

4. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количество. анализ неорган. соединений.— М.: Химия, 1969.—Ч. 2. 780 с.
5. Грицков А. М., Швец В. А., Казанский В. Б. Изучение адсорбции на ванадийсиликатных катализаторах по спектрам с переносом заряда ионов V^{5+} .—Кинетика и катализ, 1973, 14, вып. 4, с. 1062—1064.
6. Куска Х., Роджерс М. ЭПР комплексов переходных металлов.—М.: Мир, 1970.—219 с.
7. Физико-химические свойства окислов: Справочник / Под ред. А. Н. Самсонова.—М.: Металлургия, 1969.—454 с.
8. Zur Existenz unterschiedlicher Vanadium (V)-oxidoberflächenphasen auf SiO_2 und ihre katalytischer Eigenschaften / W. Hanke, K. Heise, H.-G. Jerschkewitz et al.—Z. anorg. und allg. Chem., 1978, 438, N 1, S. 176—194.
9. Казанский В. Б. Спектроскопические исследования механизма каталитических реакций на поверхности окислов.—В кн.: Всесоюз. конф. по механизму гетерог. катал. реакций (Москва, 9—13 сент. 1977 г.) Черноголовка: ОНХФ АН СССР, 1977, с. 53—65.

Ин-т физ. химии АН УССР, Киев

Поступила 13.06.84

УДК 541.18

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КВАРЦА С КАРБОНАТОМ НАТРИЯ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЯХ Na_2CO_3 — KCl

Б. Ф. Дмитрук, В. К. Доценко, П. Г. Дубовой, Л. В. Грибкова

Реакции в смесях карбоната натрия с кварцем изучены достаточно обстоятельно [1—5]. Определены кинетические параметры процесса, установлен состав продуктов взаимодействия, сделаны заключения о лимитирующей стадии реакции. Хотя и имеются существенные различия в количественных характеристиках процесса, качественно экспериментальные данные различных авторов хорошо согласуются. Большинство исследователей приходит к диффузионной модели взаимодействия в смеси: первично образующийся метасиликат натрия покрывает частицы кварца плотным слоем, препятствуя тем самым диффузии ионов кислорода и щелочного металла. Авторы работы [3] показали, что в смесях Na_2CO_3 — SiO_2 диффузионный режим устанавливается лишь после достижения определенной степени превращения, в частности для взаимодействия смесей Na_2CO_3 — SiO_2 со средним размером частиц 0,036 мм при температурах 800—820° это справедливо при степенях превращения более 0,15—0,24. Они полагали, что введение небольших количеств солей, например $NaCl$, в смесь твердых веществ создает условия беспрепятственной диффузии, вследствие чего реакция может переходить в кинетическую область. Такой случай, по их мнению, реализуется в смеси карбоната натрия и диоксида кремния при мольном соотношении 1:1 и добавке к ним 3 % хлорида натрия [3].

В отличие от твердых смесей особенности взаимодействия расплавленных карбонатов и расплавленных карбонатно-хлоридных смесей с кристаллическим и аморфным кварцем изучены недостаточно [6]. Наиболее представляют практический интерес данные о кинетике и механизме взаимодействия кварца с расплавленными смесями Na_2CO_3 — KCl в условиях избытка жидкой фазы. Определенные сведения о влиянии хлорида калия на указанное взаимодействие в области температур 800—900° были получены ранее [7]. Так, при 900° скорость растворения кварцевого стекла в расплавах системы Na_2CO_3 — KCl изменяется следующим образом: вначале с ростом концентрации хлорида до 20 мас. % ее величина возрастает примерно вдвое, достигая максимального значения при содержании KCl 20—25 %, а затем более плавно уменьшается. Природу влияния на исследуемое взаимодействие индифферентной к кварцу соли фактически не изучали.

В настоящей работе приведены результаты исследования кинетики взаимодействия расплавленных смесей Na_2CO_3 — KCl с кварцевым

стеклом, полученные с использованием дериватографии. Стехиометрию реакции в присутствии хлорида определяли по термогравиметрическим данным, состав силикатов идентифицировали с помощью рентгенофазового анализа. Максимальная температура нагрева при съемке дериватограмм достигала 950°, скорость нагрева — около 10 град/мин. Содержание хлорида калия в смесях с карбонатом составляло 10—50 мас. %.

Особенностью данной работы является применение нетрадиционной методики исследования, а именно, в опытах на дериватографе

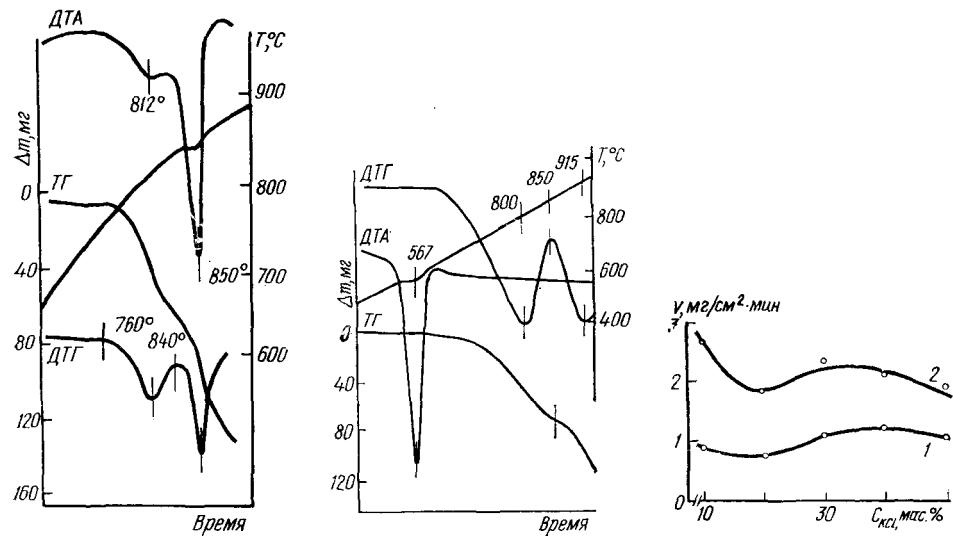


Рис. 1. Дериватограмма системы карбонат натрия — кварц (кольцо).

Рис. 2. Дериватограмма системы 50 мас.% Na_2CO_3 — 50 мас.% KCl — кварц (кольцо).

Рис. 3. Изотермы скорости взаимодействия кварца со смесями Na_2CO_3 — KCl : 1 — 700°; 2 — 750°.

реализовали систему расплав — кварцевое кольцо. Такая методика была применена впервые нами к исследованию реакций расплавленного гидроксида натрия с кварцем [8]. Она имеет некоторые преимущества перед классической — использованием смесей, хотя и не обладает универсальностью. Во-первых, становится возможным точное определение скорости гетерогенной реакции, так как известна поверхность образца. Даже при значительном изменении массы образца в виде части трубы поверхность его изменяется мало. Кроме того, поправка на изменение площади в любой период реакции легко может быть учтена по специальной номограмме. Во-вторых, это позволяет изучать интенсивные реакции при обычных скоростях нагрева вплоть до высоких температур. Действительно, в смесях порошков Na_2CO_3 — KCl — SiO_2 с содержанием хлорида 20—40 % по отношению к массе карбоната мы отмечали заметное протекание реакции при температуре около 400°, и весьма интенсивное взаимодействие — вблизи температуры плавления эвтектики Na_2CO_3 — KCl . В связи с этим при низких температурах в таких смесях достигались высокие степени превращения кварца.

Дериватограмма, отражающая взаимодействие образца кварца с карбонатом натрия приведена на рис. 1. В этом и других опытах карбонат натрия по отношению к кварцу брали в значительном избытке. Полученная дериватограмма отличается от таковых для смесей Na_2CO_3 — SiO_2 . Реакция порошка карбоната с образцом начинается при 760°, причем ускорение реакции в области температур 760—812° чередуется с замедлением ее при 812—840°. С плавлением карбоната реакция вновь ускоряется. Последующее снижение скорости исследуемого взаимодействия выше 850° не связано с изменением механизма процесса, а обусловлено тем, что растворение образца было на стадии завер-

шения. К концу съемки дериватограммы (см. рис. 1) образец прореагировал полностью. Взаимодействие образца кварца с расплавленными смесями Na_2CO_3 — KCl происходит аналогично (рис. 2). Начало заметного взаимодействия по кривой ДТГ отмечается при температуре около 600° . Для взаимодействия смеси 50 мас. % Na_2CO_3 —50 мас. % KCl с кварцем также характерно снижение скорости процесса в области температур 800 — 850° (см. рис. 2). В смесях с меньшим содержанием хлорида калия относительная высота максимума отклонения кривой ДТГ снижается, а стадия торможения реакции смещается в сторону более низких температур (750 — 800°). Кроме того, на кривых ДТГ для карбонатно-хлоридных смесей, содержащих 10—30 мас. % KCl , на стадии второго ускорения реакции наблюдались отдельные скачки, выраженные менее явно на термогравиметрической кривой. Очевидно, что вследствие высокой вязкости расплавов имелись выбросы микроколичеств вещества пузырями углекислого газа. Данные этих измерений для расчета кинетических параметров не использовали.

Результаты дериватографического исследования кинетики взаимодействия расплавленных смесей Na_2CO_3 — KCl с кварцем приведены в табл. 1. Константы уравнения Аррениуса вычислены по данным термогравиметрической кривой. Расчет энергии активации по отклонению ДТГ-кривой от нулевой линии дает согласующиеся значения. Из данных табл. 1 следует, что с повышением содержания хлорида в смеси от 10 до 40 мас. % величина энергии активации на первой стадии взаимодействия снижается от 180,5 до 97,2 кДж/моль. Зависимость скорости взаимодействия от состава на этой стадии показана на рис. 3. Изотермы скорости взаимодействия характеризуются наличием слабо выраженных минимума и максимума (см. рис. 3). В отличие от этого при более высоких температурах скорость растворения кварца зависит от состава карбонатно-хлоридного расплава [7]. Из данных, приведенных на рис. 3 и в работе [7], можно видеть, что максимум на изотермах скорости взаимодействия кварца с расплавами смесей Na_2CO_3 — KCl с повышением температуры смещается в сторону меньших концентраций хлорида.

Таблица 1

Содержание хлорида в смеси Na_2CO_3 — KCl , мас. %	Константы уравнения $v=v_0 \exp(-E/RT)$		T, K	Содержание хлорида в смеси Na_2CO_3 — KCl , мас. %	Константы уравнения $v=v_0 \exp(-E/RT)$		T, K
	v_0 , мг/см ² ·мин	E, кДж/моль			v_0 , мг/см ² ·мин	E, кДж/моль	
10	$4,36 \cdot 10^9$	180,5	943—1043	40	$1,94 \cdot 10^5$	97,2	923—1043
20	$1,04 \cdot 10^8$	151,5	943—1043		$5,9 \cdot 10^{14}$	304,3	1073—1133
30	$9,16 \cdot 10^6$	141,3	943—1023	50	$1,92 \cdot 10^5$	98,3	963—1073
					$2,66 \cdot 10^{11}$	244,1	1123—1183

Для выяснения различий в химической природе взаимодействия кварца с карбонатом в присутствии хлорида калия был использован рентгенофазовый анализ, а также вычислены мольные соотношения CO_2 : SiO_2 (γ) в различных опытах (табл. 2). Величина γ находилась не только для систем с кварцевым кольцом, но и для смесей порошков Na_2CO_3 — KCl — SiO_2 . Приведенные значения γ (табл. 2) получены в динамических условиях при скорости нагрева около 10 град/мин. Сопоставление величин мольного соотношения CO_2 : SiO_2 в реакциях чистого карбоната натрия [3, 6] и смесей Na_2CO_3 — KCl с кварцем показывает, что наличие хлорида независимо от концентрации практически не изменяет это соотношение. Тот факт, что величина γ с повышением температуры растет и при 880 — 950° существенно превышает единицу, свидетельствует о получении в системе наряду с метасиликатом натрия

Таблица 2

Содержание хлорида в смеси Na_2CO_3 — KCl , мас. %	Форма SiO_2	$T_{\text{макс.}}, ^\circ\text{C}$	Растворилось SiO_2 , мг	Выделилось CO_2 , мг	γ
10	Кварцевое кольцо	870	123	96	1,06
20	То же	890	65	48	1,01
40	»	900	158	124	1,07
50	»	815	84	65	1,05
	»	930	176	135	1,05
20	Порошок	710	58	39	0,92
	»	740	58	40	0,94
	»	880	60	50	1,14
	»	950	60	56	1,27
40	»	700	90	52	0,87
	»	900	90	74	1,12

и более основного щелочного силиката. На термогравиограмме смеси Na_2CO_3 — Na_2SiO_3 с мольным соотношением компонентов 1:1 начало взаимодействия фиксируется при температуре 780°. При медленном нагреве указанной смеси от 780 до 860° в течение 1 ч степень превращения метасиликата в ортосиликат составила около 15 %. При температуре 810° на ДТА-кривой фиксировался эндотермический эффект, связанный с появлением жидкой фазы. Отметим, что именно выше указанной температуры на кривой ДТГ системы Na_2CO_3 — кварц наблюдается замедление реакции (см. рис. 1).

Продукты реакций анализировали на плоских образцах кварца, подготовленных следующим образом. Образец выдерживали в расплаве в течение 1—20 мин, извлекали и быстро охлаждали, наружный слой плава удаляли механически. Использовали также и другой способ. Кварц после обработки в карбонатном или карбонатно-хлоридном расплаве и охлаждения выдерживали в расплаве эвтектической смеси NaOH — KOH при температуре 180—200° в течение 5 мин, остаток щелочей отмывали этиловым спиртом. Это позволяло в определенной мере избавиться от фоновых веществ, во всяком случае существенно понизить их относительное содержание. Качественный состав продуктов реакции независимо от методики подготовки образца хорошо согласуется. Отметим, что наличие хлорида в расплаве не приводит к образованию какого-либо иного силиката. Так, в слое вещества, покрывающем кварц после обработки его в расплаве Na_2CO_3 при температуре 900° в течение 5 мин, рентгенофазовым анализом идентифицировали карбонат, метасиликат натрия и соединение $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_4\text{SiO}_4$. Те же вещества образуются на кварце и после обработки в расплаве 75 мас. % Na_2CO_3 — 25 мас. % KCl . Если же обработку кварца осуществляли в том же карбонатно-хлоридном расплаве при температуре 780° в течение 1 мин, то фиксировали лишь рефлексы метасиликата натрия и исходных веществ. С увеличением выдержки образца до 20 мин появляется также соединение $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_4\text{SiO}_4$. На образцах, выдержанных в расплаве Na_2CO_3 — KCl с эквимассовым соотношением компонентов при температуре 600°, на фоне исходных веществ удалось обнаружить лишь следы метасиликата натрия.

Учитывая полученные в настоящей работе результаты термогравиметрического и рентгенофазового исследования, своеобразные кинетические зависимости (см. рис. 1, 2) взаимодействия кварцевого образца с карбонатом натрия и расплавленными смесями Na_2CO_3 — KCl можно объяснить следующим образом. Взаимодействие в этих системах начинается при различных температурах, но протекает одинаково. На первой стадии образуется преимущественно метасиликат натрия, который покрывает диоксид кремния плотным слоем и уже при незначи-

тельных толщинах переводит реакцию в диффузионный режим. При низких температурах наряду с метасиликатом получается, по-видимому, некоторое количество дисиликата натрия. Вследствие ограниченной скорости растворения силикатный слой быстро растет в толщину, но при этом в наружной части его появляются значительные дефекты. Поэтому основное диффузионное сопротивление реакции оказывает лишь более тонкий слой, примыкающий непосредственно к кварцу. С повышением температуры до 750—810° в системе начинаются вторичные процессы, в частности образование ортосиликата либо двойной соли карбоната и ортосиликата. Соединение $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_4\text{SiO}_4$ описано в работе [9]. Оно плавится конгруэнтно при температуре 795°, образует эвтектику с Na_2CO_3 и инконгруэнтно плавящимся соединением предположительного состава $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_4\text{SiO}_4$, температуры плавления которых составляют 745 и 735° [9]. В связи с этим состав и строение силикатного слоя, в особенности в наружной его части, изменяется. Прежде всего образование и плавление $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_4\text{SiO}_4$ происходит, очевидно, в местах дефектов (микротрещинах, микрополостях), что резко ухудшает проницаемость силикатного слоя в наружной его части. Вместо с тем усиливается растворение силиката и возрастает содержание его в расплаве, вследствие чего уменьшается активность карбоната. Эти факторы обусловливают снижение скорости реакции в области температур 812—840° (рис. 1) и 800—850° (рис. 2). Отметим, что ускорение растворения силикатов влияет на скорость реакции кварца с карбонатом двояко: отрицательно — за счет насыщения расплава силикатами, положительно — за счет уменьшения толщины силикатного слоя. С дальнейшим повышением температуры превалирует второй фактор, толщина силикатного слоя существенно уменьшается и процессы массопереноса снова ускоряются.

1. Будников П. П., Гинслинг А. М. Реакции в смесях твердых веществ.— М.: Стройиздат, 1971.—488 с.
2. Эйттель В. Физическая химия силикатов.— М.: Изд-во иностр. лит., 1962.—1056 с.
3. Гинслинг А. М., Фрадкина Т. П. Исследование кинетики реакций в смесях твердых веществ.— Журн. прикл. химии, 1952, 25, № 2, с. 1268—1276.
4. Беляев Э. К., Аннопольский В. Ф. Изучение процессов и кинетики образования щелочных силикатов в динамических условиях.— Там же, 1973, 46, № 12, с. 2614—2618.
5. Ott W. R. Kinetics and mechanism of the reaction between sodium carbonate and silica.— Ceram. Ind., 1979, 5, N 1, p. 37—41.
6. Дмитрук Б. Ф., Доценко В. К., Зарубицкий О. Г. Исследование взаимодействия карбона с карбонатами щелочных металлов.— В кн.: Физическая химия ионных расплавов и твердых электролитов. Киев: Наук. думка, 1983, с. 126—137.
7. Исследование, разработка и внедрение процессов химико-термической обработки литья в расплавах / О. Г. Зарубицкий, Б. Ф. Дмитрук, П. Г. Дубовой и др.— В кн.: Термодинамика и электрохимия расплавленных солей. Киев: Наук. думка, 1982, с. 80—95.
8. Дмитрук Б. Ф., Пархоменко Л. А., Семенова Г. С. Дериватографическое исследование реакций расплавленного NaOH с кварцем.— Укр. хим. журн., 1979, 45, № 12, с. 1152—1156.
9. Дмитрук Б. Ф., Бугаенко В. В., Бильченко М. Н. Диаграмма плавкости системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{— } \text{Na}_4\text{SiO}_4$.— Журн. неорган. химии, 1984, 29, № 12, с. 3174—3175.

Ин-т общ. и неорган. химии АН УССР,
Киев

Поступила 21.06.84