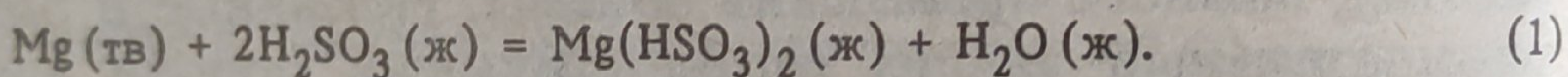


ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ
ТЕХНИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ ОКСИДА МАГНИЯ

Технические магнезиты, применяемые в целлюлозно-бумажной промышленности, обладают различной реакционной способностью в процессе приготовления сульфитной варочной кислоты. Для сравнительной оценки технических препаратов оксида магния использован кинетический метод в его термометрическом варианте, преимуществами которого являются возможность наблюдения и оценки кинетики сравнительно быстро протекающих реакций, а также отсутствие необходимости „замораживать” продукты реакции с целью ее контроля.

Нами изучалась кинетика гетерогенной реакции растворения технических магнезитов в сернистой кислоте:



Эта реакция, по классификации Б. Дельмона [1], относится к наиболее простому классу – реакциям, протекающим по механизму одновременного вступления в реакцию всех точек поверхности твердого реагента. В связи с тем, что вся поверхность образца активна по отношению к растворителю, удельная скорость протекающего на поверхности раздела процесса предполагается постоянной. В этом случае изучают изменение либо общей скорости реакции v_t , либо площади реакционной поверхности раздела S_i , так как $v_t = K_i S_i$, где K_i – скорость продвижения поверхности раздела или скорость, с которой уменьшаются размеры зерна.

Растворение магнезитов в сернистой кислоте сопровождается тепловыделением. В связи с этим за ходом превращения следили по изменению температуры в реакционном пространстве. Опыты проводили при температуре $(25 \pm 0,05)^\circ\text{C}$ в установке, представляющей собой упрощенный калориметр с изотермической оболочкой, в качестве которой использовали ультратермостат марки LP201/1. В калориметрический стакан помещали 300 мл сернистой кислоты концентрации 0,15 моль/л

и пробирку с навеской исследуемого вещества. После установления теплового равновесия, о достижении которого судили по равномерному ходу температур (около $5 \cdot 10^{-3}$ град/мин), навеску всыпали в стакан и через каждые 15 с измеряли температуру с помощью термометра Бекмана. Количество сернистой кислоты в 4 раза превышало количество, необходимое для полного растворения навески согласно уравнению (1). В опытах использовали ситовую фракцию порошкообразных магнезитов с размерами зерен 15–25 мкм. Химический состав исследуемых препаратов приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав исследованных образцов каустического магнезия

Препарат	Массовая доля, %				Потери при прокаливании, %
	MgO	CaO	SiO ₂	Σ R ₂ O ₃	
Саткинский 2 класса	89,6	1,4	1,2	2,2	12,46
Саткинский 3 класса	75,0	4,5	4,0	4,1	11,02
Регенерированный из целлюлозных щелоков	77,1	4,6	3,6	1,8	2,01
Корейский	87,3	1,7	4,7	2,4	5,04

Долю прореагировавшего магнезита α определяли как отношение прироста температуры в момент времени t к общему приросту температуры за время опыта. Общее увеличение температуры рассчитывали графическим способом по методике, изложенной в работе [2], на основании калориметрических кривых опыта в координатах температура–время. Полученные значения α использовали для построения графиков, где на оси абсцисс откладывали значения времени, а на оси ординат – экспериментальные значения степени растворения в виде $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$.

Строго линейный характер такой зависимости наблюдали вплоть до степени растворения, равной 90 %, если использовали сернистую кислоту концентрации $\sim 0,16$ моль/л. Согласно теории [1], это означает, что растворение протекает аналогично гомотетичной реакции с участием зерен одинакового размера, т. е. сокращение размера зерен по всем направлениям протекает с одинаковой скоростью. Отсюда следует формальный порядок реакции по твердому веществу, равный $2/3$. Для определения кинетических параметров использовали следующую формулу [1]:

$$(K_1/a_0)t = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}, \quad (2)$$

где a_0 – половина наименьшего из трех начальных размеров

зерна. В формуле (2) константа скорости реакции K_i выражена через линейную скорость продвижения реакционной поверхности раздела. Переход к константе скорости реакции, выраженной в молях вещества в расчете на единицу времени и единицу площади поверхности K_i^* , осуществляли по формуле [1]

$$K_i^* = 3(K_i/a_0)(1/(S \cdot M)),$$

где S – удельная площадь поверхности, м²/г; M – молярная масса, г/моль.

Для установления режима растворения использовали уравнение формальной кинетики Б. В. Ерофеева [3], основанное на вероятностном подходе: $\alpha = 1 - \exp(-kt^n)$, где k и n – постоянные. Значениям постоянной $n > 1$ соответствует кинетический режим растворения, а $n < 1$ – диффузионный. Эту величину находили графическим методом – как тангенс угла наклона прямых в логарифмических координатах: $\ln[-\ln(1 - \alpha)] = f(\ln t)$. Также изучали влияние начального раствора на кинетику растворения (табл. 2, рис. 1, 2). Необходимый рН раствора достигали путем добавления небольших количеств концентрированного раствора NH_3 к сернистой кислоте.

Таблица 2

Влияние рН раствора и вида каустического магнезита на кинетику растворения

Номер образца	Магнезит	Начальный рН растворителя	Константы скорости		n
			K_i/a_0 , с ⁻¹	K_i^* , моль/(с·м ²)	
1	Саткинский 3 класса	1,35	$8,2 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^4$	1,5
2	То же	1,45	$6,8 \cdot 10^3$	$5,0 \cdot 10^4$	1,1
3	Оксид магния „чда”	1,69	$4,3 \cdot 10^3$	$3,2 \cdot 10^4$	1,1
4	Регенерированный из целлюлозных щелоков	1,69	$5,2 \cdot 10^3$	$3,8 \cdot 10^4$	5,4
5	Саткинский 2 класса	1,55	$4,7 \cdot 10^3$	$3,5 \cdot 10^4$	3,0
6	То же	1,80	$3,7 \cdot 10^3$	$2,75 \cdot 10^4$	1,5
7	»	1,95	$3,0 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^4$	1,5
8	»	2,05	$2,4 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^4$	1,0
9	»	2,27	$6,6 \cdot 10^4$	$4,9 \cdot 10^5$	0,3
10	»	2,47	$1,9 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^5$	0,3

Из рис. 1 видно, что полученные зависимости аппроксимируются двумя пересекающимися прямыми. Степень растворения магнезита до точки перелома закономерно уменьшается с уменьшением рН растворителя. Это связано, как было установлено при использовании уравнения Б. В. Ерофеева, с изменением режима растворения. Выше точки перелома процесс

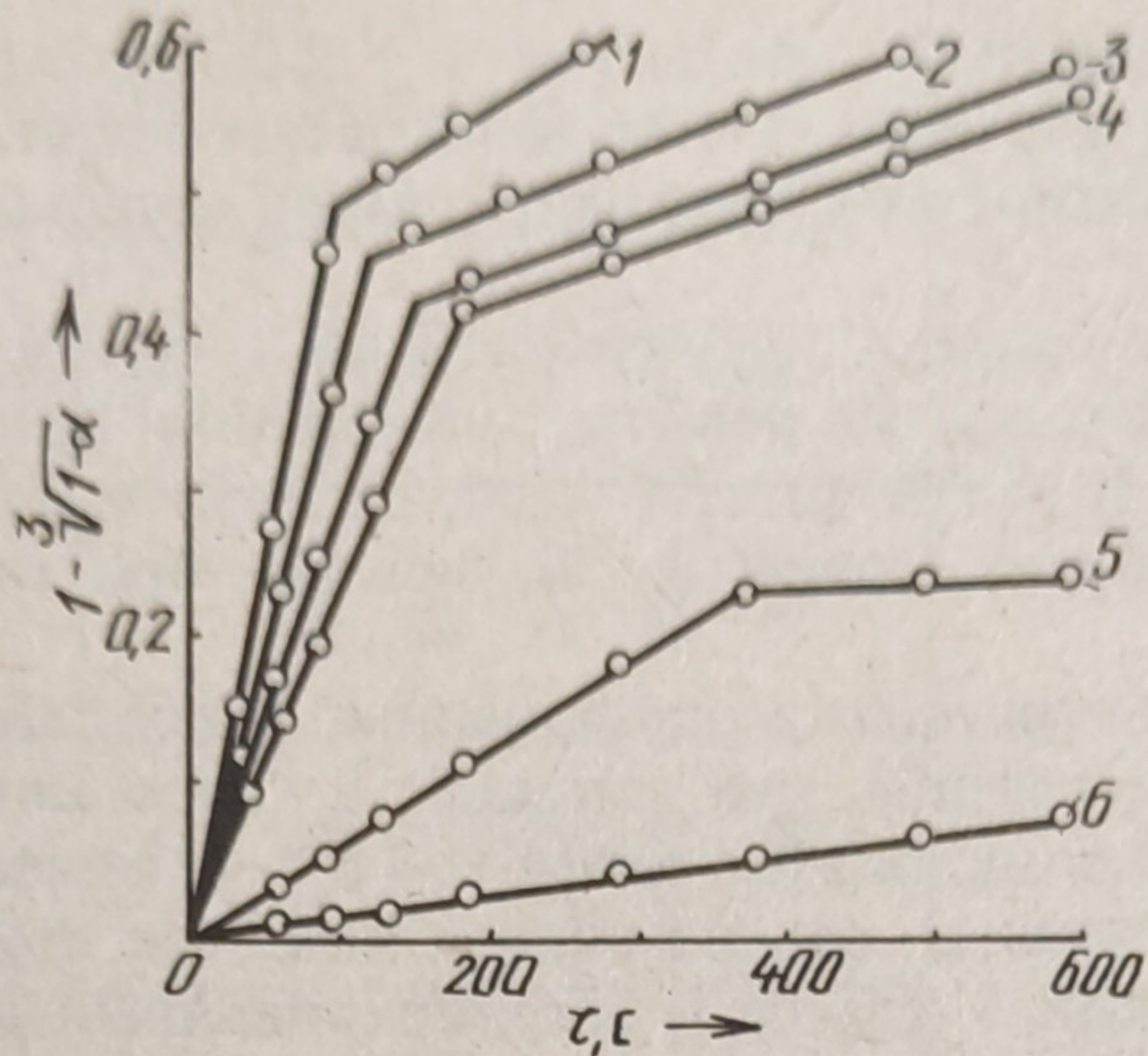


Рис. 1. Зависимость скорости взаимодействия магнезитов от продолжительности реакции.
 Номер кривой соответствует номеру образца в табл. 2.

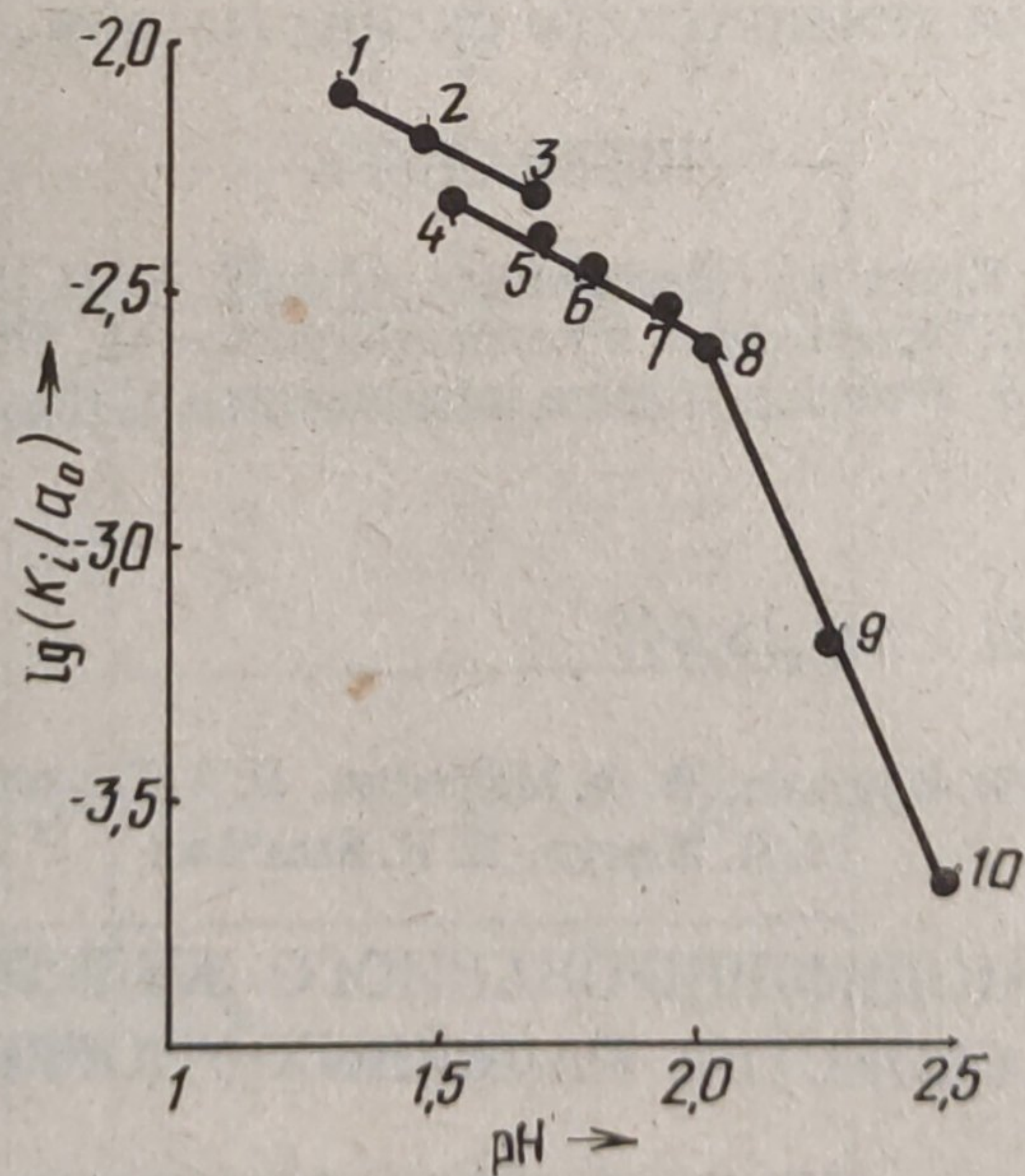


Рис. 2. Влияние pH раствора сернистой кислоты на активность магнезитов.
 Номер точки соответствует номеру образца в табл. 2.

характеризуется значениями $n < 1$, т. е. осуществляется в диффузионной области. Поскольку образцы 9, 10 для начальных pH, равных 2,27 и 2,47 соответственно, характеризуются уже

одним кинетическим параметром — $n \approx 0,3$, можно предположить, что для образцов 1–4 процесс растворения выше точки перелома лимитируется диффузией ионов водорода к границе раздела фаз.

Как видно из рис. 2, зависимость $\lg(K_i/a_0)$ от рН — линейная при одном и том же режиме растворения. При диффузионном режиме рН растворителя гораздо сильнее влияет на скорость растворения (точки 8–10), нежели при кинетическом (точки 1–8).

По своей активности исследованные препараты можно разделить на две группы, что вытекает из параллельности прямых, на которых находятся точки 1–3 и 4–8. Более активными являются магнезиты, содержащие в качестве примеси $\sim 4,5\%$ СаО: Саткинский 3 класса и регенерированный из целлюлозных щелоков. Саткинский магнезит 2 класса, содержащий $1,5\%$ СаО, имеет такую же активность, как и чистый оксид магния. Другие примеси (см. табл. 1) на кинетике растворения, вероятно, не сказываются столь заметным образом. В определенной мере на активность магнезитов по отношению к сернистой кислоте, по-видимому, влияют и условия получения образцов, в первую очередь интенсивность термической обработки в процессе получения технического оксида магния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. — М., 1971. — 554 с.
2. Попов М. М. Термометрия и калориметрия. — М., 1954. — 942 с.
3. Ерофеев Б. В. Успехи в области топокинетики // Изв. АН БССР. — 1950. — № 4. — С. 137–153.