

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 544.461+544.431.12/13

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ЩЕЛОЧНОЙ ОБРАБОТКИ
ОТХОДОВ БОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2021 г. П. С. Гордиенко^а, С. Б. Ярусова^{а,б,*}, И. Ю. Буравлев^а, И. Г. Жевтун^а

^а Российская академия наук, Институт химии Дальневосточного отделения, Владивосток, Россия

^б Владивостокский государственный университет экономики и сервиса, Владивосток, Россия

*e-mail: yarusova_10@mail.ru

Поступила в редакцию 04.02.2020 г.

После доработки 23.06.2020 г.

Принята к публикации 26.06.2020 г.

Исучена кинетика топохимических реакций формирования гидросиликата кальция в многокомпонентной водной системе, состоящей из отходов производства борной кислоты, имеющих в своем составе диоксид кремния и сульфат кальция в равных мольных долях, гидроксида щелочного металла, взятого в стехиометрическом соотношении к мольному содержанию сульфата кальция и оксида кремния для получения гидросиликата кальция, и объема воды, взятого из расчета получения раствора сульфата щелочного металла с концентрацией ниже его насыщенного раствора. Получены данные по кинетике формирования гидросиликатов кальция при различных режимах обработки (нормальные условия с постоянным перемешиванием; ультразвуковое воздействие при температуре 20°C; микроволновое воздействие с постоянным перемешиванием при температуре 95°C; автоклавная обработка при температуре 220°C). Установлено, что наибольшая скорость прохождения реакции характерна для микроволновой обработки, а наибольшая доля прореагировавшего гидроксида щелочного металла получена при автоклавной обработке.

Ключевые слова: кинетика, топохимическая реакция, отходы производства борной кислоты, щелочная обработка, гидроксид калия, ультразвуковое воздействие, микроволновое воздействие, автоклавная обработка

DOI: 10.31857/S004445372101009X

При исследовании кинетики химических реакций в гетерогенных системах одним из основных параметров, характеризующих процесс, являются характерные кинетические постоянные, определяемые из эмпирических уравнений, которыми описывают экспериментальные данные. Временные параметры различных химических процессов важны для отработки оптимальных параметров промышленных технологий.

Для анализа временных зависимостей изменений концентраций исходных компонентов, входящих в исследуемую систему, или продуктов реакции, исследователи используют различные уравнения формальной кинетики. В уравнениях формальной кинетики зачастую используют временную зависимость α , соответствующую, например, доле прореагировавшего вещества (в уравнениях Б.В. Ерофеева и Колмогорова-Ерофеева). А в уравнении кинетики Н.С. Акулова α соответствует относительной величине, названной автором степенью превращения вещества. Аналитическая зависимость доли прореагировавшего компонента в системе от времени или доли

полученного конечного вещества по отношению к их максимальным значениям при времени прохождения реакции $t \rightarrow \infty$. Названные авторы получали уравнение кинетики, рассматривая вероятностный механизм взаимодействия молекул, участвующих в реакции, и не рассматривали конкретный механизм исследуемых процессов.

В работе [1] показано, что сорбцию ионов сорбентом следует рассматривать как топохимическую реакцию между водным раствором сорбата, с концентрацией C_c и твердым сорбентом с относительным содержанием активных центров в сорбенте, готовых вступить в реакцию обмена, равным $C_{тв} = (1 - A_i/A_m)$, где A_i и A_m — соответственно текущее и максимально возможное значение сорбционной емкости сорбента, которые непосредственно связаны с концентрацией активных центров, участвующих в реакциях обмена. При изменении к подобным химическим процессам закон действующих масс (это рассматривается в учебниках физической химии) и приравнивая в равновесных условиях скорость сорбции и десорбции, были получены аналитические выражения

для изотерм сорбции (подобные уравнения были получены И. Ленгмюром в 1918 г.), но если учесть временной фактор, что было и предпринято в работе [1], и с учетом зависимости относительной величины A_t/A_m от концентрации сорбата в растворе, было получено равенство

$$C_c t \left(1 - \frac{A_t}{A_m}\right) k_1 = \frac{A_t}{A_m} C_c k_2 \quad (1)$$

(при сорбции α_t и α_m соответствуют значениям A_t и A_m), из которого следует, что зависимость относительной величины α_t от времени равна:

$$\alpha_t = \alpha_m K t \left[\frac{1}{(1 + K t)} \right], \quad (2)$$

где K – константа (время⁻¹), α_t – степень прохождения реакции в момент времени t , α_m – максимальная величина степени прохождения реакции, t – время реакции.

Из уравнения (2) следует, что константа K может быть определена как из экспериментальных зависимостей значений α_t от t расчетным путем, согласно уравнению

$$K = \Sigma \left[\frac{\alpha_t}{t} \left(\frac{1}{\alpha_m - \alpha_t} \right) / N \right], \quad (3)$$

где N – число значений α_t при соответствующих временах реакции, так и графически при представлении экспериментальных данных по кинетике в виде линейной зависимости $1/\alpha_t$ от $1/t$:

$$\frac{1}{\alpha_t} = \frac{1}{\alpha_m} + \frac{1}{K t \alpha_m}, \quad (4)$$

где $1/\alpha_m$ – значение ординаты при $t \rightarrow \infty$; K – определяется из угла наклона прямой или из уравнения, получаемого при обработке экспериментальных результатов по методу наименьших квадратов:

$$y = a + b x, \quad (5)$$

где $a = 1/\alpha_m$, $b = (1/\alpha_m)(1/K)$ и $K = a/b$.

Предложенное уравнение кинетики топохимических реакций 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]. В данной работе предложенное уравнение было применено для анализа кинетики топохимической реакции формирования гидросиликатов кальция из отходов производства борной кислоты (борогипса) в щелочной среде при различных режимах: механическое перемешивание при нормальных условиях; ультразвуковая, микроволновая, автоклавная обработка. Известно, что силикаты кальция широко применя-

ются при производстве строительных материалов, бумаги, красок, пластмасс, композиционных полимерных и металлокерамических материалов, сорбентов для очистки вод [5–9]. Для получения данных соединений многотоннажные отходы производства борной кислоты представляют определенный практический интерес, поскольку содержат в своем составе как кальциевую, так и кремниевую составляющие в оптимальном соотношении, при этом не требуется сырье из дополнительных источников для дошихтовки исходной смеси [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика отходов производства борной кислоты (борогипса)

Борогипс представляет собой твердый отход, образующийся вследствие разложения даптолитового концентрата серной кислотой, основными компонентами которого являются дигидрат сульфата кальция и аморфный кремнезем. Характеризуется следующим содержанием основных компонентов, мас. %: SiO_2 – 26–28, CaO – 26–28, SO_4^{2-} – 38–40, Fe_2O_3 – 1.8–2, Al_2O_3 – 0.6–0.8, B_2O_3 – 0.7–1.2, MnO – 0.2, MgO – 0.1–0.2.

Щелочная обработка борогипса с получением гидросиликатов кальция

Исходные компоненты (борогипс и гидроксид калия (или гидроксид натрия) смешивали в течение различных временных интервалов в стехиометрическом соотношении в предположении 100% взаимодействия сульфата кальция с раствором гидроксида калия с получением гидратированного силиката кальция и сульфата калия [3, 10, 11]. Объем воды добавляли из расчета получения ненасыщенного раствора сульфата калия при 100% прохождении реакции взаимодействия борогипса с гидроксидом калия, (согласно стехиометрическим коэффициентам в уравнении (1)).

Температура обработки отходов, °С: перемешивание и ультразвуковая обработка – 20 и 95 соответственно; микроволновая обработка – 95, автоклавная – 220. В зависимости от режима обработки синтез проводили при перемешивании реагирующей смеси на лабораторном встряхивателе, в ультразвуковой установке, в аппарате для микроволновой обработки либо в автоклаве. После окончания заданного интервала времени полученную смесь извлекали из реакционной емкости. Осадок отделяли от раствора фильтрованием через бумажный фильтр “синяя лента”, промывали дистиллированной водой, нагретой до 60–70°C, и сушили при 85°C в течение 3–5 ч. Степень прохождения реакции контролировали по остаточной концентрации гидроксида калия в раство-

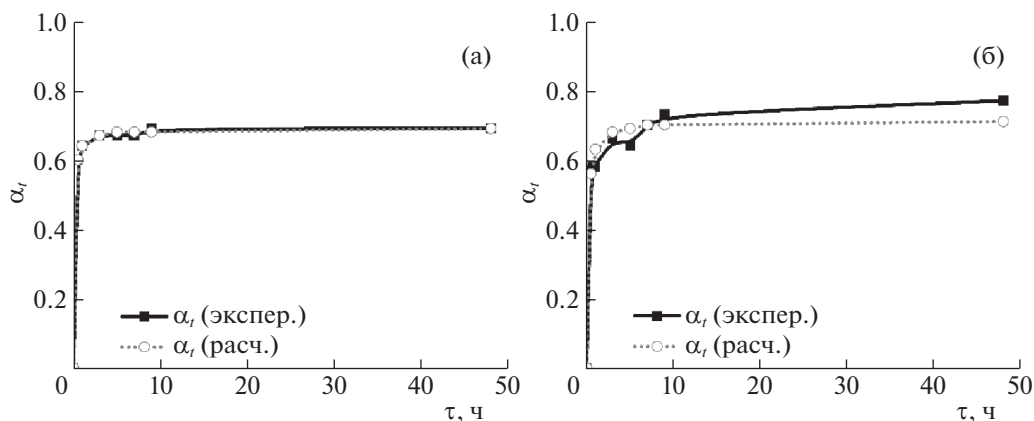


Рис. 1. Зависимости степени прохождения реакции от времени при 20°C: а – нормальные условия, б – ультразвуковая обработка реагирующей смеси.

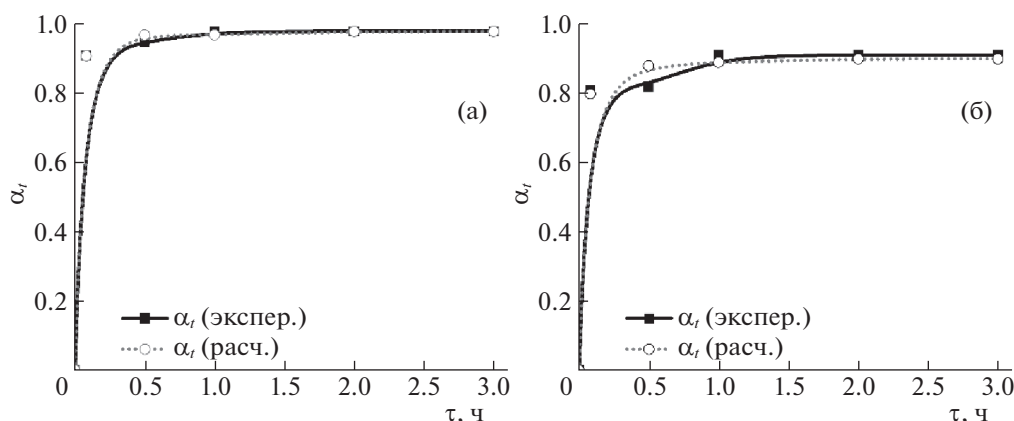
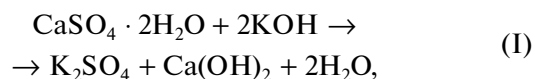


Рис. 2. Зависимости степени прохождения реакции от времени при 95°C: а –микроволновая обработка, б – обычное перемешивание реагирующей смеси.

ре. Концентрацию гидроксида калия определяли методом кислотно-основного титрования, используя в качестве титранта 0.1 н. раствор HCl, приготовленный из фиксанала.

В исследуемой многокомпонентной системе “борогипс–щелочь–вода” (CaSO₄–SiO₂–KOH–H₂O) возможны следующие реакции:



или

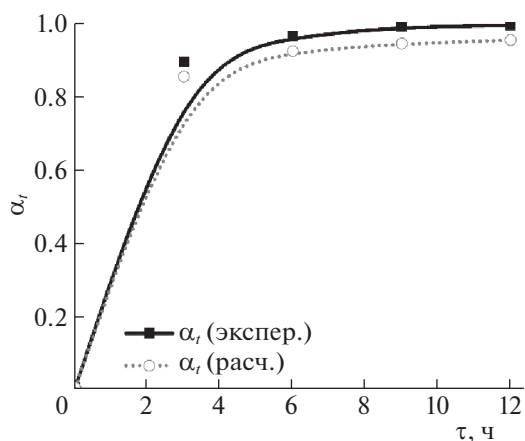


Рис. 3. Зависимости степени прохождения реакции от времени при автоклавной обработке (температура 220°C).

Согласно расчетам, значения свободной энергии Гиббса $\Delta G_{x,p}^\circ$ равны –118, –35.4, –123, –38.4 кДж соответственно, для реакций I–IV. Суммарное значение свободной энергии (по абсолютной величине) для реакций I и II ниже, чем для реакций III и IV, т.е. более термодинамически вероятными реакциями являются реакции III и IV.

Таблица 1. Расчетные и экспериментальные значения степени прохождения реакции α_t формирования гидросиликатов кальция из борогипса в щелочной среде (гидроксид калия) при обычных условиях (20°C), разница Δ в % экспериментальных и расчетных значений α_t (t – время)

t , ч	α_t , exper.	α_t , расч.	Δ , %
0.5	0.6	0.60	0.0
1	0.64	0.64	0.0
3	0.67	0.67	0.0
5	0.67	0.68	1.5
7	0.67	0.68	1.5
9	0.69	0.68	1.5
48	0.69	0.69	0.0

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По полученным значениям α_m и константе k строили теоретические, или расчетные, кривые временных зависимостей исследуемого топохимического процесса по (2), рассчитывали разницу Δ в % между расчетными значениями α_t и экспериментально полученными при заданном времени.

На рис. 1–3 приведены рассчитанные по предложенному уравнению кинетики (2) и экспериментально полученные зависимости степени прохождения реакции формирования гидросиликатов кальция из борогипса в щелочной среде (гидроксид калия) от времени.

Как видно из представленных расчетных и экспериментальных зависимостей, максимальная разница в величинах степени прохождения реакции составляет не более нескольких процентов (табл. 1), причем это относится только к некоторым точкам, что следует отнести к некоррект-

ному измерению при проведении эксперимента. Большинство сравниваемых величин отличаются на десятые доли процента, что является подтверждением пригодности уравнения (2) для описания кинетики подобных процессов.

В табл. 2 приведены параметры, полученные графически при представлении экспериментальных данных по кинетике в виде зависимости обратной величины степени прохождения реакции образования гидросиликата кальция от обратной величины времени процесса (уравнение 4, рис. 4).

Как видно из представленных в табл. 2 данных, предложенное уравнение подходит для описания кинетики исследуемых процессов, о чем свидетельствуют соответствующие коэффициенты корреляции.

Таким образом, проведен анализ кинетики топохимической реакции формирования гидросиликатов кальция из отходов производства борной кислоты (борогипса) в водной щелочной среде при различных режимах обработки. Определены временные константы формирования гидросиликата кальция K ч⁻¹, обратные величины которых соответствуют времени достижения 1/2 значения максимальной величины доли формирования гидросиликата кальция, определяемой по остаточной величине гидроксида калия в системе. Установлено что в исследуемой системе “борогипс–щелочь–вода” (CaSO₄–SiO₂–KOH–H₂O) в режиме обработки с постоянным перемешиванием компонентов при нормальных условиях $1/K = 0.073$ ч, с ультразвуковым воздействием $1/K = 0.135$ ч, с микроволновым воздействием $1/K = 0.007$ ч, при постоянном перемешивании при температуре 95°C $1/K = 0.01$ ч, для автоклавной обработки при 220°C $1/K = 0.476$ ч. Наибольшая скорость формирования гидросиликата кальция

Таблица 2. Параметры уравнения кинетики реакции образования гидросиликата кальция из отходов борного производства при различных режимах синтеза

№ п/п	Режим обработки	Параметры уравнения		
		α_{\max}	K , ч ⁻¹	R^2
1	Перемешивание при нормальных условиях, 20°C, KOH (NaOH)	0.69 (0.64)	13.7 (62.0)	0.9695 (0.8356)
2	Ультразвуковая обработка, 20°C, KOH (NaOH)	0.71 (0.69)	7.4 (19.4)	0.6911 (0.6441)
3	Микроволновая обработка, 95°C	0.97	153.8	0.9315
4	Перемешивание при нормальных условиях, 95°C	0.89	98.2	0.7535
5	Автоклавная обработка, 220°C	0.99	2,1	0.9939

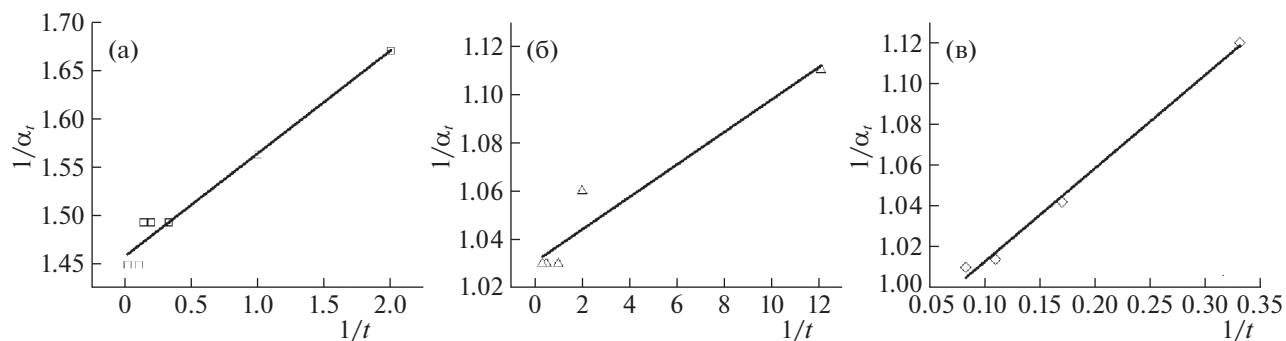


Рис. 4. Зависимости обратной величины степени прохождения реакции α_t от $1/t$: а – перемешивание при нормальных условиях, 20°C (KOH); б – микроволновая обработка, 95°C; в – автоклавная обработка, 220°C.

характерна для микроволнового режима обработки, а наиболее полный процесс формирования, с использованием 99% гидроксида калия характерен для автоклавной обработки.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 0265-2019-0002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б. и др. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 11. С. 1724. <https://doi.org/10.1134/S0044453719110128>
2. Ярусова С.Б., Макаренко Н.В., Гордиенко П.С. и др. // Там же. 2018. Т. 92. № 3. С. 451. <https://doi.org/10.7868/S0044453718030354>
3. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Супонина А.П. и др. // Хим. технол. 2014. Т. 15. № 10. С. 577.
4. Алошманов Р.М. // Сорбц. хром. проц. 2010. Т. 10. Вып. 3. С. 427.
5. Bouatrous M., Bouzerara F., Bhakta A.K. et al. // Ceramics International. 2020. V. 46. Part B. P. 12618. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.026>
6. Ma J., Qin G., Zhang Y. et al. // J. Clean. Prod. 2018. V. 182. P. 776–782. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.115>
7. Chan J.X., Wong J.F., Hassan A. et al. // Polym. Compos. 2020. V. 41. P. 395–429. <https://doi.org/10.1002/pc.25403>
8. Kalla P., Rana A., Chad Y.B. et al. // J. Clean. Prod. 2015. V. 87. P. 726–734. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.10.038>
9. Гладун В.Д., Акатьева Л.В., Холькин А.И. Синтетические силикаты кальция. М.: ИРИСБУК, 2011. 232 с.
10. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Козин А.В. и др. Способ комплексной переработки борогипса: Пат. 2601608 РФ // Б.И. 2016. № 31.
11. Гордиенко П.С., Баграмян В.В., Ярусова С.Б. и др. // Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85. Вып. 10. С. 1582.