ln k_1 = \ln A - E_a / (RT_1) \quad (11)$$

$$\ln k_2 = \ln A - E_a / (RT_2) \quad (12)$$

Віднімаючи вирази одержуємо:

$$\ln(k_2 / k_1) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \ln g^{\Delta T/10} \quad (13)$$

Використавши знайдену формулу (13) можна розрахувати значення енергії активації:

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln g^{\Delta T/10} \quad (14)$$

Розрахуємо температурний коефіцієнт швидкості реакції для кожного інтервалу температур (γ_i) від 273...303 К та середнє його значення ($\gamma_{\text{сеп}}$):

$$g_1 = \Delta T/10 \sqrt[k_{T_2} / k_{T_1}] \quad \Delta T_1 = T_2 - T_1, \text{ К}; \quad (15)$$

$$g_2 = \Delta T/10 \sqrt[k_{T_3} / k_{T_2}] \quad \Delta T_2 = T_3 - T_2, \text{ К}; \quad (16)$$

$$g_3 = \Delta T/10 \sqrt[k_{T_3} / k_{T_1}] \quad \Delta T_3 = T_3 - T_1, \text{ К}; \quad (17)$$

$$g_{\text{сеп}} = \frac{g_1 + g_2 + g_3}{3} \quad (18)$$

Середнє значення Температурного коефіцієнту для інтервалу температур 273...303 К дорівнює 1,53.

За рівнянням Арреніуса (19) визначимо енергію активації:

$$E_a = \frac{T_x T_1}{T_x - T_1} R \ln g_{cep} \Delta T / 10 \quad (19)$$

де R – універсальна газова стала ($8,31 \cdot 10^{-3}$ кДж/(моль·К), T_x - дорівнює T_2 або T_3 .

Отримаємо значення енергії активації для інтервалу температур 273...303 К, що дорівнює 28,5 кДж/моль.

Значення енергії активації (за рівнянням 19) для інтервалу температур 313...333 К становить 22,52 кДж/моль. Величина температурного коефіцієнту з підвищенням температури зменшується (для інтервалу температур 313...323 К $\gamma = 1,11$, для температури 333 К $\gamma = 1,49$).

Висновки

Виходячи з результатів наведених розрахунків встановлено, що процес конверсії протікає у

дифузійній, близько до перехідної області. У воді лангбейніт розчиняється в кінетичній області, де лімітуючою є хімічна реакція молекул лангбейніту з водою. Відвід продуктів реакції від поверхні не лімітує процес. В даному випадку швидкість реакції прискорюється продуктом реакції – хлоридом натрію. У вологій суміші найповільніший процес переміщення іонів до поверхні лангбейніту. Стає помітнішим обмежуючий вплив дифузії іонів у напівсухій масі.

Отже методами дослідження топохімічної реакції ми вивчили кінетичні параметри реакції конверсії поверхні природного лангбейніту із натрій сульфатом і калій хлоридом у шеніт.

Артус М.І. – аспірант кафедри органічної та аналітичної хімії;

Костів І.Ю. – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хімії.

- [1] Є.К. Lazarenko M.P. Gebinet, O.P. Slivko. Mineralogija osadochnih utvoren' Prikarpat'ja (vidavnistvo L'viv'skogo universitetu, L'viv, 1962).
- [2] G. Remi. Kurs neorganicheskoy himii. T.2 (Mir, Moskva, 1966).
- [3] M.E. Pozin, R.Ju. Zinjuk. Fiziko-himicheskie osnovy neorganicheskoy tehnologii (Himija, Leningrad, 1985).
- [4] I.Ju. Kostiv, M.I.Artus. Himichna promislovist' Ukraïni 106(5), 17 (2011).
- [5] R. Shmid, V.N. Sapunov. Neformal'naja kinetika. V poiskah putej himicheskikh reakcij: Perv. s angl. (Mir, Moskva, 1985).
- [6] M.H. Karapet'janc, S.I. Drakin. Obs'hhaja i neorganicheskaja himija (Himija, Moskva, 1981).

М.І. Артус¹, І.Ю. Костів^{1,2}

The Reaction Conversion of Surfaces Natural Langbeynite of Sodium Sulfate and Potassium Chloride in Shenite

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., 76018, Ivano-Frankivsk, Ukraine
e-mail: maria_artus@ukr.net

²The State Scientific Research Institute of Gallurgi, 5a, Factory Str., Kalush, Ukraine

Experimental study of reaction conversion of natural Langbeynite of sodium sulfate and potassium chloride in shenite in the temperature range 0 ... 60 °C have been made. According to the result of experimental research the rate constant, reaction order, activation energy and area of the flow process have been found.

Keywords: langbeynite, sodium sulfate, reaction rate constant, activation energy.