

1. УРАВНЕНИЕ КИНЕТИКИ ДЛЯ АНАЛИЗА ТОПОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ (НА ПРИМЕРЕ ПРОЦЕССА ЩЕЛОЧНОЙ ОБРАБОТКИ ОТХОДОВ БОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА)

Гордиенко П.С.¹, Ярусова С.Б.^{1,2,*}, Шабалин И.А.¹, Жевтун И.Г.¹, Козин А.В.³

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Россия, 690022 Приморский край, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159Д

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Владивостокский государственный университет экономики и сервиса, Россия, 690014 Приморский край, г. Владивосток, ул. Гоголя, 41

³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Дальневосточный федеральный университет, Россия, 690091 Приморский край, г. Владивосток, ул. Суханова, 8

*e-mail: yarusova_10@mail.ru

Предложено уравнение кинетики топохимических реакций и показано его применение для анализа кинетики реакции формирования гидросиликатов кальция из отходов производства борной кислоты (борогипса) в щелочной среде. Показано, что предложенное уравнение кинетики описывает экспериментальные результаты с минимальной погрешностью.

Ключевые слова: уравнение кинетики, топохимические реакции, гидросиликаты кальция, отходы производства борной кислоты.

EQUATION OF KINETICS FOR ANALYSIS OF TOPOCHEMICAL REACTIONS (ON THE EXAMPLE OF BORON PRODUCTION WASTE ALKALINE PROCESSING)

Gordienko P.S.¹, Yarusova S.B.^{1,2,*}, Shabalin I.A.¹, Zhevtun I.G.¹, Kozin A.V.³

¹Institute of Chemistry, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, 159 Prospekt 100-letya Vladivostoka, Vladivostok, 690022 Russia

²Vladivostok State University of Economics and Service, 41 Gogolya str., Vladivostok, 690014 Russia

³Far Eastern Federal University, 8 Sukhanov str., Vladivostok, 690091 Russia

*e-mail: yarusova_10@mail.ru

The kinetic equation for topochemical reactions is proposed. Its application for the analysis of the kinetics of the reaction of the calcium hydrosilicates formation from boric acid production waste (borogypsum) in an alkaline medium is shown. It is shown that the proposed kinetic equation describes the experimental results with minimal error.

Keywords: kinetic equation, topochemical reactions, calcium hydrosilicates, boric acid production wastes.

Предложено уравнение кинетики топохимических реакций, которое с минимальными отклонениями описывает процессы сорбции ионов металлов сорбентами, механизм сорбции для которых связан с ионным обменом: кинетику реакции получения гидросиликатов кальция; кинетику сорбции ионов тяжелых металлов на ионнообменных смолах [1–4]. Кинетические параметры химических процессов важны, например, при отработке режимов промышленных технологий извлечения токсичных ионов из водных растворов, для извлечения радиоактивных изотопов из живых организмов.

Применяемые формальные уравнения кинетики должны описывать временные экспериментальные данные в идеальном случае во всем временном интервале исследуемого процесса, или в каком-либо заданном интервале. При выводе уравнения Ленгмюра рассматривались равновесные условия, и приравнивались скорости сорбции и десорбции ($V_c = V_d$), причем, скорость обратной реакции, десорбции, было принято считать независимой от концентрации сорбата в растворе. При рассмотрении неравновесных процессов сделано предположение, что количество замещенных активных центров A_i в сорбенте (или степень прохождения реакции) зависит не только от концентрации сорбата (или реагента) в растворе C , но и от времени сорбции t (или времени реакции), которое необходимо учитывать, а десорбция сорбата, в отличие от допущений, принятых при выводе уравнения Ленгмюра, принята зависимой от концентрации сорбата в

растворе. При учете этих условий получено уравнение кинетики, которое применено при анализе целого ряда процессов:

$$A_t = A_m \cdot K \cdot t \cdot \left[\frac{1}{(1 + k \cdot t)} \right], \quad (1)$$

где k – константа (время⁻¹), A_m – максимальная сорбционная емкость (или максимальная величина степени прохождения реакции), t – время сорбции.

Из полученных значений константы k по анализируемым топахимическим процессам, описанным, например, в работе [3], рассчитаны величины энергии активации процесса сорбции с применением уравнения Аррениуса.

Из уравнения (1) следует, что константа k может быть определена как из экспериментальных зависимостей значений A_t от t расчетным путем, согласно уравнению

$$k = \sum \frac{\frac{A_t}{t} \cdot \left(\frac{1}{A_m - A_t} \right)}{N}, \quad (2)$$

где N – число значений A_t при соответствующих временах сорбции, так и графически при представлении экспериментальных данных по кинетике в виде линейной зависимости $\frac{1}{A_t}$ от $\frac{1}{t}$:

$$\frac{1}{A_t} = \frac{1}{A_m} + \frac{1}{k \cdot t \cdot A_m}, \quad (3)$$

где $\frac{1}{A_m}$ – значение ординаты при $t \rightarrow \infty$; k – определяется из угла наклона прямой или из уравнения, получаемого при обработке экспериментальных результатов по методу наименьших квадратов:

$$y = a + bx, \quad (4)$$

где $a = \frac{1}{A_m}$, $b = \frac{1}{A_m} \cdot \frac{1}{k}$ и $k = \frac{a}{b}$.

Если исследуемый топахимический процесс соответствует механизму, который описывается уравнением Ленгмюра, то уравнение (1) с постоянной k должно описывать кинетику во всем временном интервале, что подтверждено при анализе данных по кинетике, представленных в вышеуказанных работах.

В данной работе уравнение (1) было применено для анализа кинетики топахимической реакции формирования гидросиликатов кальция из отходов производства борной кислоты (борогипса) в щелочной среде при температуре 20 °C [2]. Борогипс (состав, масс. %: CaSO₄·2H₂O–65; SiO₂–27; Fe₂O₃–2) смешивали с раствором гидроксида калия (концентрация 21.6 г/л) в стехиометрическом соотношении в предположении 100% взаимодействия сульфата кальция с гидроксидом калия с получением гидратированного силиката кальция и сульфата калия. Синтез проводили при перемешивании на лабораторном встряхивателе типа 358 S (Польша) в течение временных интервалов от 10 минут до 96 ч. Осадки отделяли, промывали, сушили и определяли рентгенофлуоресцентным методом содержание серы в образцах. Степень прохождения реакции (в относительных величинах $\alpha_{\text{отн}}$) определена по уравнению:

$$\alpha_{\text{отн}} = \frac{S_0 - S_t}{S_0}, \quad (5)$$

где S_0 , S_t – содержание серы, соответственно, в исходном образце и в образцах после заданного времени взаимодействия борогипса со щелочью, масс. %. Содержание серы в исходном образце $S_0 = 21.2$ масс.%. Максимальная величина степени прохождения реакции $\alpha_m = 0.927$ (рассчитанная по уравнению (5) из значения содержания серы в исходном образце и в твердых продуктах синтеза после 96 ч обработки). Константа k , рассчитанная по значениям α_t при временах 10, 15 и 30 мин взаимодействия реагентов по уравнению (2), равна 0.422 мин⁻¹. В табл. 1 приведены расчетные и экспериментальные значения степени прохождения реакции α_t , разница Δ в % экспериментальных и расчетных значений α_t . И для этого топахимического процесса применено уравнение кинетики (3), построена зависимость обратной величины степени прохождения реакции образования гидросиликата кальция от обратной величины времени и

получено уравнение: $y=1.11005+2.19147x$ ($R^2=0.72814$). Максимальное значение, определенное $\alpha_m=0.901$ и константа $k=0.5 \text{ мин}^{-1}$.

Таблица 1.

Расчетные и экспериментальные значения степени прохождения реакции образования гидросиликатов кальция α_e , разница Δ в % экспериментальных и расчетных значениях α_i [2]

t , мин	Содержание серы, %	(S_0-S_t) , масс. %	$\alpha_{\text{отн}}=(S_0-S_t)/S_0$ (эксп.)	$\alpha_{\text{отн}}$, (расч.)	Δ , (%)
10	5.290	15.929	0.750	0.749	0.08
15	4.015	17.204	0.810	0.800	1.1
30	3.119	18.100	0.853	0.859	0.7
60	3.429	17.790	0.838	0.891	0.4
180	2.092	19.127	0.901	0.914	1.5
300	2.206	19.013	0.901	0.919	2.0
420	3.982	17.237	0.812	0.921	13.5
540	1.929	19.290	0.909	0.922	1.5
720	1.684	19.535	0.920	0.923	0.4
1440	1.538	19.681	0.927	0.925	0.16
2880	1.701	19.518	0.919	0.926	0.78
4320	1.981	19.238	0.906	0.926	2.2
5760	1.892	19.327	0.910	0.926	1.8

При взаимодействии борогипса со щелочью конечными продуктами реакции являются гидросиликаты кальция $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и соль K_2SO_4 . С учетом данных по величине произведения растворимости силиката кальция и процессов катионного обмена между катионом соли сильной кислоты (H_2SO_4) и катионом соли слабой кремниевой кислоты выход продуктов реакции взаимодействия борогипса со щелочью всегда будет ниже стехиометрии рассчитанного уравнения реакции в связи с вышеуказанными процессами, что и следует из полученных экспериментальных данных (табл. 1).

Таким образом, для рассматриваемого топохимического процесса предложенное уравнение кинетики описывает экспериментальные результаты с минимальной погрешностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке №18-3-026 комплексной программы фундаментальных научных исследований Дальневосточного отделения РАН «Дальний Восток» на 2018–2020 гг.

Литература

1. Алосманов Р.М. Исследование кинетики сорбции ионов кобальта и никеля фосфорсодержащим катионитом // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т.10. Вып. 3. С. 427–432.
2. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Супонина А.П., Сушков Ю.В., Степанова В.А. Влияние ультразвуковой обработки на кинетику формирования гидросиликата кальция из борсодержащих техногенных отходов // Химическая технология. 2014. Т.15. № 10. С. 577–581.
3. Ярусова С.Б., Макаренко Н.В., Гордиенко П.С., Карпенко М.А., Новикова Е.С. Влияние температуры на кинетику сорбции ионов Co^{2+} и Ni^{2+} сорбентом на основе производного инозитгексафосфорной кислоты // Журнал физической химии. 2018. Т.92. № 3. С. 451–456.
4. Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б., Василенко О.С. Уравнение кинетики для анализа топохимических процессов // Тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» и XII Всероссийского симпозиума с международным участием «Термодинамика и материаловедение», 21–27 мая 2018 г. -Санкт-Петербург: типография «НОВЫТХИМ», 2018. С.49.